

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ДВУХ 2-ТИБАРБИТУРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БАРИЯН.Н. Головнев¹, М.С. Молокеев²¹Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 13 июня 2013 г.

С доработки — 4 февраля 2014 г.

Определены кристаллические структуры $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-HTBA})_2]_n$ (**I**) и $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2 \times (\mu_4\text{-HTBA})(\text{HTBA})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**II**), H_2TBA — 2-тиобарбитуровая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Кристаллографические данные **I**: $a = 6,8730(1)$, $b = 16,6640(2)$, $c = 11,8504(2)$ Å, $V = 1357,24(4)$ Å³, пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$; **II**: $a = 9,134(1)$, $b = 9,853(1)$, $c = 10,020(1)$ Å, $\alpha = 103,674(2)$, $\beta = 99,491(2)$, $\gamma = 101,683(2)^\circ$, $V = 836,3(2)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$. В **I** ион Ba^{2+} координирует 6 ионов $\mu_3\text{-HTBA}^-$ и две терминальные молекулы воды с образованием искаженной квадратной антипризмы. Антипризмы соединяются друг с другом ребрами из атомов S в бесконечные цепи. В **II** ион Ba^{2+} координирует 4 молекулы воды и 5 ионов HTBA^- , образуя трехшапочную тригональную призму. Две призмы BaO_8S имеют 4 общие вершины из атомов O от двух $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$ и двух $\mu_4\text{-HTBA}^-$, они объединены с другими парами в слое. Структуры стабилизированы межмолекулярными водородными связями и π — π -взаимодействием ионов HTBA^- .

Ключевые слова: кристаллическая структура, тиобарбитурат бария, водородные связи, π — π -взаимодействие.

Биологическая роль бария изучена недостаточно. Его растворимые в воде соединения высокотоксичны. Ионы Ba^{2+} нарушают физиологические процессы, включающие селективное связывание K^+ , что частично объясняется близостью их радиусов [1]. Изучение комплексов бария с биолигандами является важным шагом в установлении его поведения в живых системах. Примером такого лиганда является тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, H_2TBA), многие производные которой находят широкое применение в качестве лекарственных препаратов [2].

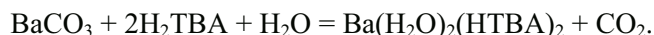
Успехи в дизайне и конструировании координационных полимеров ионов переходных металлов с полифункциональными органическими лигандами привели к новому классу перспективных функциональных материалов. Строение координационных полимеров ионов s -элементов пока мало изучено [3, 4], хотя лекарственные средства, красители и пигменты часто содержат эти ионы. Тиобарбитуровая кислота имеет несколько расходящихся центров связывания ионов металлов (два атома O, два N и один S), что подходит для образования координационных полимеров, например, с пористой структурой [5].

В настоящей работе, с целью систематического изучения структурных особенностей тиобарбитуратных комплексов металлов, синтезированы полимерные комплексы $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2 \times (\text{HTBA})_2]_n$ (**I**) и $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HTBA})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**II**), методом РСА решены их структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали BaCO_3 (ХЧ) и H_2TBA (ХЧ).

К смеси 0,137 г (0,694 ммоль) BaCO_3 и 0,200 г (1,39 ммоль) H_2TBA добавляли 3 мл воды и выдерживали смесь при 50—60 °С на водяной бане в течение 3—4 ч до завершения реакции:



Образовавшийся бледно-розовый порошок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Комплекс **II** получали в виде бледно-розовых кристаллов при медленном испарении фильтрата, полученного в синтезе **I**, при комнатной температуре.

РСА. Порошковая рентгенограмма **I** снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Для большей информативности рефлексов в высокоугловой области экспериментальная рентгенограмма порошка **I** (рис. 1) снята по методике VCT/VSS [6] и разбита на 4 части: 4—38,9° (экспозиция в точке 4 с, шаг 0,016°); 38,6—59,5° (экспозиция в точке 12 с, шаг 0,024°); 59,5—95,8° (экспозиция в точке 20 с, шаг 0,032°); 95,8—140° (экспозиция в точке 40 с, шаг 0,040°). Разбиение эксперимента на части проведено в программе XRD Wizard [7]. Положение пиков определяли в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемой Bruker.

Параметры ячейки и пространственную группу определяли с использованием программы DASH 3.3 [8]. Поиск параметров дал ромбическую ячейку, $a = 6,8704$, $b = 16,6532$, $c = 11,8507$ Å ($M(16) = 31,0$; $F(16) = 57,8$). При этом замечены 3 непроиндексированных рефлекса малой интенсивности. При помощи DASH 3.3 получен список наиболее вероятных символов погасания в порядке убывания вероятности: Pn_a (log-probability score 28,98); $Pnna$ (24,49); $Pn_$ (16,80); $Pnn_$ (14,91). Из этого анализа следует, что наиболее вероятная пространственная группа $Pnna$. Именно в этой пространственной группе было решено искать структуру.

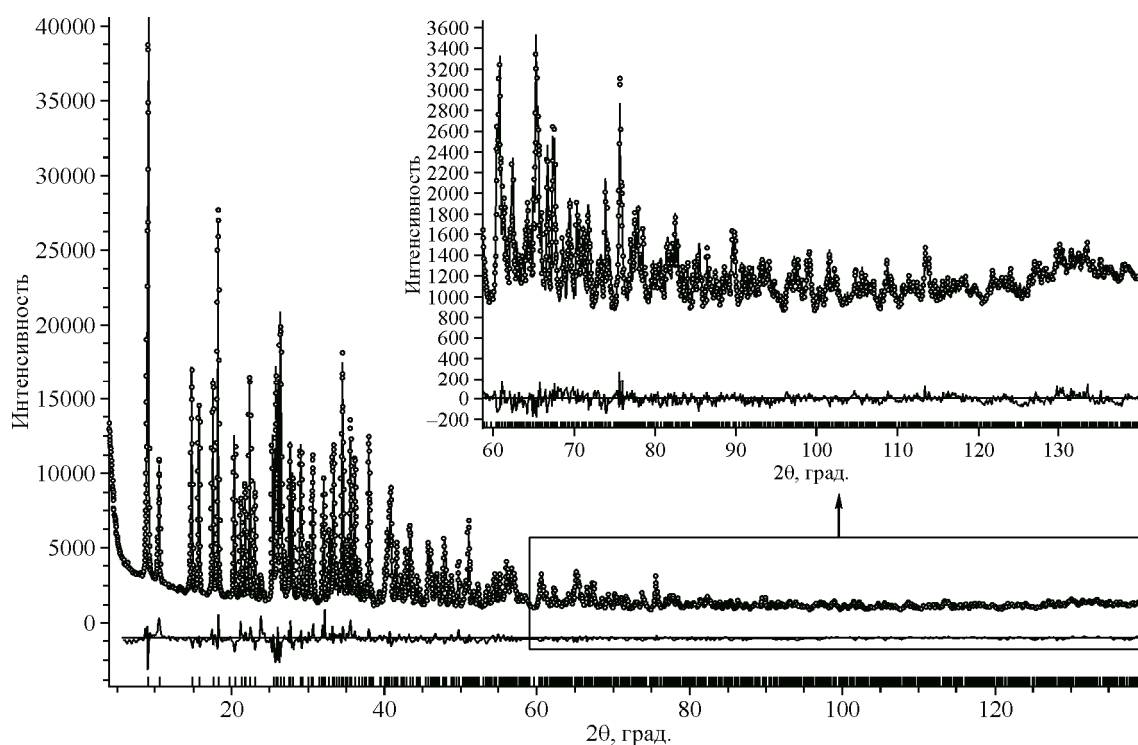


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла **I**

Основные кристаллографические характеристики I и II и параметры эксперимента

	I	II
Соединение		
M_r	459,65	513,71
Пространственная группа, Z	$Pnma$, 4	$P\bar{1}$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	6,8730(1), 16,6640(2), 11,8504(2)	9,134(1), 9,853(1), 10,020(1)
α, β, γ , град.	90, 90, 90	103,674(2), 99,491(2), 101,683(2)
$V, \text{Å}^3$	1357,24(4)	836,3(2)
d_x , г/см ³	2,229	2,040
μ , мм ⁻¹	25,98	2,675
Число измер. / независ. рефлекс- сов, N_1	1347	8191 / 4325
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, N_2	—	3255
Учет поглощения	—	Мультисканирование
R_{int}	—	0,0432
$2\theta_{\text{max}}$, град.	140	59,76
h, k, l	—	-12 → 12, -13 → 13, -13 → 14
R [по N_1 рефлексам]	0,0310	0,0727
R [по N_2 рефлексам]	—	0,0453
$wR(F^2)$ [по N_1 рефлексам]	0,0477	0,0943
$wR(F^2)$ [по N_2 рефлексам]	—	0,0799
S	—	0,999
Весовая схема	—	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0358P)^2 + 0,0P]$, где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	—	<0,001
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	—	0,758 / -1,220

Структура решена методом ее моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2 [9]. Объем ячейки соответствовал 10—12 неводородным атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы ион $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$ (НТВА⁻), ион Ba^{2+} и 2 атома О молекул воды в независимой части ячейки. При этом атомы кислорода имели динамическую заселенность позиции [9, 10], которая позволяла считать несколько атомов, попавших в одну малую область, за один атом. Метод имитации отжига дал модель структуры, в которой в независимой части ячейки находился один Ba^{2+} в частной позиции $4c$, один ион НТВА⁻ с атомами в общей позиции $8d$ и две молекулы воды в частных позициях $4c$. Используя эту модель, было проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Никаких ограничений на длины связей или нахождение атомов в одной плоскости не вводили, кроме координат атомов Н иона НТВА⁻, которые были идеализированы. Тепловой параметр Ba^{2+} уточняли в анизотропном приближении, а все другие неводородные атомы имели изотропный тепловой параметр. После уточнения все они имели нормальные значения. Уточнение шло стабильно и дало низкие R -факторы недостоверности. Остались лишь неопределенными координаты атомов водорода у двух молекул воды. Поскольку структура успешно решена в пространственной группе $Pnma$, было решено не тестировать другие группы. Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Ba}$, $M_r = 459,65$, $a = 6,8730(1)$, $b = 16,6640(2)$, $c = 11,8504(2)$ Å, $V = 1357,24(4)$ Å³, пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$, $d_x = 2,229$ г/см³, $\mu = 25,984$ мм⁻¹, 2θ -интервал 4—140°, число рефлексов 1348, число уточняемых параметров 81, $R_B = 3,096$ %, $R_{wp} = 4,769$ %, $R_{\text{exp}} = 1,229$ %, $R_p = 4,440$ %, $\text{GOOF}(\chi) = 3,881$.

Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла **II** размерами 0,2×0,2×0,1 мм измерены при 300 К с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS), MoK_α -излучение, $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 3076 отражениям. Ячейка соответствовала триклинной сингонии. Поиск модели проводили с помощью программы SHELXS [11] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. В независимой части ячейки находились: один ион Ba^{2+} , 2 иона HTBA^- и 5 H_2O . Полученная структура уточнена МНК с помощью программы SHELXL97 [11]. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли в анизотропном приближении. Координаты атомов Н иона HTBA^- были идеализированы. После уточнения на разностном синтезе электронной плотности обнаружены максимумы, соответствующие всем атомам Н для всех пяти молекул воды. Конечная модель уточнена с введением ограничений на длины связей между атомами Н и О молекул воды. Коэффициент экстинкции не уточняли из-за его малого значения. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в табл. 1.

Структуры **I** и **II** депонированы в Кембриджском банке структурных данных и имеют номера 913630 и 942944 соответственно. Данные можно получить через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длины связей С—О, С—N, С—С и валентные углы в **I** и **II** совпадают с найденными для других соединений H_2TVA , например в [12—14]. Независимая часть ячейки **I** содержит катион Ba^{2+} , анион HTBA^- и две молекулы воды.

Ион Ba^{2+} окружают 4 атома S и 4 атома О ($d(\text{Ba—S})$ изменяются в диапазоне 3,270(3)—3,422(4) Å , а $d(\text{Ba—O})$ — 2,716(11)—2,795(12) Å). Каждый ион Ba^{2+} координирует 6 ионов μ_3 - HTBA^- -O,S,S (4 связаны через S и 2 через O) и две терминальные молекулы воды с образованием искаженной квадратной антипризмы (рис. 2). Квадратные антипризмы соединяются ребрами посредством мостиковых атомов S от двух лигандов в бесконечные цепи вдоль оси *a*. Каждый ион Ba^{2+} связан μ_3 - HTBA^- с двумя другими Ba^{2+} из соседних цепей, тем самым соединяет их (рис. 3). Строение комплекса соответствует названию *катена*-бис(μ_3 -2-тиобарбитурато-O,S,S)-диаквабарий и формуле $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-HTBA-O,S,S})_2]_n$.

Независимая часть ячейки **II** содержит катион Ba^{2+} , 2 аниона HTBA^- , 3 координированные и 2 кристаллизационные молекулы воды (рис. 4). Ион Ba^{2+} окружают 8 атомов О (диапазон длин связей 2,794(5)—3,000(4) Å) и атом S ($d = 3,265(1) \text{ \AA}$). Он координирует 4 молекулы воды и 5 ионов HTBA^- , образуя трехшапочную тригональную призму (рис. 5). Четыре 2-тиобарбитурат-иона являются μ_4 -O,O',S мостиковыми (A), а пятый — терминальным O-координированным лигандом (B). Две из координированных молекул воды являются μ_2 -мостиковыми, две другие — терминальными. Два полиэдра BaO_8S имеют 4 общие вершины из атомов О от двух μ_2 - H_2O и двух μ_4 - HTBA^- , как следствие наблюдается короткое расстояние $d(\text{Ba—Ba}) = 4,1091(7) \text{ \AA}$. Пара полиэдров связана с каждой из шести таких же пар двумя мостиковыми HTBA^- (см. рис. 5). Таким образом, формируются слои в кристаллогра-

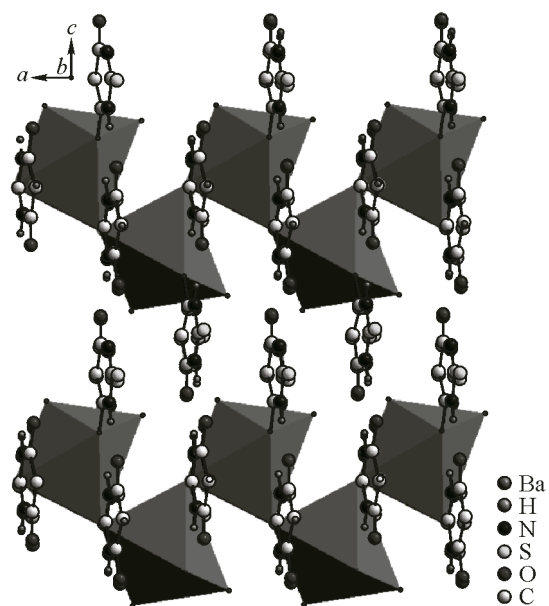


Рис. 2. Образование в **I** цепей из квадратных антипризм BaO_4S_4 вдоль оси *a*

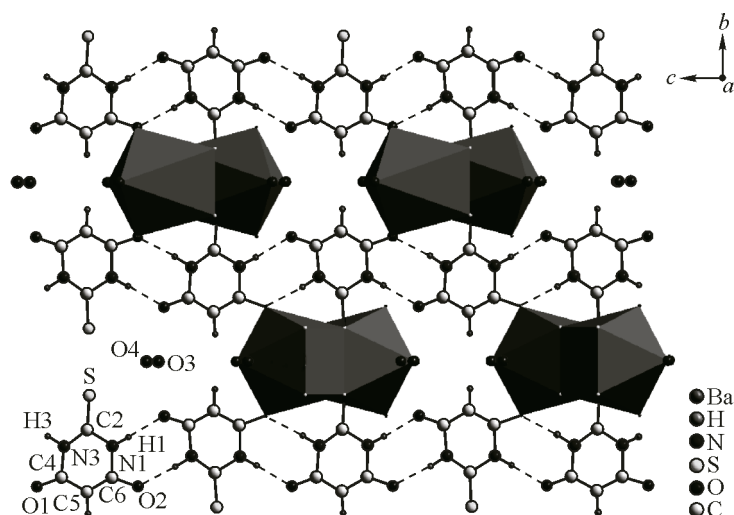


Рис. 3. Связывание цепей из координационных полиэдров мостиковыми 2-тиобарбитуратными лигандами в **I**. Водородные связи обозначены пунктиром. Атомы независимой части ячейки обозначены

фической плоскости *ac*. Структуре **II** соответствует название дигидрат *катена*-(μ_4 -2-тиобарбитурато-*O,O,O',S*)-(2-тиобарбитурато-*O*)-(μ_2 -аква)-диаквабария и формула $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_4\text{-HTBA-O}_2\text{O}_2\text{O}'\text{S})(\text{HTVA-O})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Сравнение структур **I** и **II** показывает, что они являются полимерами, но мостиковые лиганды в них отличаются способами координации μ_3 -HTVA⁻-*O,S,S* и μ_4 -HTVA⁻-*O,O,O',S* соответственно. Кроме того, в **II** дополнительно присутствуют терминальные *O*-координированные лиганды HTVA⁻. Таким образом, из горячих и холодных растворов кристаллизуются полимерные 2-тиобарбитуратные комплексы Ba(II) различного состава и строения.

Межмолекулярные водородные связи (ВС) (табл. 2) и π — π -взаимодействия (табл. 3) играют важную роль в формировании структур **I** и **II**. ВС N—H \cdots O в **I** образуют бесконечные цепи

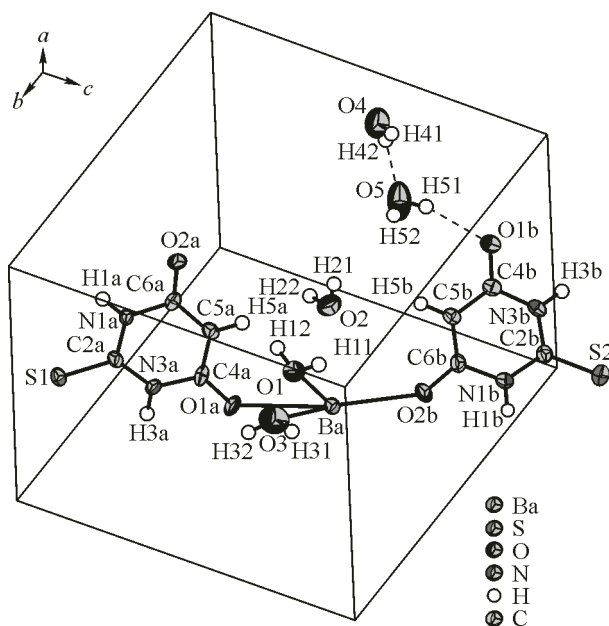


Рис. 4. Независимая часть ячейки **II**. Пунктиром показаны водородные связи

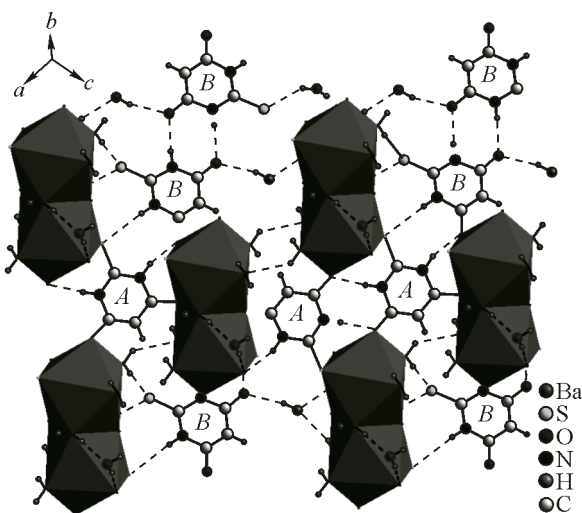


Рис. 5. Водородные связи в структуре **II** (обозначены пунктиром)

Т а б л и ц а 2

Водородные связи D—H...A (Å, град.) в структуре **I** и **II**

D—H...A	D—H	H...A	D...A	∠D—H...A
Структура I				
N1—H1...O1 ¹	0,87	1,93	2,79(1)	176
N3—H3...O2 ²	0,92	1,98	2,901(9)	175
Структура II				
N1a—H1a...O2a ¹	0,86	1,93	2,767(5)	164
N1b—H1b...S1 ²	0,86	2,58	3,419(5)	165
N3a—H3a...O2b ²	0,86	1,93	2,775(6)	166
N3b—H3b...O1b ³	0,86	1,96	2,793(6)	165
O1—H11...O4 ⁴	0,96(5)	1,85(5)	2,778(6)	164(5)
O1—H12...S2 ⁵	0,96(6)	2,45(6)	2,343(5)	152(5)
O2—H21...O3 ⁶	0,96(3)	2,30(4)	3,068(7)	139(5)
O2—H22...S2 ⁵	0,96(2)	2,36(4)	3,304(4)	169(6)
O3—H31...O1b ⁷	0,96(3)	2,13(5)	2,916(6)	135(5)
O3—H32...O5 ⁶	0,96(5)	2,12(5)	3,033(7)	155(5)
O4—H41...O2b ⁸	0,96(4)	1,90(4)	2,843(6)	170(4)
O4—H42...O5	0,96(4)	1,93(3)	2,859(8)	161(7)
O5—H51...O1b	0,96(5)	1,99(5)	2,913(6)	163(7)

Операции симметрии: (**I**)¹ 1/2-x, 1-y, 1/2+z; ² 1/2-x, 1-y, -1/2+z; (**II**)¹ 1-x, 1-y, -z; ² -x, 1-y, 1-z; ³ 1-x, -y, 2-z; ⁴ x-1, y, z; ⁵ x, y, z-1; ⁶ 1-x, 1-y, 1-z; ⁷ x, 1+y, z; ⁸ 1+x, y, z.

из НТВА⁻ вдоль оси *c* (см. рис. 3). Их взаимодействие между собой не установлено. Анализ ВС не полный, так как не удалось локализовать атомы Н у всех молекул воды, возможно, связывание цепей обеспечивается именно этими атомами. ВС N—H...O в **I** и **II** замыкают одинаковые 8-членные циклы (см. рис. 3 и 5), которым соответствует структурный мотив $R_2^2(8)$. В **II** дополнительно циклы такой же размерности формируются при участии в ВС атомов S. ВС образуют трехмерную каркасную структуру при участии всех молекул воды (см. рис. 5). Два атома Н от двух координированных молекул воды и атом S от НТВА⁻ замыкают 6-членный цикл [$R_2^1(6)$].

В соединениях есть π—π-взаимодействие анионов НТВА⁻, его параметры [15] сведены в табл. 2. Упаковка ионов НТВА⁻ в **I** осуществляется по типу "голова—голова", как и в ранее

Т а б л и ц а 3

Параметры π—π-взаимодействия ионов НТВА⁻ в кристаллах **I** и **II**

Кристалл	Cg _i —Cg _j	d(Cg—Cg), Å	α, град.	β, град.	γ, град.	Cg _i -p, Å	Сдвиг, Å
I	Cg ₁ —Cg ₁ '*	3,787(6)	3	28,63	26,34	3,394(5)	1,680(5)
II	Cg ₁ —Cg ₂ '**	4,249(3)	10,0(2)	31,70	41,20	3,615(2)	2,233(2)

Примечание. Cg₁ — плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6. Cg₁' получено из Cg₁ преобразованием [1/2+x, y, 1/2-z]. Cg₁ — плоскость кольца N1a, C2a, N3a, C4a, C5a, C6a. Cg₂' — плоскость кольца N1b, C2b, N3b, C4b, C5b, C6b. Cg₂' получено из Cg₂ преобразованием [x, y, z-1].

изученной структуре КНТВА [13]. В **II** есть только взаимодействие между анионами НТВА⁻ типа *A* и *B*, а упаковка ионов НТВА⁻ осуществляется по типу "голова—хвост" с небольшим поворотом (ранее такое мы наблюдали в LiНТВА) [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Devarajan S., Easwaran K.R.K.* // *J. Biosci.* – 1984. – **6**, N 1. – P. 1 – 16.
2. *Kennedy A.R., Kirkhouse J.B.A., Whyte L.* // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 7. – P. 2965 – 2971.
3. *Wu G., Yin F.-J., Wei H. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – **637**. – P. 596 – 601.
4. *Bondock S., El-Gaber Tarhouni A., Fadda A.A.* // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2007. – **182**. – P. 1915 – 1936.
5. *Hunks W.J., Jennings M.C., Puddephatt R.J.* // *Inorg. Chem.* – 2002. – **41**, N 17. – P. 4590 – 4598.
6. *Madsen I.C., Hill R.J.* // *J. Appl. Cryst.* – 1994. – **27**. – P. 385 – 392.
7. *Diffraction-Plus Basic XRD Wizard. 2002—2007 Bruker AXS GmbH.* – Karlsruhe, Germany.
8. *David W.I.F., Shankland K., Streek J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* – 2006. – **39**. – P. 910 – 915.
9. *Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.* – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
10. *Favre-Nicolin V., Černý R.* // *J. Appl. Cryst.* – 2002. – **35**. – P. 734 – 743.
11. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
12. *Kibicki M., Owczarzak A., Balas V.I., Hadjikakou S.K.* // *J. Coord. Chem.* – 2012. – **65**. – P. 1107 – 1117.
13. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Белаи М.Ю.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, № 3. – С. 512 – 516.
14. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // *Acta Crystallogr.* – 2013. – **C69**. – P. 704.
15. *PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool.* Utrecht University, Utrecht. The Netherlands, 2008.