

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

**КАТЕНА-( $\mu_4$ -1,3-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТО-О,О',S,S)СЕРЕБРА(I)**

© 2015 г. Н. Н. Головнев\*, М. С. Молокеев\*\*,\*\*\*, М. А. Лутошкин\*

\*Сибирский федеральный университет, Красноярск

\*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

\*\*\*Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 27.10.2014 г.

Методом порошковой рентгенографии определена кристаллическая структура комплекса катена-( $\mu_4$ -1,3-диэтил-2-тиобарбитурато-О,О',S,S)серебра(I) [Ag( $\mu_4$ -ДЕТВА-О,О',S,S)] (1), где HДЕТВА – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Кристаллы 1 моноклинные;  $a = 7.8339(2)$ ,  $b = 15.4970(4)$ ,  $c = 8.7502(2)$  Å,  $\beta = 111.916(2)^\circ$ ,  $V = 985.53(5)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Ион Ag<sup>+</sup> координирован двумя атомами О и двумя атомами S, образуя искаженный тетраэдр. Тетраэдры связаны между собой вершинами из атомов S в бесконечные цепочки, объединенные с помощью мостиковых ионов ДЕТВА<sup>-</sup> в трехмерный каркас. В структуре не обнаружены водородные связи, но наблюдается  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие между ионами ДЕТВА<sup>-</sup>.

DOI: 10.7868/S0044457X15050074

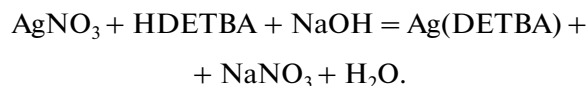
2-тиобарбитуровая кислота и ее производные являются депрессантами и относятся к классу лекарственных средств, называемых тиобарбитуратами [1]. Некоторые из них имеют важное терапевтическое значение, например, тиопентал натрия [2], тиобарбитал (5,5-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота) и тиобутабарбитал (5-(2-бутил)-5-этил-2-тиобарбитуровая кислота) [3]. Тиобарбитураты содержат донорные атомы N, O и S, которые могут образовывать металлоорганические каркасные соединения, в том числе с пористой структурой [4]. Ранее были изучены строение и свойства комплексов 2-тиобарбитуровой кислоты [5–15]. В отличие от 2-тиобарбитуровой кислоты, свойства ее производных практически не исследованы, например, мало информации об их структуре, таутомерии и кислотно-основных равновесиях, а также об образовании комплексов металлов. Так, описаны кристаллические структуры только 5-(изопропилиден)-2-тиобарбитуровой кислоты [16] и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, HДЕТВА) [17, 18]. Известна лишь одна работа, в которой изучены комплексы HДЕТВА с металлами [19]. В ней обнаружено влияние ионного радиуса на конформацию координированного иона ДЕТВА<sup>-</sup>, в частности на взаимное расположение этильных радикалов, которые могут располагаться либо по одну сторону плоскости гетероциклического кольца (*цис*-изомер), либо по разные стороны (*транс*-изомер). Установлено, что комплексы ДЕТВА<sup>-</sup> с ионами Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> [19], а также HДЕТВА [17, 18] являют-

ся *цис*-изомерами, тогда как комплекс с ионом K<sup>+</sup> имеет *транс*-конфигурацию.

В настоящей работе описан синтез, структура и ИК-спектр нового 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратного комплекса серебра(I) [Ag( $\mu_4$ -ДЕТВА)] (1). Серебро и ряд его соединений имеют большое медико-биологическое значение, однако механизм действия ионов серебра в биологических средах до сих пор неясен [20]. Можно ожидать, что комплексы Ag(I) с тиобарбитуровыми кислотами будут обладать специфической биологической активностью. Так, комплекс 2-тиобарбитуровой кислоты с оловом(IV) обладает противораковой активностью [21]. Структура исследуемого комплекса также представляет теоретический интерес, так как ион Ag<sup>+</sup> имеет радиус ~1 Å, почти равный радиусу иона Na<sup>+</sup> (0.99 Å), поэтому, согласно предложенной ранее гипотезе [19], ион ДЕТВА<sup>-</sup> в исследуемом соединении должен находиться в *цис*-конфигурации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** Использовали AgNO<sub>3</sub> (х. ч.), HДЕТВА (Sigma-Aldrich, 99%) и NaOH (х. ч.). Кристаллический комплекс Ag(ДЕТВА) (1) получали при перемешивании эквимольной смеси AgNO<sub>3</sub>, HДЕТВА и NaOH (по 1.39 ммоль) в 5 мл воды в течение 3–4 ч до завершения реакции:



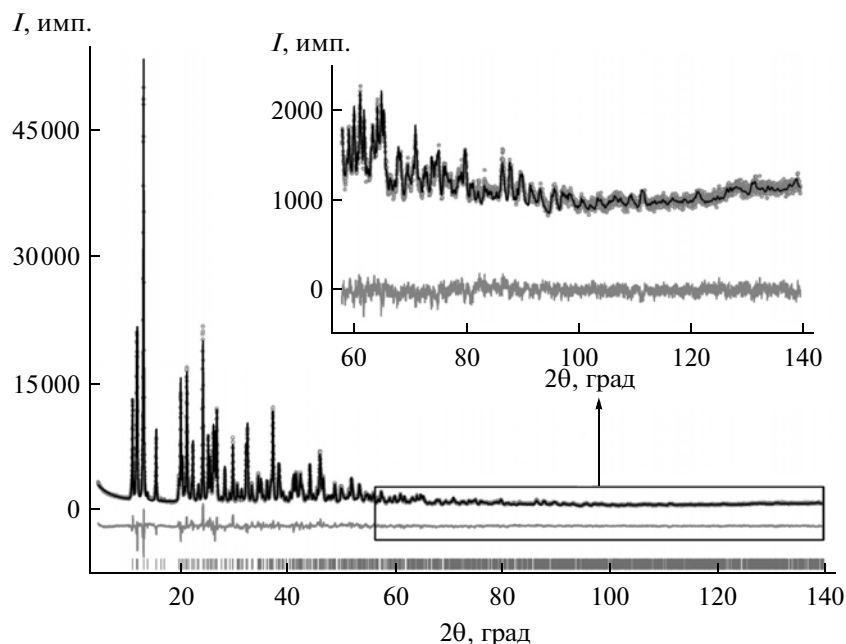


Рис. 1. Разностная рентенограмма соединения 1.

Образовавшийся почти бесцветный мелкокристаллический осадок фильтровали, промывали спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход продукта составил 90–95%. Кристаллы, пригодные для определения структуры монокристалльным РСА, получить не удалось, поэтому для этой цели использовали порошковый РСА.

**РСА.** Порошковая рентгенограмма 1 (рис. 1) отснята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Положение пиков определено при помощи программы EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS (Bruker). Параметры ячейки

и пр. гр. ( $P2_1/c$ ) найдены при помощи программы TOPAS 4.2 [22]. Структура решена методом моделирования в прямом пространстве (TOPAS 4.2). Объем ячейки соответствовал 14 атомам в независимой части ячейки. Таким образом, при поиске структуры были сгенерированы один ион  $\text{DETVA}^-$  ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$ ) и один ион  $\text{Ag}^+$ . Структура 1 успешно установлена и уточнена методом Ритвельда, что подтверждается низкими значениями  $R$ -факторов недостоверности (табл. 1). Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных № 1028301; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента 1

Пр. гр.	$P2_1/c$
$a$ , Å	7.8339(2)
$b$ , Å	15.4970(4)
$c$ , Å	8.7502(2)
$\beta$ , град	111.916(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	985.53(5)
$Z$	4
Интервал $2\theta$ , град	5–140
Число рефлексов	1880
Число параметров уточнения	78
$R_{\text{wp}}$ , %	5.93
$R_p$ , %	4.62
$R_{\text{exp}}$ , %	2.31
$\chi^2$	2.57
$R_B$ , %	3.69

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Независимая часть ячейки соединения 1 содержит один ион  $\text{DETVA}^-$  и один ион  $\text{Ag}^+$  (рис. 2а, 2б). Как мы и предполагали, ион  $\text{DETVA}^-$  имеет *цис*-конфигурацию, что согласуется с предложенной гипотезой о влиянии ионного радиуса на его изомерию. С другой стороны, соединение 1 не изоструктурно  $\text{Li}(\text{DETVA})$  и  $\text{Na}(\text{DETVA})$  [19]; оно имеет совершенно другие параметры ячейки и отличается способами координации лиганда  $\text{DETVA}^-$ .

Длины связей в 1 ( $\text{Ag}-\text{O}$  2.461(8) и 2.551(8) Å,  $\text{Ag}-\text{S}$  2.558(6) и 2.540(6) Å) обычные для комплексов  $\text{Ag}(\text{I})$  [23]. Значения углов  $\text{SAgS}$  (127.3(2)°),  $\text{OAgO}$  (109.4(1)°) и  $\text{OAgS}$  (102.5(3)°–110.3(3)°) указывают на искажение тетраэдра. Связь  $\text{C}(2)-\text{S}$  (1.702(19) Å) длиннее, чем полученная методами РСА (1.658(2) Å) [17] и дифракции нейтронов (1.681(9) Å) [18] для  $\text{HDETVA}$ . Это подтверждает участие атома серы в

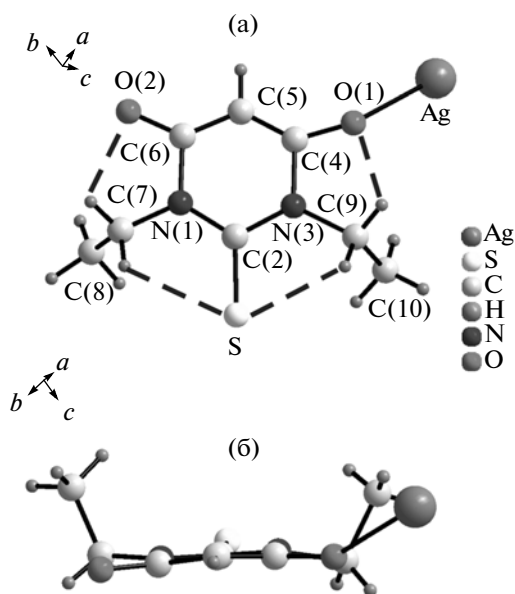


Рис. 2. Независимая часть ячейки **1**: обозначения атомов (а), вид вдоль связи C(2)–S (б). Водородные связи показаны пунктирными линиями.

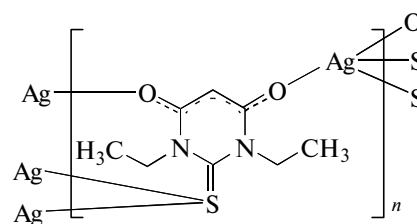


Рис. 3. Химические связи в структуре [Ag( $\mu_4$ -DETVA-O,O',S,S)].

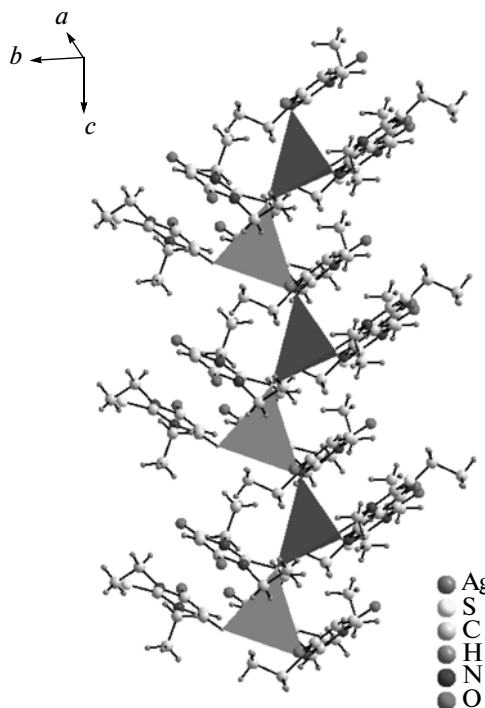


Рис. 4. Цепочки тетраэдров  $\text{AgO}_2\text{S}_2$  вдоль оси  $c$  в структуре **1**.

координации  $\text{DETVA}^-$ . По литературным данным, кристалл HDETVA существует в форме тионмонокарбонильного таутомера, в котором длины связей C(4)–O(1) (1.265(3) Å [17], 1.261(5) Å [18]) и C(6)–O(2) (1.312(3) Å [17], 1.309(3) Å [18]) существенно различаются. В **1** длины этих связей в пределах ошибок близки: C(4)–O(1) 1.29(2) Å и C(6)–O(2) 1.25(2) Å. Другие геометрические характеристики координированного иона  $\text{DETVA}^-$  близки к найденным для кристаллической HDETVA [17, 18].

В полимерном комплексе лиганд  $\text{DETVA}^-$  является  $\mu_4$ -O,O',S,S-координированным и связан с четырьмя атомами серебра: каждый из двух атомов O связан с одним атомом Ag, атом S связан с двумя атомами Ag (рис. 3).

Тетраэдрическое окружение иона  $\text{Ag}^+$  создается двумя атомами O и двумя атомами S. В комплексах Li(DETVA) и Na(DETVA) [19] ионы металлов непосредственно взаимодействуют с тремя атомами O и одним атомом S, т.е. они имеют другое координационное окружение, чем Ag(I) в **1**. Тетраэдры  $\text{AgO}_2\text{S}_2$  в **1** связаны между собой вершинами –

атомами S – в бесконечные цепочки вдоль оси  $c$  (рис. 4). Последние соединены друг с другом мостиковыми ионами  $\text{DETVA}^-$ , формируя трехмерный каркас (рис. 5).

В каркасе можно выделить 12- и 14-членные циклы, обозначенные нами  $\gamma(12)$  и  $\gamma(14)$ . Образование подобных циклов ранее наблюдалось в 2-тио-

Таблица 2. Геометрические параметры  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия в структуре **1**

$\text{Cg}_i$ – $\text{Cg}_j^*$	$\text{Cg}$ – $\text{Cg}$ , Å	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\text{Cg}_{i-p}$ , Å	Сдвиг, Å
		град				
$\text{Cg}_1$ – $\text{Cg}_1'$	3.749(13)	0	23.59	23.59	3.435(9)	1.501

\*  $\text{Cg}_1$  – плоскость кольца N(1)–C(2)–N(3)–C(4)–C(5)–C(6).  $\text{Cg}_1'$  получено из  $\text{Cg}_1$  преобразованием  $-x, 1-y, 1-z$ .

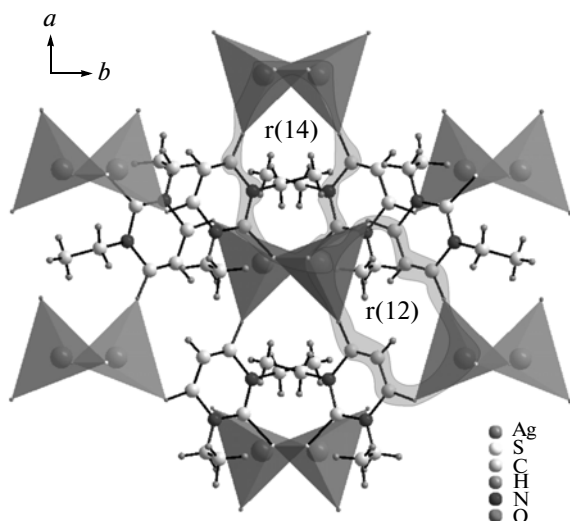


Рис. 5. Обзор структуры **1** вдоль оси *c*. Дополнительно выделены циклические фрагменты.

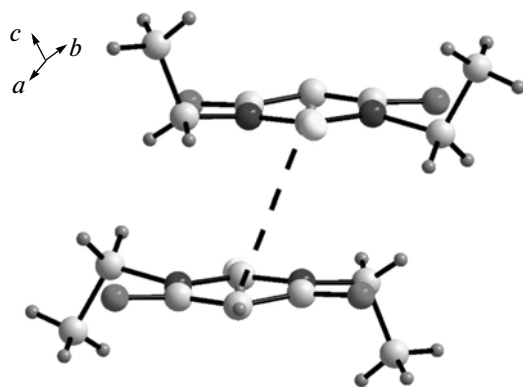


Рис. 6.  $\pi$ - $\pi$ -Взаимодействие между ионами DETVA<sup>-</sup>.

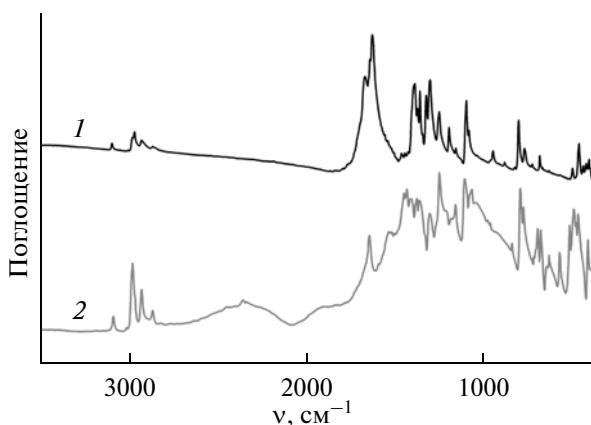


Рис. 7. ИК-спектры AgDETVA (1) и HDETVA (2).

барбитуратах Ca(II) и Sr(II) [6]. Как и в комплексах  $M(\text{DETVA})$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [19], межмолекулярные водородные связи (BC) в структуре **1** не обнаружены, но образуются слабые внутримолекулярные BC  $\text{C}(9)\text{--H}(9\text{B})\cdots\text{O}1$  и  $\text{C}(7)\text{--H}(7\text{B})\cdots\text{O}2$  с межатомными расстояниями  $\text{C}\cdots\text{O}$  2.62(2) Å, а также  $\text{C}(9)\text{--H}(9\text{A})\cdots\text{S}$  и  $\text{C}(7)\text{--H}(7\text{A})\cdots\text{S}$  с межатомными расстояниями  $\text{C}\cdots\text{S}$  3.02(2) и 3.05(2) Å соответственно. Значения углов  $\text{D--H}\cdots\text{A}$  находятся в интервале  $97(1)^\circ\text{--}110(1)^\circ$ . В отличие от  $M(\text{DETVA})$  в **1** имеется  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие (табл. 2, рис. 6) с упаковкой ионов DETVA<sup>-</sup> по типу “голова–хвост”.

ИК-спектры поглощения HDETVA и **1** в KBr, полученные на ИК-спектрометре Nicolet 6700, приведены на рис. 7.

В литературе отсутствует полное отнесение полос в ИК-спектре кристаллической HDETVA [17]. Вместо полосы при  $1646\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре HDETVA, отнесенной к  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [17], в ИК-спектре **1** появляются две новые полосы: очень интенсивная при  $1630\text{ см}^{-1}$  и интенсивная при  $1671\text{ см}^{-1}$ . Это различие спектров указывает на координацию в **1** лиганда DETVA через атом кислорода. Сильную полосу в ИК-спектре HDETVA при  $1160\text{ см}^{-1}$ , по аналогии с 2-тиобарбитуровой кислотой [24, 25], можно отнести к колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . В ИК-спектре **1** интенсивность этой полосы значительно уменьшается и, кроме того, рядом появляется дополнительная полоса при  $1197\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, результаты ИК-спектроскопии **1** согласуются с координацией лиганда DETVA<sup>-</sup> через атомы O и S.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левина Р.Я., Величко Ф.К. // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 8. С. 929.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей. М.: РИА “Новая волна”: Издатель Умеренков, 2008. 1206 с.
3. Bamanie F.H., Shehata A.S., Moustafa M.A., Mashaly M.M. // J. Am. Sci. 2012. V. 8. № 1. P. 481.
4. Hunks W.J., Jennings M.C., Puddephatt R.J. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 17. P. 4590.
5. Golovnev N.N., Molokeyev M.S. // Acta Crystallogr. 2013. V. 69C. № 7. P. 704.
6. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. № 23. P. 4119.
7. Golovnev N.N., Molokeyev M.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 648.
8. Golovnev N.N., Molokeyev M.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1193.
9. Golovnev N.N., Molokeyev M.S. // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 5. P. 968.
10. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Belash M.Y. // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 3. P. 566.
11. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. 2014. V. 70. P. 71.

12. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 72.
13. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 1. P. 125.
14. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 9. P. 943.
15. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 912.
16. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Tarasova L.S. et al.* // J. Mol. Struct. 2014. V. 1068. P. 216.
17. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Crystallogr. 1976. V. 32B. P. 481.
18. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Crystallogr. 1977. V. 33B. P. 3847.
19. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 493.
20. *Eckhardt S., Brunetto P.S., Gagnon J. et al.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 4708.
21. *Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2008. Art. ID 654137, 5 pp. doi:10.1155/2008/654137.
22. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
23. Cambridge Structural Database. Ver. 5.34. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2012.
24. *Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. C. № 8. P. 3369.
25. *Bakalska R.I., Delchev V.B.* // Acta Chim. Slov. 2012. V. 59. P. 75.