

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ПОЛИМЕРНОГО ДИАКВАБАРБИТУРАТА ЛИТИЯ(I)

© 2017 г. Н. Н. Головнев^{* а}, М. С. Молокеев^{**}, ^{***}, М. К. Лесников^{*}, С. Н. Верещагин^{****}

^{*}Сибирский федеральный университет, Россия,
660041 Красноярск, пр-т Свободный, 79

^{**}Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия,
660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

^{***}Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Россия,
680021 Хабаровск, ул. Серышева, 47

^{****}Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия,
660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

^аE-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 15.02.2016 г.

Методом РСА определена структура (CIF file CCDC № 1447689), изучены термическое разложение и ИК-спектр комплекса *катена*-диаквабарбитурата лития(I) $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HVA}-\text{O}, \text{O}')]_n$ (I), где H_2VA – барбитуровая кислота. Кристаллы I моноклинные: $a = 6.4306(7)$, $b = 16.720(1)$, $c = 7.1732(8)$ Å, $\beta = 108.253(4)^\circ$, $V = 732.5(1)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Один независимый μ_2 -мостиковый лиганд HVA^- координируется к двум ионам Li(I) через два атома кислорода карбонильных групп $\text{C}_{4(6)}=\text{O}$. Каждый ион Li^+ связан с двумя ионами μ_2 - HVA^- и двумя концевыми молекулами воды по вершинам тетраэдра. Ионы μ_2 - HVA^- объединяют тетраэдры в цепочку. Структура стабилизирована многочисленными водородными связями и π - π -взаимодействием между HVA^- . Смещение полос колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК-спектре I по сравнению с H_2VA в низкочастотную область согласуется с координацией HVA^- через атомы O. Дегидратация I протекает по двум ступеням: в области 100–150 и 150–240°C.

Ключевые слова: полимеры щелочных металлов с органическими лигандами, барбитураты, *катена*-диаквабарбитурат лития(I), рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.7868/S0044457X17060095

Химия координационных полимеров щелочных металлов с органическими лигандами в твердом состоянии мало изучена по сравнению с переходными металлами, хотя они могут обладать различными полезными свойствами [1, 2]. Интерес к координационной химии лития связан с его применением в научных исследованиях [3], медицине [4] и литиевых батареях [5]. Соли лития успешно используются для лечения маниакальной депрессии, различных заболеваний нервной системы и психики [4]. Важной задачей является получение соединений, которые могли бы медленно высвобождать ионы Li^+ в организме [6].

Барбитуровая кислота (H_2VA) является родоначальницей большого класса антидепрессантов (барбитураты), которые положительно воздействуют на центральную нервную систему и проявляют другие полезные фармацевтические свойства. H_2VA применяется в производстве пластмасс и фармацевтических препаратов [7]. Она является мультидентатным лигандом, способным

образовывать с ионами металлов комплексы, обладающие потенциальной биологической активностью, сольватохромизмом, фотолюминесценцией, каталитической активностью и т.д. [8]. Интересно, что в организме человека Li(I) и барбитуровые кислоты могут проявлять синергетический эффект. Так, одновременное введение LiCl и производных H_2VA приводит к более долгосрочному отвращению к сахарину, чем при введении такой же дозы LiCl [9].

В настоящей работе изучены кристаллическая структура, термическая устойчивость и ИК-спектр нового полимерного комплекса Li(I) с барбитуровой кислотой.

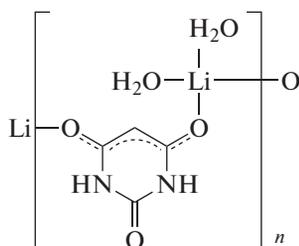
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HVA})]_n$ (I). К смеси 0.10 г (0.78 ммоль) H_2VA (Aldrich, >99%) и 2 мл воды добавляли 0.030 г (1.25 ммоль) твердого LiOH (х. ч.) и перемешивали смесь в течение 30 мин до пол-

Таблица 1. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₄ H ₇ LiN ₂ O ₅
<i>M</i>	170.06
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , Å	6.4306(7)
<i>b</i> , Å	16.720(1)
<i>c</i> , Å	7.1732(8)
β, град	108.253(4)
<i>V</i> , Å ³	732.5(1)
ρ _{выч} , г/см ³	1.542
μ, мм ⁻¹	0.139
2θ _{max} , град	55.13
Всего отражений	6236
Независимых отражений, <i>N</i> ₁	6236
Число отражений с <i>F</i> > 4σ(<i>F</i>), <i>N</i> ₂	5492
Диапазон индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Весовая схема по <i>F</i> ²	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0496P)^2 + 0.1448P]$, $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	121
<i>R</i> (по <i>N</i> ₁)	0.0417
<i>R</i> (по <i>N</i> ₂)	0.0363
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (по <i>N</i> ₁)	0.0974
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (по <i>N</i> ₂)	0.0935
<i>GOOF</i>	1.027
Коэффициент экстинкции	Не уточняли
(Δ/σ) _{max}	<0.001
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e/Å ³	0.290/-0.309

ного растворения H₂BA. Затем 0.1 М раствором HCl (х. ч.) доводили pH раствора до 7. Образовавшиеся спустя неделю бледно-розовые кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и суши-

**Рис. 1.** Строение комплекса [Li(H₂O)₂(HBA-O,O')]_n.

ли на воздухе. Выход 30%. Монокристалл I выбрали из общей массы полученного вещества.

ИК-спектр I (ν, см⁻¹): 3366 ν(O-H), 1682 ν(C=O), 1616 ν(C=O).

РСА. Исследован при 150 К прозрачный бесцветный кристалл I размером 0.48 × 0.32 × 0.26 мм. Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS, MoK_α-излучение). Кристалл представлял собой двойник, состоящий из двух доменов. Интенсивности отражений обоих доменов разделены на две группы в ходе интегрирования в программе APEX II. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы TWINABS методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена посредством комплекса программ SHELXTL [10]. Положения всех атомов водорода определены из разностных синтезов электронной плотности. Атомы водорода иона HBA⁻ затем были идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1447689; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ИК-спектры I и H₂BA в KBr в диапазоне 4000–400 см⁻¹ получены на спектрометре FTIR Nicolet 6700.

Синхронный термический анализ I проведен на приборе Netzsch STA Jupiter 449C, сопряженном с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C, в потоке смеси 20% O₂–Ar в платиновом тигле с перфорированной крышкой (масса навески 4.00 мг, скорость нагревания 10 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В независимой части ячейки I содержатся один атом Li(I), один ион HBA⁻ и две молекулы воды в общих позициях (рис. 1, 2). Каждый атом Li(I) связан с двумя мостиковыми ионами HBA⁻ и двумя концевыми молекулами воды по вершинам тетраэдра LiO₄. Длины связей Li–O в I (1.912(3)–1.956(3) Å) типичны для комплексов Li(I) [11]. Другие значения межатомных расстояний в I (C4–O2 1.260(2), C6–O3 1.266(2), C2–O1 1.248(2), C4–C5 1.396(2), C5–C6 1.388(1) Å) ближе к полученным для енольного таутомера H₂BA (форма IV) [12], чем кетонного [13]. Все расстояния C–O в I имеют промежуточные значения, характерные для двойной и одинарной связи, что указывает на делокализацию электронной плотности в пределах всего гетероцикла. Однако самая короткая – все-таки связь в карбонильной группе

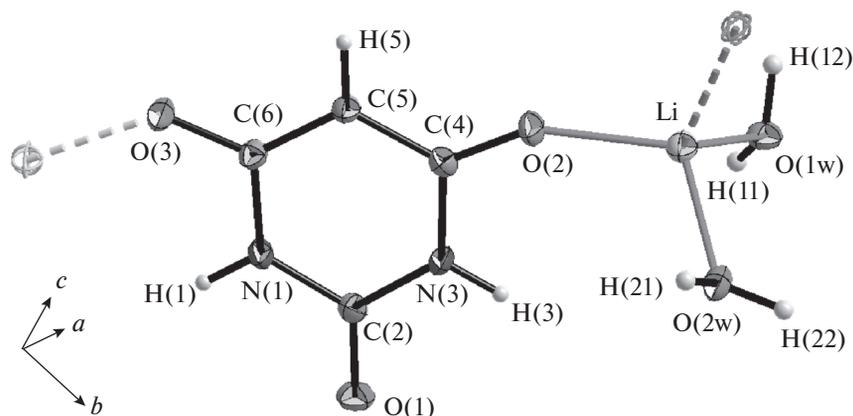
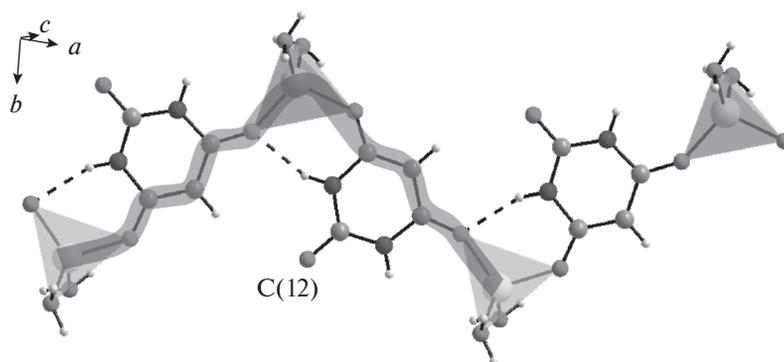


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.

Рис. 3. Строение цепочки из тетраэдров вдоль направления $a + c$. Трансляционный фрагмент структуры C(12) выделен полосой.

C2–O1, не участвующей в координации лиганда HVA^- с литием. Таким образом, наиболее выражена делокализация электронной плотности в атомных группировках $\text{O}_2=\text{C}_4-\text{C}_5\text{H}-\text{C}_6=\text{O}_2$ (рис. 1). В кетонной форме молекулы H_2VA длины связей C–O во всех карбонильных группах составляют 1.21–1.22(1) Å, а расстояния C5–C4(6) ≈ 1.49 Å [13]. Такие же соотношения между длинами связей в

H_2VA и HVA^- установлены и в ионных сокристаллах, образованных барбитуровой кислотой и барбитуратами Na(I), K(I) [14], Rb(I) [15] и Ca(II) [16, 17].

Тетраэдры LiO_4 в структуре I связаны мостиковыми лигандами $\mu_2\text{-HVA}^-$ с образованием полимерных цепочек вдоль направления $a + c$ (рис. 3). Атомы лития в барбитуратных комплек-

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H \cdots A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование атома A
	D–H	H \cdots A	D \cdots A		
N(1)–H(1) \cdots O(2)	0.86	2.02	2.839(2)	160	$x - 1, 1/2 - y, z - 1/2$
N(3)–H(3) \cdots O(1w)	0.86	2.06	2.916(2)	176	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
O(1w)–H(11) \cdots O(2w)	0.89(2)	1.82(2)	2.704(2)	172(2)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
O(1w)–H(12) \cdots O(1)	0.90(2)	1.83(2)	2.723(2)	170(2)	$1 + x, y, 1 + z$
O(2w)–H(21) \cdots O(1)	0.84(2)	1.89(2)	2.726(2)	172(2)	$1 + x, y, z$
O(2w)–H(22) \cdots O(1)	0.91(2)	1.75(2)	2.658(2)	174(2)	$1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

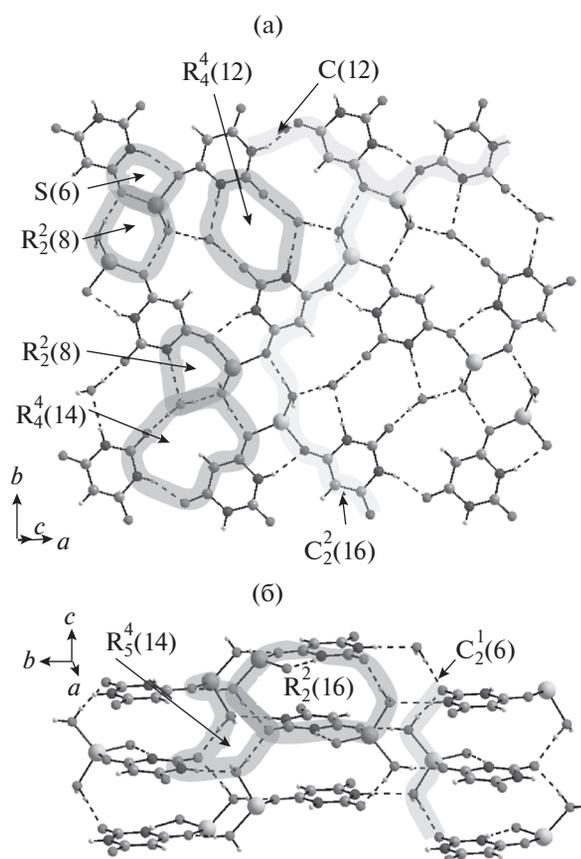


Рис. 4. Слой, образованный водородными связями в плоскости, перпендикулярной направлению $a + c$; супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены (а, б).

сах $\text{Li}_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_8(\mu_2\text{-HTBA-O,O})(\text{HTBA-O})$ (II) [18] и $\text{Li}(\mu_4\text{-DETVA-O,O,O',S})$ (III) [19] (H_2TVA – 2-тиобарбитуровая, HDETVA – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислоты) также имеют тетраэдрическую координацию. Однако, как следует из вышеприведенных формул и рис. 1, геометрическое окружение атомов Li(I) в комплексах I–III различно.

Анализ структуры I показал наличие шести водородных связей (ВС) (табл. 2) $\text{N-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$, в которых участвуют все ионы HBA^- и все молекулы воды. ВС образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить слой в плоскости, перпендикулярной направлению $a + c$, и супрамолекулярные мотивы $R_2^2(8)$, $S(6)$, $R_4^4(12)$, $R_2^2(16)$, $R_4^4(14)$, $R_5^5(14)$, $C_2^1(6)$, $C(12)$, $C_2^2(16)$ (рис. 4) [20]. Структура II также стабилизирована посредством ВС, но в III межмолекулярные ВС не образуются, хотя есть слабые внутримолекулярные ВС. Значение межцентроидного расстояния [21] между циклами HBA^- (3.70 Å) указывает на π - π -взаимодействие. Такое взаимодействие есть в II, но отсутствует в III.

Отнесение полос в ИК-спектре H_2BA (ν , cm^{-1}) [22]: 1752 $\nu(\text{C}_2=\text{O})$, 1710 $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1695 $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$. Вместо них в ИК-спектре I есть полосы $\nu(\text{C}_2=\text{O})$ при более низких частотах 1682 и 1616 cm^{-1} , что согласуется с координацией HBA^- через атомы O. Широкая полоса с максимумом при 3366 cm^{-1} относится к колебанию $\nu(\text{O-H})$ координированных молекул воды.

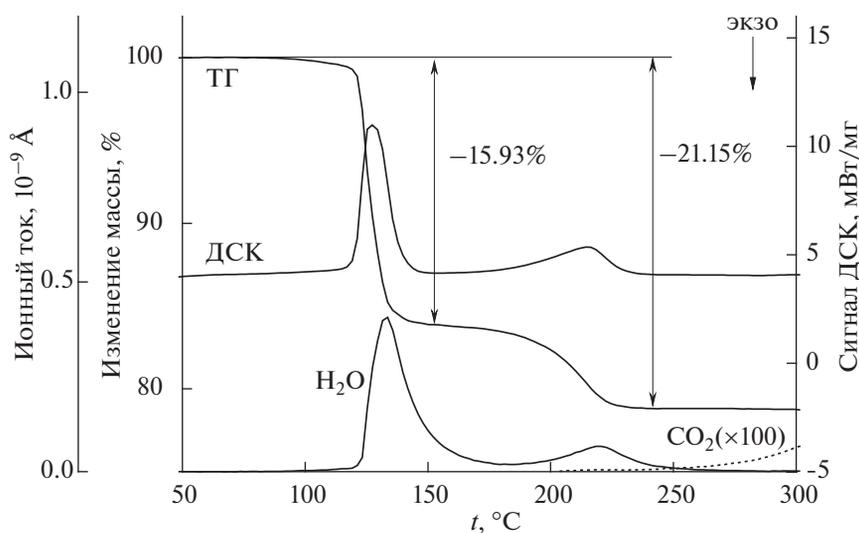
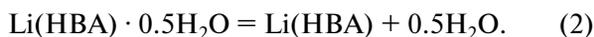


Рис. 5. Кривые ТГ, ДСК и интенсивности в масс-спектре ионного тока молекулярных ионов воды ($m/z = 18$) и CO_2 ($m/z = 44$) при окислительном разложении комплекса I.

На кривых ТГ и ДСК до 250°C (рис. 5) наблюдаются две хорошо разрешенные эндотермические стадии в температурных интервалах 100–150°C ($t_{\text{макс}} = 127^\circ\text{C}$) и 150–240°C ($t_{\text{макс}} = 215^\circ\text{C}$), которые можно объяснить следующей последовательностью отщепления молекул воды:



Потери массы на стадиях (1) и (2) (рис. 5) совпадают с теоретически рассчитанными для I (соответственно 15.88 и 21.17%). Можно предположить, что на стадии (1) образуется соединение $\text{Li}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{HBA})_2$. Полученный на стадии (2) безводный комплекс более устойчив к нагреванию, чем H_2BA . Так, окисление HBA^- в I с образованием CO_2 и воды начинается при $\sim 300^\circ\text{C}$, а H_2BA – при 253.2°C [23].

Работа выполнена в СФУ в рамках госзадания Минобрнауки России на 2014–2016 годы (проект № 3049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fromm K.M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. № 8–9. P. 856.
2. *Kennedy A.R., Kirkhouse J.B.A., Whyte L.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 7. P. 2965.
3. *Olsher U., Izatt R.M., Bradshaw J.S., Dalley N.K.* // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 137.
4. *Birch N.J.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. P. 2659.
5. *Li Y., Yang J., Song J.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 54. P. 1250.
6. *Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж.* Биологическая неорганическая химия: структура и реакционная способность. Т. 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 456 с.
7. *Block J.H., Beale J.M.* *Wilson and Gisvold's Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry.* 11th. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2004. P. 493.
8. *Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 265. P. 1.
9. *Wayner E.A., Singer G., Wayner M., Barone F.* // *Pharm. Biochem. Behav.* 1980. V. 12. № 5. P. 803.
10. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
11. Cambridge Structural Database. Version 5.36. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2014.
12. *Schmidt M.U., Brüning J., Glinnemann J. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 7924.
13. *Lewis T.C., Tocher D.A., Price S.L.* // *Cryst. Growth Des.* 2004. V. 4. P. 979.
14. *Chierotti M.R., Gaglioti K., Gobetto R. et al.* // *Cryst. EngComm.* 2013. V. 15. P. 7598.
15. *Gryl M., Stadnicka K.* // *Acta Crystallogr.* 2011. V. 67E. P. m571.
16. *Braga D., Grepioni F., Lampronti G.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2011. V.11. P. 5621.
17. *Braga D., Grepioni F., Maini L. et al.* // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. P. 3521.
18. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // *Acta Crystallogr.* 2013. V. 69C. № 7. P. 704.
19. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al.* // *Polyhedron.* 2015. V. 85. P. 493.
20. *Студ. Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 895 с.
21. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (The Netherlands): Utrecht Univ., 2008.
22. *Сморыго Н.А., Ивин Б.А.* // *Химия гетероцикл. соед.* 1975. Т. 10. С. 1402.
23. *Roux M.V., Temprado M., Notario R. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. P. 7455.