

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ПОЛИМЕРНОГО ДИАКВАБАРБИТУРАТА ЛИТИЯ(I)

© 2017 г. Н. Н. Головнев<sup>\*</sup>, <sup>a</sup>, М. С. Молокеев<sup>\*\*</sup>, <sup>\*\*\*</sup>, М. К. Лесников<sup>\*</sup>, С. Н. Верещагин<sup>\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Сибирский федеральный университет, Россия,  
660041 Красноярск, пр-т Свободный, 79

<sup>\*\*</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия,  
660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

<sup>\*\*\*</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Россия,  
680021 Хабаровск, ул. Серышева, 47

<sup>\*\*\*\*</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия,  
660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

<sup>a</sup>E-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  $\text{H}_2\text{VA}$  – барбитуровая кислота. Кристаллы I моноклинные:  $a = 6.4306(7)$ ,  $b = 16.720(1)$ ,  $c = 7.1732(8)$  Å,  $\beta = 108.253(4)^\circ$ ,  $V = 732.5(1)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Один независимый  $\mu_2$ -мостиковый лиганд  $\text{HVA}^-$  координируется к двум ионам Li(I) через два атома кислорода карбонильных групп  $\text{C}_{4(6)}=\text{O}$ . Каждый ион  $\text{Li}^+$  связан с двумя ионами  $\mu_2$ - $\text{HVA}^-$  и двумя концевыми молекулами воды по вершинам тетраэдра. Ионы  $\mu_2$ - $\text{HVA}^-$  объединяют тетраэдры в цепочку. Структура стабилизирована многочисленными водородными связями и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между  $\text{HVA}^-$ . Смещение полос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ИК-спектре I по сравнению с  $\text{H}_2\text{VA}$  в низкочастотную область согласуется с координацией  $\text{HVA}^-$  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  $\text{Li}^+$  в организме [6].

Барбитуровая кислота ( $\text{H}_2\text{VA}$ ) является родоначальницей большого класса антидепрессантов (барбитураты), которые положительно воздействуют на центральную нервную систему и проявляют другие полезные фармацевтические свойства.  $\text{H}_2\text{VA}$  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  $\text{H}_2\text{VA}$  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.

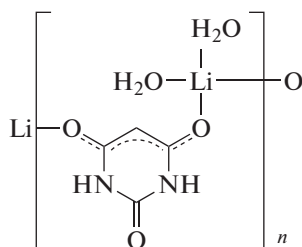
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HVA})]_n$  (I).** К смеси 0.10 г (0.78 ммоль)  $\text{H}_2\text{VA}$  (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 <sub>4</sub> H <sub>7</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<i>M</i>	170.06
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> /с, 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 <sup>3</sup>	732.5(1)
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.542
μ, мм <sup>-1</sup>	0.139
2θ <sub>max</sub> , град	55.13
Всего отражений	6236
Независимых отражений, <i>N</i> <sub>1</sub>	6236
Число отражений с <i>F</i> > 4σ( <i>F</i> ), <i>N</i> <sub>2</sub>	5492
Диапазон индексов <i>h, k, l</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 5, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Весовая схема по <i>F</i> <sup>2</sup>	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0496P)^2 + 0.1448P]$ , $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	121
<i>R</i> (по <i>N</i> <sub>1</sub> )	0.0417
<i>R</i> (по <i>N</i> <sub>2</sub> )	0.0363
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (по <i>N</i> <sub>1</sub> )	0.0974
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (по <i>N</i> <sub>2</sub> )	0.0935
<i>GOOF</i>	1.027
Коэффициент экстинкции	Не уточняли
(Δ/σ) <sub>max</sub>	<0.001
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> , e/Å <sup>3</sup>	0.290/-0.309

ного растворения Н<sub>2</sub>ВА. Затем 0.1 М раствором НСl (х. ч.) доводили рН раствора до 7. Образовавшиеся спустя неделю бледно-розовые кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и суши-

**Рис. 1.** Строение комплекса [Li(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(НВА-О,О')]<sub>*n*</sub>.

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

ИК-спектр I (*v*, см<sup>-1</sup>): 3366 *v*(O–H), 1682 *v*(C=O), 1616 *v*(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<sub>α</sub>-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 НВА<sup>-</sup> 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

**ИК-спектры I и Н<sub>2</sub>ВА** в КВг в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> получены на спектрометре FTIR Nicolet 6700.

**Синхронный термический анализ I** проведен на приборе Netzsch STA Jupiter 449С, сопряженном с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403С, в потоке смеси 20% О<sub>2</sub>–Аг 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 НВА<sup>-</sup> и две молекулы воды в общих позициях (рис. 1, 2). Каждый атом Li(I) связан с двумя мостиковыми ионами НВА<sup>-</sup> и двумя концевыми молекулами воды по вершинам тетраэдра LiO<sub>4</sub>. 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 Н<sub>2</sub>ВА (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

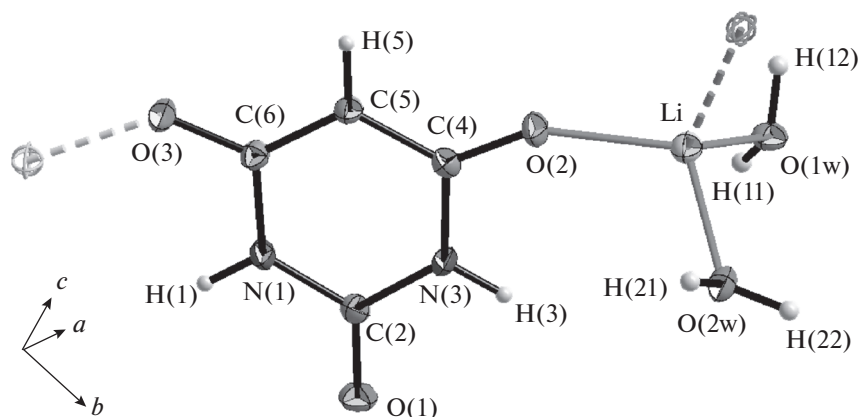
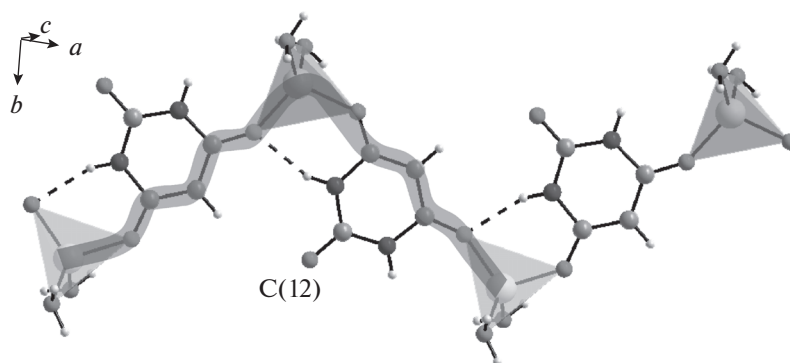


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.

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

C2–O1, не участвующей в координации лиганда НВА<sup>−</sup> с литием. Таким образом, наиболее выражена делокализация электронной плотности в атомных группировках O<sub>2</sub>=C<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>H–C<sub>6</sub>=O<sub>2</sub> (рис. 1). В кетонной форме молекулы Н<sub>2</sub>ВА длины связей С–О 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

Н<sub>2</sub>ВА и НВА<sup>−</sup> 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<sub>4</sub> в структуре I связаны мостиковыми лигандами μ<sub>2</sub>-НВА<sup>−</sup> 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…A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование атома A
	D–H	H…A	D…A		
N(1)–H(1)…O(2)	0.86	2.02	2.839(2)	160	$x - 1, 1/2 - y, z - 1/2$
N(3)–H(3)…O(1w)	0.86	2.06	2.916(2)	176	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
O(1w)–H(11)…O(2w)	0.89(2)	1.82(2)	2.704(2)	172(2)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
O(1w)–H(12)…O(1)	0.90(2)	1.83(2)	2.723(2)	170(2)	$1 + x, y, 1 + z$
O(2w)–H(21)…O(1)	0.84(2)	1.89(2)	2.726(2)	172(2)	$1 + x, y, z$
O(2w)–H(22)…O(1)	0.91(2)	1.75(2)	2.658(2)	174(2)	$1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

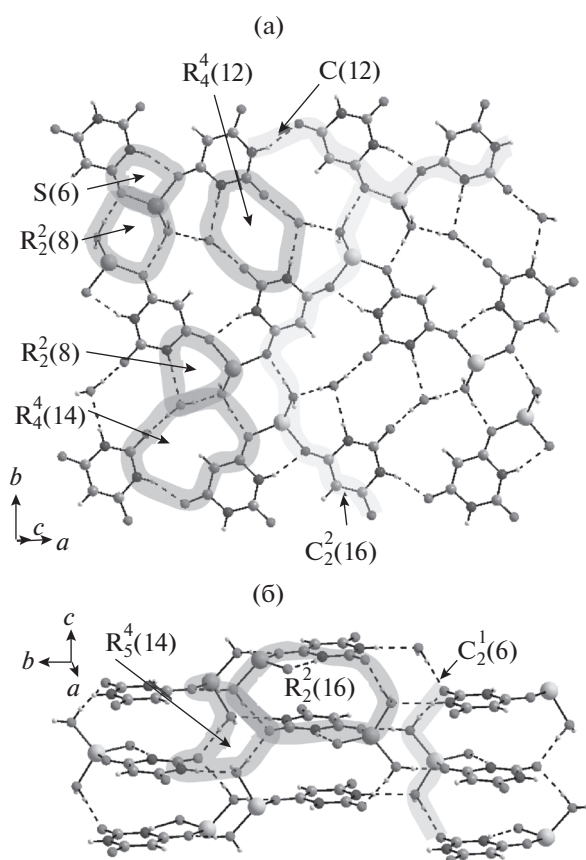


Рис. 4. Слой, образованный водородными связями в плоскости, перпендикулярной направлению  $a + c$ ; супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены (а, б).

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] ( $\text{H}_2\text{TVA}$  – 2-тиобарбитуровая,  $\text{HDETVA}$  – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислоты) также имеют тетраэдрическую координацию. Однако, как следует из вышеприведенных формул и рис. 1, геометрическое окружение атомов  $\text{Li(I)}$  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  $\text{HBA}^-$  и все молекулы воды. ВС образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить слой в плоскости, перпендикулярной направлению  $a + c$ , и супрамолекулярные мотивы  $R_2^2(8)$ ,  $S(6)$ ,  $R_4^4(12)$ ,  $R_2^2(16)$ ,  $R_4^4(14)$ ,  $R_5^4(14)$ ,  $C_2^1(6)$ ,  $C(12)$ ,  $C_2^2(16)$  (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  $\text{HBA}^-$  (3.70 Å) указывает на  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие. Такое взаимодействие есть в II, но отсутствует в III.

Отнесение полос в ИК-спектре  $\text{H}_2\text{BA}$  ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) [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  $\text{cm}^{-1}$ , что согласуется с координацией  $\text{HBA}^-$  через атомы O. Широкая полоса с максимумом при 3366  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебанию  $\nu(\text{O-H})$  координированных молекул воды.

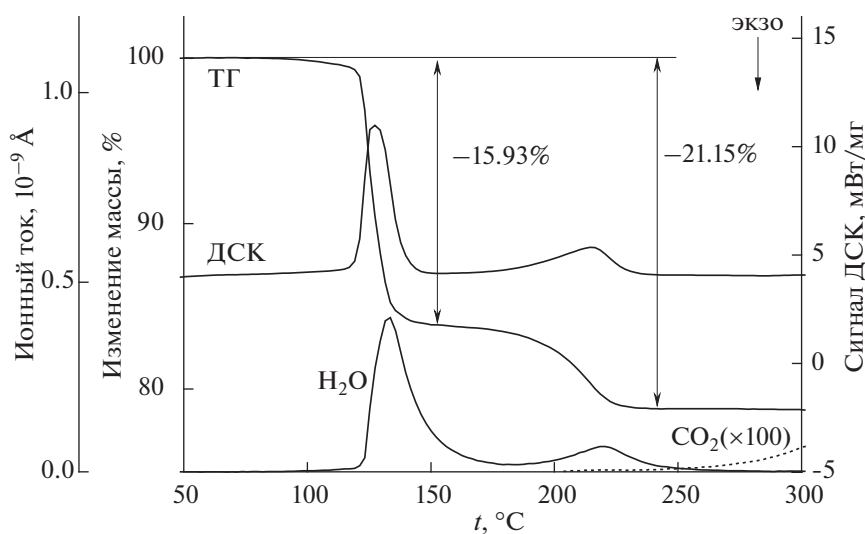
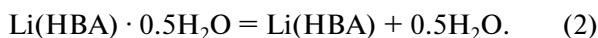


Рис. 5. Кривые ТГ, ДСК и интенсивности в масс-спектре ионного тока молекулярных ионов воды ( $m/z = 18$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) при окислительном разложении комплекса I.

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  $\text{H}_2\text{BA}$ . Так, окисление  $\text{HBA}^-$  в I с образованием  $\text{CO}_2$  и воды начинается при  $\sim 300^\circ\text{C}$ , а  $\text{H}_2\text{BA}$  – при  $253.2^\circ\text{C}$  [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.