

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73

СТРУКТУРА ИОННЫХ СОКРИСТАЛЛОВ
2-ТИБАРБИТУРАТ ПИПЕРИДИНИЯ—2-ТИБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТАН.Н. Головнёв¹, М.С. Молокеев^{2,3}, И.В. Стерхова⁴, И.И. Головнёва⁵¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия⁴Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия⁵Красноярский государственный аграрный университет, Россия

Статья поступила 29 января 2016 г.

С доработки — 5 марта 2016 г.

Определена структура ионных сокристаллов 2-тиобарбитурата пиперидиния с 2-тиобарбитуровой кислотой $\text{PipH}^+(\text{HTBA}^-)\text{H}_2\text{TBA}$ (**I**) (H_2TBA — 2-тиобарбитуровая кислота, Pip — пиперидин). Независимая часть ячейки **I** содержит молекулу H_2TBA в виде тионмонокарбонильного таутомера, ион HTBA^- и ион пиперидиния PipH^+ . Структура стабилизирована межмолекулярными водородными связями (ВС) $\text{O}=\text{N}\cdots\text{O}$, $\text{N}=\text{H}\cdots\text{S}$ и $\text{N}=\text{H}\cdots\text{O}$, образующими трехмерный каркас. Результаты РСА и ИК спектроскопии указывают на образование сильной ВС $\text{O}=\text{N}\cdots\text{O}$. Проведен топологический анализ сети ВС в **I**.

DOI: 10.15372/JSC20160628

Ключевые слова: структура, ионные сокристаллы, 2-тиобарбитуровая кислота, пиперидин, водородные связи, ИК спектроскопия.

Барбитуровая кислота (H_2BA), тиобарбитуровая кислота (H_2TBA) и их производные являются важными активными фармацевтическими ингредиентами [1]. Низкие растворимости, скорости растворения, термическая устойчивость ограничивают их применение. Для улучшения этих характеристик перспективно использование так называемых ионных сокристаллов (ionic co-crystals, ICCs [2]) или солевых сокристаллов (salt co-crystals [3]), состоящих из ионных и молекулярных компонентов. Уже синтезированы сокристаллы $\text{M}^{x+}(\text{HBA}^-)_x\text{H}_2\text{BA}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) с повышенной термической устойчивостью по сравнению с H_2BA [3] и $\text{Rb}^+(\text{HBA}^-)\text{H}_2\text{BA}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [4]. Представляет практический интерес получение и исследование строения ICCs на основе барбитуровых кислот, образуемых нейтральными молекулами и их органическими солями. С научной точки зрения полезна информация о молекулярной ассоциации, распознавании и упаковке в этих ICCs. В качестве объекта исследования нами выбрано соединение, состоящее из нейтральной H_2TBA и ее соли с катионом пиперидиния ($\text{PipH}^+\text{HTBA}^-$). В некоторых органических соединениях, содержащих PipH^+ , установлены короткие расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ при образовании водородных связей (ВС) [5]. Заслуживает внимания выяснение распространенности такого явления.

Экспериментальная часть. Синтез $\text{PipH}^+(\text{HTBA}^-)\text{H}_2\text{TBA}$ (**I**). К смеси 0,2 г H_2TBA (ХЧ) в 2 мл воды добавляли 2—3 мл водного раствора пиперидина (Pip , ХЧ) до pH 4—5. Образовавшийся бесцветный кристаллический осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Выход по H_2TBA составлял 60—70%. Бесцветные монокристаллы соединения **I** получали при

медленном испарении фильтрата в течение 2—3 недель, их отфильтровывали и сушили между листами фильтровальной бумаги.

РСА. Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла размерами 0,5×0,35×0,28 мм измерены при 296 К с помощью монокристалльного дифрактометра D8 Venture (оборудование Байкальского аналитического ЦКП СО РАН), MoK_α -излучение, $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$. Ячейка соответствовала триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1 была определена из анализа статистики интенсивностей всех отражений. Поиск модели проводили с помощью программы SHELXS [6] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли в анизотропном приближении. Координаты всех атомов водорода, кроме входящего в группу ОН, были идеализированы и уточняли совместно с тяжелыми атомами в модели "наездника". Атом водорода из группы ОН был обнаружен на разностном синтезе электронной плотности и его координаты уточняли без всяких ограничений. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента: $M_r = 373,45$, $a = 8,0849(7)$, $b = 9,5632(9)$, $c = 11,279(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,951(3)$, $\beta = 105,343(3)$, $\gamma = 96,266(3)^\circ$, $V = 834,1(1) \text{ \AA}^3$, пр. гр. *P*-1, $Z = 2$, $D_x = 1,487 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,348 \text{ мм}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 60,16^\circ$, число измеренных рефлексов 63965, число независимых рефлексов 4904, $R_B = 3,27 \%$, $wR(F^2) = 7,96 \%$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0,428/-0,523 \text{ е/}\text{\AA}^3$.

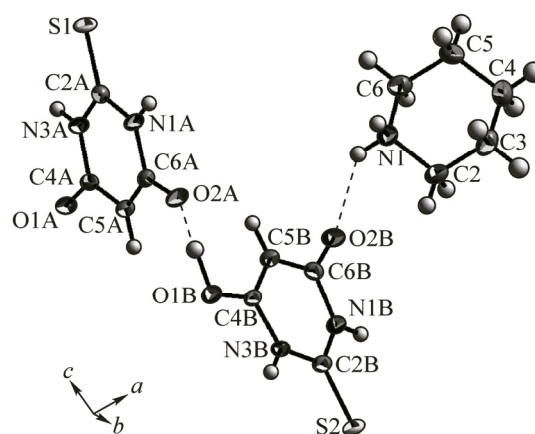
Порошковая рентгенограмма поликристаллического образца **I** при комнатной температуре (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (ЦКП ИФ СО РАН), линейный детектор VANTEC, CuK_α -излучение) совпала с вычисленной из монокристалльных данных, что подтвердило идентичность поликристаллов и исследованного монокристалла.

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [7]. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер CCDC-1450034. Данные могут быть получены через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение. Независимая часть ячейки соединения **I** содержит одну нейтральную молекулу H_2TBA в форме тионмонокарбонильного (енольного) таутомера [8], один ион HTBA^- и один ион пиперидиния PipeH^+ (см. рисунок). H_2TBA и анион HTBA^- соединены водородной связью $\text{O1B} \cdots \text{N1A}$, образуя при этом димерный структурный фрагмент $(\text{H}_2\text{TBA} \cdots \text{HTBA})^-$. Длины связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}-\text{C}$ и соответствующие валентные углы в H_2TBA и HTBA^- совпали с найденными ранее для других соединений [8, 9—17]. При помощи программы PLATON [18] установлено отсутствие дополнительных пропущенных элементов симметрии и возможных пустот.

Соединение **I** является ICCs, состав которого передается формулой $\text{PipeH}^+(\text{HTBA}^-)\text{H}_2\text{TBA}$. Длины связей $\text{C}=\text{O}$ в H_2TBA существенно отличаются, $\text{C4B}=\text{O1B} = 1,302(1)$ и $\text{C6B}=\text{O2B} = 1,250(1) \text{ \AA}$, что типично для енольного таутомера [8]. За счет характерной для иона HTBA^- делокализации электронной плотности в атомной группировке $\text{O}_2=\text{C}_4-\text{C}_5\text{H}-\text{C}_6=\text{O}_2$ расстояния $\text{C4A}=\text{O1A} = 1,268(1)$ и $\text{C6A}=\text{O2A} = 1,282(1) \text{ \AA}$ мало отличаются. Межатомные расстояния $\text{C2}-\text{S}$ в ионе и молекуле, равные $1,673(1)$ и $1,680(1) \text{ \AA}$ соответственно, практически совпадают, как и в других соединениях H_2TBA [9—17].

Анализ структуры показал наличие семи межмолекулярных водородных связей типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$ и $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ (см. таблицу). В водородных связях (ВС) участвуют оба иона и H_2TBA . За счет ВС формируется трехмерный каркас, в котором



Независимая часть ячейки **I**

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	∠D—H...A
N1A—H1A...S2 ¹	0,86	2,60	3,427(1)	162
N1B—H1B...O2B ²	0,86	1,94	2,802(1)	174
O1B—H2B...O2A	1,13(2)	1,30(2)	2,435(1)	176(1)
N3A—H3A...O1A ³	0,86	2,02	2,843(1)	161
N3B—H3B...O1A ⁴	0,86	1,97	2,795(1)	161
N1—H11...O1A	0,89	2,10	2,897(1)	148
N1—H12...O2B ⁵	0,89	2,16	2,910(1)	141

Операция симметрии: ¹ 1-x, -y, 1-z; ² 1-x, 1-y, 1-z; ³ -x, -y, 2-z; ⁴ -x, -y, 1-z; ⁵ -1+x, y, z.

можно выделить мотивы $R_2^2(8)$, $R_4^4(20)$, $R_6^4(20)$. Следует отметить, что ВС O—H...O характеризуется коротким расстоянием $d(O...O) < 2,5 \text{ \AA}$ и большой длиной связи $d(O—H) = 1,13(2) \text{ \AA}$. Известно, что при образовании сильных ВС увеличение расстояния $d(O—H)$ достигает $0,2 \text{ \AA}$ [19]. Как и в структуре I, при образовании ВС в соединениях $\text{NH}^+(\text{A}^-) \cdot \text{HA}$ (B = Pipe, 4-метилпиридин; HA = *para*-метилбензойная кислота) также установлены короткие расстояния O...O, равные 2,50 и 2,47 Å соответственно [5], что можно ожидать и для других органических солей катиона PipeH^+ . Согласно значениям геометрических параметров ВС (см. таблицу) O—H...O является сильной [20] и она преимущественно обуславливает структуру I. Расстояния между центрами колец ионов HTVA^- и молекул H_2TVA больше 4,75 Å, что исключает π — π -взаимодействие.

Топологический анализ сети водородных связей, выполненный при помощи программы ToposPro [21], выявил бинодальную трехмерную сеть (2-с)(4-с)₂, где узлы с координацией 2 являются ионом PipeH^+ , а два других узла с координацией 4 — ионом HTVA^- и молекулой H_2TVA . Дальнейшее упрощение сети требовало удаление узла с координацией 2, т.е. иона пиперидиния. В результате получена унинодальная трехмерная сеть (4⁶.6⁴) известная как sqc518, в которой узлы, содержащие ион HTVA^- и молекулу H_2TVA , являются эквивалентными с точки зрения топологии.

ИК спектр (Nicolet 6700, ЦКП СФУ) I в KBr (ν , cm^{-1}): 3163—3047 с., 2962 с., 1640 ос., 1603 ос., 1534 с., 1403 ср., 1378 ср., 1286 ср., 1175 ср., 1149 ср., 1018 сл., 919 сл., 864 сл., 789 ср., 566 осл., 530 ср., 475 осл., 437 осл. (осл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная и ос. — очень сильная). Для пяти полиморфных модификаций H_2TVA [8] самая высокочастотная полоса $\nu(\text{CO})$ лежит в интервале 1705—1750 cm^{-1} , а частота $\nu(\text{CS})$ изменяется от 1145 до 1165 cm^{-1} [22]. Для I значение $\nu(\text{CO})$ заметно ниже (1640 cm^{-1}), чем для H_2TVA , что согласуется с участием атомов кислорода HTVA^- в сильных ВС. Атом S не участвует в ВС, а положение максимума полосы $\nu(\text{CS})$ при 1149 cm^{-1} в пределах ошибки ($\pm 7 \text{ cm}^{-1}$) совпадает с наблюдаемыми для полиморфных форм III (1142 cm^{-1}) и V (1153 cm^{-1}) H_2TVA [22]. Таким образом, результаты ИК спектроскопии согласуются с данными рентгенографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Досон Р.Д., Элиот Д., Элиот У., Дженс К. Справочник биохимика. — М.: Мир, 1991.
2. Braga D., Grepioni F., Lampronti G.I. et al. // Cryst. Growth Des. — 2011. — **11**. — P. 5621 — 5627.
3. Chierotti M.R., Gaglioti K., Gobetto R. et al. // CrystEngComm. — 2013. — **15**. — P. 7598 — 7605.
4. Gryl M., Stadnicka K. // Acta Cryst. — 2011. — **E67**. — m571 — m572.
5. Misaki S., Kashino S., Haisa M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1986. — **59**. — P. 1059 — 1065.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. — 2008. — **A64**, N 1. — P. 112 — 122.
7. Brandenburg K., Berndt M. // DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.

8. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347 – 4358.
9. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Белаиш М.Ю. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 521 – 525.
10. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 5. – С. 940 – 943.
11. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Acta Crystallogr. – 2013. – **C69**, N 7. – P. 704 – 708.
12. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. – 2013. – **66**, N 23. – P. 4119 – 4130.
13. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. – 2014. – **70**, N 1. – P. 71 – 76.
14. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Журн. неорганич. химии. – 2014. – **59**, № 2. – С. 200 – 206.
15. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Координац. химия. – 2014. – **40**, № 9. – С. 564 – 568.
16. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 5. – С. 912 – 918.
17. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. – 2015. – **68**, N 11. – P. 1865 – 1877.
18. PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht: Utrecht University, The Netherlands, 2008.
19. Vishweshwar P., Nangia A., Lynch V.M. // Chem. Commun. – 2001. – P. 179 – 180.
20. Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч.1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
21. Vlatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. – 2014. – **14**. – P. 3576 – 3586.
22. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.