

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 1,3-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТА СВИНЦА(II)

© 2015 г. Н. Н. Головнев^{1,*}, М. С. Молокеев^{2,3}, И. И. Головнева⁴

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

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

³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск

⁴Красноярский государственный аграрный университет

*E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 31.10.2014 г.

Синтезирован комплекс $[Pb_2(DETBA)_4]_n$ (I), где HDETBA – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота ($C_8H_{12}N_2O_2S$) и методом РСА определена его структура (CIF file CCDC № 1031501). Кристаллы I тригональные: $a = 12.9503(3)$, $c = 32.077(1)$ Å, $V = 4658.9(3)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 9$. К одному из независимых ионов $Pb(1)^{2+}$ координированы шесть ионов $DETBA^-$ через атомы кислорода с образованием октаэдра, другой ион $Pb(2)^{2+}$ связан также с шестью ионами $DETBA^-$, но через три атома кислорода и три атома серы с образованием тригональной призмы. Полиэдры $Pb(1)O_6$ и $Pb(2)O_6$ связаны мостиковыми $DETBA^-$ в бесконечные слои. Между лигандами нет межмолекулярных водородных связей и π – π -взаимодействий.

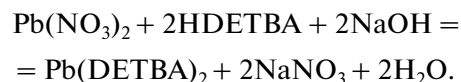
DOI: 10.7868/S0132344X15050011

Ряд производных 2-тиобарбитуровой кислоты (тиобарбитураты [1]) 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]. Они содержат донорные атомы N, O и S, расположение которых благоприятно для образования функциональных металлоорганических каркасных соединений [4]. Ранее мы получили и структурно охарактеризовали комплексы металлов с 2-тиобарбитуровой кислотой (H_2TBA) [5–15] и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой (HDETBA) [16]. Введение в H_2TBA алкильных заместителей изменило строение координационного полиэдра и супрамолекулярную организацию образующихся соединений. Кроме того, оказалось, что в MDETBA (M = Li, Na) [16] этильные радикалы в ионе $DETBA^-$ располагаются по одну сторону плоскости гетероциклического кольца (*цис*-изомер), а в KDETBA – по разные стороны (*транс*-изомер). Предполагается, что тип конформационного изомера $DETBA^-$ в комплексах щелочных металлов зависит от ионного радиуса металла. В настоящей работе описан синтез, структура и ИК-спектр нового 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратного комплекса свинца(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $Pb(NO_3)_2$ (х.ч.), HDETBA (Sigma-Aldrich, 99%) и NaOH (х.ч.).

Синтез $[Pb(DETBA)_2]_n$. Кристаллический комплекс $Pb(DETBA)_2$ (I) получали при перемешивании смеси $Pb(NO_3)_2$ (0.70 ммоль), HDETBA (1.40 ммоль) и NaOH (1.40 ммоль) в 5 мл воды в течение 3–4 ч и последующем ее выдерживании при комнатной температуре в течение суток до завершения реакции:



Образовавшийся белый кристаллический осадок фильтровали, промывали спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход продукта 92–95%.

РСА. Исследован бесцветный кристалл I размером $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ мм при 293 К. Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS, MoK_{α} -излучение). Экспериментальные поправки на поглощение введены по программе SADABS [17] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена по комплексу программ SHELXTL [18]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода,

Таблица 1. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто формула	$C_{16}H_{22}N_4O_4PbS_2$
M	605.68
Пр. гр.; Z	$R\bar{3}$; 9
a , Å	12.9503(3)
c , Å	32.077(1)
V , Å ³	4658.9(3)
ρ (выч.), г/см ³	1.943
μ , мм ⁻¹	8.378
Всего отражений	13104
$2\theta_{\max}$, град	25.676
Независимых отражений (R_{int}), N_1	1979 (0.0421)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$, N_2	1610
Диапазон индексов h, k, l	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 12, -38 \leq l \leq 39$
Весовая схема по F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.014P)^2 + 7.151P]$, $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	125
R (по N_1)	0.0369
R (по N_2)	0.0226
$wR(F^2)$ (по N_1)	0.0415
$wR(F^2)$ (по N_2)	0.0381
GOOF	1.009
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0.001
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	0.362/-0.450

которые затем были идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме. В табл. 1 приведены параметры эксперимента и результаты уточнения структуры.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1031501; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В независимой части ячейки I содержатся два иона Pb^{2+} (в частных позициях $3b$ и $6c$) и один ион $DETVA^-$ с атомами в общей позиции $18f$ (рис. 1). Две независимые позиции ионов Pb^{2+} имеют раз-

ную симметрию положения и разное координационное окружение. Так, ион $Pb(1)$ (на инверсионной оси $\bar{3}$) координирован шестью ионами $DETVA^-$ через атомы $O(1)$ по вершинам октаэдра. Ион $Pb(2)$ (на оси 3) координирован шестью ионами $DETVA^-$ через три атома $O(2)$ и три атома S , формируя тригональную призму. Схема химических связей в соединении I представлена на рис. 2. Длины связей $Pb-O$ (2.388(4)–2.490(3) Å) и $Pb-S$ (3.129(2) Å) типичны для комплексов $Pb(II)$ [19]. В ионе $DETVA^-$ расстояния $C(4)-O(1)$ (1.265(3) Å) и $C(6)-O(2)$ (1.312(3) Å) в одной известной полиморфной тионмонокарбонильной модификации $HDETVA$ различны [20], но в I, напротив, близки (соответственно 1.248(7) и 1.265(6) Å). Такая же, как в I, делокализация электронной плотности в

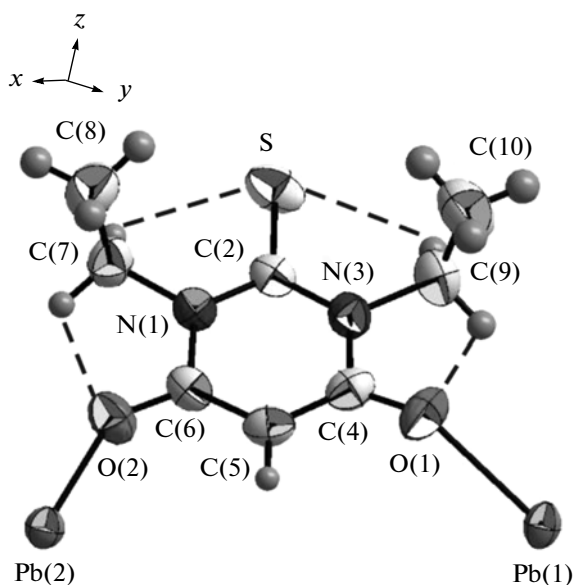


Рис. 1. Независимая часть ячейки $\text{Pb}(\text{DETVA})_2$.

атомных группировках $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ лиганда DETVA^- наблюдалась в комплексах MDETVA ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [16]. Расстояние $\text{C}(2)-\text{S}$ в I (1.684(3) Å) немного длиннее, чем в HDETVA (1.658(2) Å) [20], что согласуется с участием в координации с атомом $\text{Pb}(2)$ атомов серы. В соединении I, как и в MDETVA ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$) [16], связи $\text{N}(3)-\text{C}(4)$ и $\text{N}(1)-\text{C}(6)$ в ионе DETVA^- длиннее, чем в HDET -

ВА [20, 21], что также может быть связано с координацией иона DETVA^- к ионам металлов. Как и в случае тетраэдрических комплексов LiDETVA и NaDETVA , ион DETVA^- в I находится в виде *цис*-изомера. Как уже отмечалось, в KDETVA лиганд представлен *транс*-изомером. Сравнение радиусов ионов Pb^{2+} (1.33 Å) и K^+ (1.52 Å) для КЧ 6 [22] согласуется с предложенной ранее гипотезой об определяющем влиянии размера катиона на конформацию координированного иона DETVA^- .

Полиэдры $\text{Pb}(1)\text{O}_6$ и $\text{Pb}(2)\text{O}_6$ связаны мостиковыми лигандами HTVA^- с образованием бесконечных слоев в плоскости, перпендикулярной направлению z (рис. 3). В слое можно выделить два 12-членных цикла $r(12)$, в одном из которых содержится по одному атому $\text{Pb}(1)$ и $\text{Pb}(2)$, в другом – два атома $\text{Pb}(2)$. Строение комплекса I соответствует формуле $[\text{Pb}_2(\mu_3\text{-DETVA}-\text{O},\text{O}',\text{S})_4]_n$ и названию *катена*-тетраakis(μ_3 -1,3-диэтил-2-тиобарбитурато- $\text{O},\text{O}',\text{S}$)-дисвинец(II).

Анализ структуры при помощи программы PLATON [23] показал наличие четырех слабых внутримолекулярных водородных связей [24] $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ (табл. 2), а также отсутствие π - π -взаимодействия между ионами DETVA^- (минимальное расстояние между центрами колец равно 4.941(2) Å).

ИК-спектры поглощения HDETVA и I в KBr получены с использованием ИК-спектрометра Nicolet 6700. Вместо полосы при 1646 cm^{-1} в ИК-спектре HDETVA (рис. 4), отнесенной к $\nu(\text{C}=\text{O})$ [20],

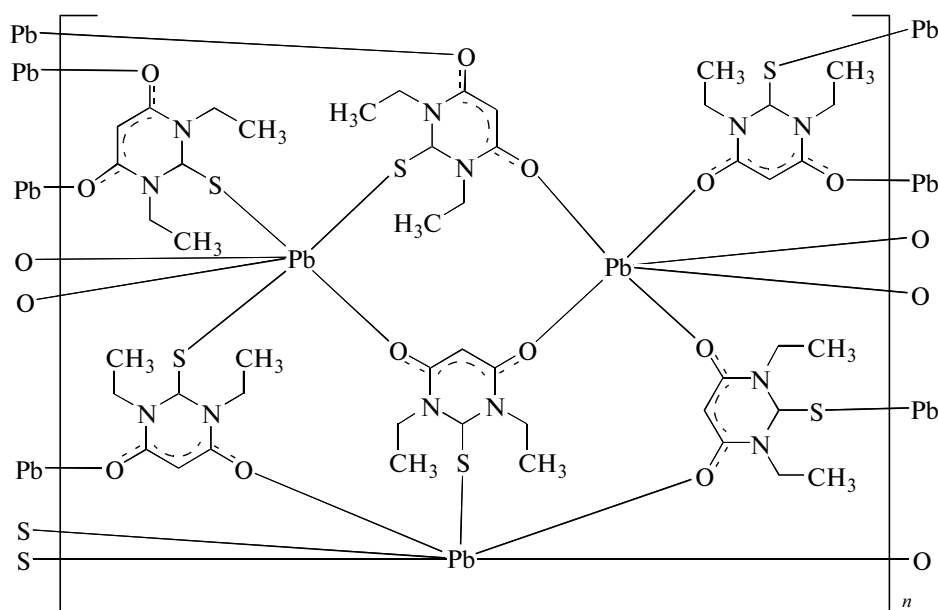


Рис. 2. Строение комплекса $[\text{Pb}_2(\mu_3\text{-DETVA}-\text{O},\text{O}',\text{S})_4]_n$.

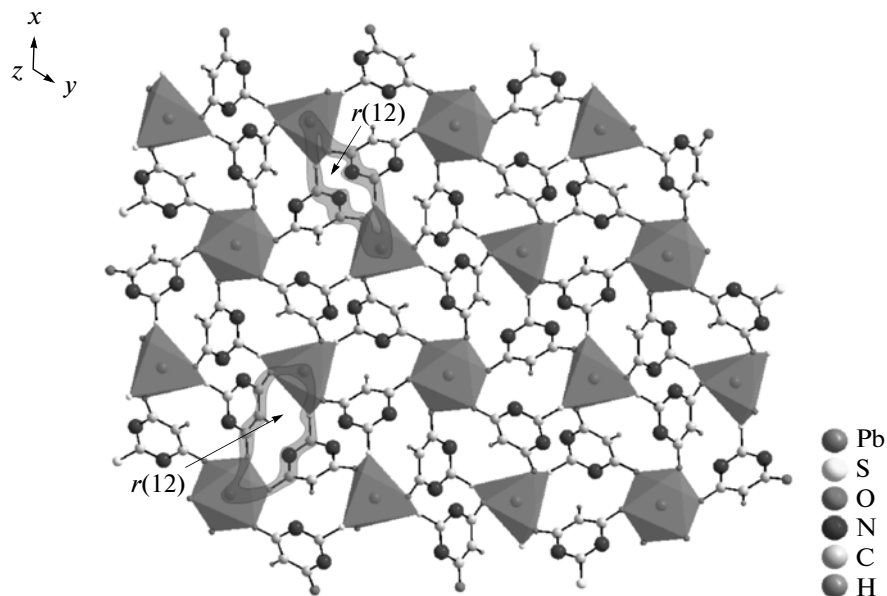


Рис. 3. Строение слоя, перпендикулярного направлению z . Циклические фрагменты структуры выделены кольцами. Все группы C_2H_5 не приведены для наглядности рисунка.

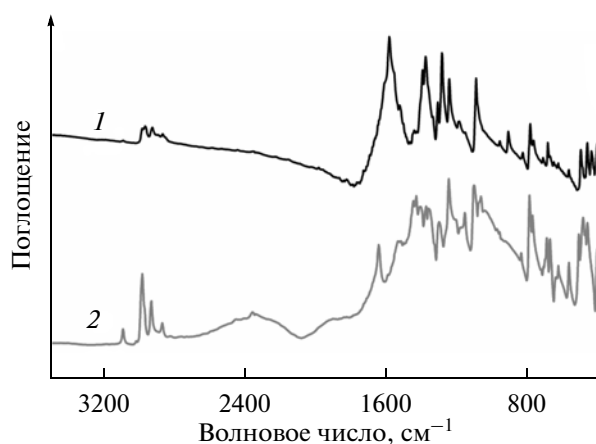


Рис. 4. ИК-спектры $Pb(DETVA)_2$ (1) и HDETVA (2).

в ИК-спектре 1 есть очень интенсивная полоса при 1587 см^{-1} . Наблюдаемое различие этих частот указывает на координацию лиганда через атом

кислорода. Отнесение других полос в ИК-спектре кристаллической HDETVA отсутствует [20]. Сильную полосу в ИК-спектре HDETVA при

Таблица 2. Геометрические параметры внутримолекулярных водородных связей в 1

Контакт	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
C(7)–H(71)···O(2)	0.97	2.24	2.657(6)	104
C(9)–H(91)···O(1)	0.97	2.35	2.669(5)	98
C(7)–H(72)···S	0.97	2.56	2.978(6)	106
C(9)–H(92)···S	0.97	2.57	2.998(5)	107

1160 см⁻¹ по аналогии с 2-тиобарбитуровой кислотой [25] можно отнести к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$. В ИК-спектре I эта полоса практически исчезает и, кроме того, рядом появляется новая полоса при 1192 см⁻¹. Эти результаты согласуются с координацией лиганда DETVA⁻ через атомы O и S.

Работа проведена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение НИР Сибирскому федеральному университету в 2015 г.

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. Vatani F.H., Shehata A.S., Moustafa M.A., Mashaly M.M. // J. Am. Sci. 2012. V. 8. № 1. P. 481.
4. Hunks W.J., Michael M.C., Puddephatt R.J. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 17. P. 4590.
5. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 69. № 7. P. 704.
6. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. № 23. P. 4119.
7. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 648.
8. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1193.
9. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 5. P. 968.
10. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Belash M.Y. // J. Struct. Chem. 2013. V. 54. № 3. P. 566.
11. Golovnev N.N., Molokeev 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., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. 2015. V. 85. P. 493.
17. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
19. Cambridge Structural Database. Version 5.34. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2012.
20. Bideau J.P., Huong P.V., Toure S. // Acta Crystallogr. B. 1976. V. 32. P. 481.
21. Bideau J.P., Huong P.V., Toure S. // Acta Crystallogr. B. 1977. V. 33. P. 3847.
22. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 535 с.
23. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (The Netherlands): Utrecht Univ., 2008.
24. Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 895 с.
25. Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 8. P. 3369.