

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТЕНА-ДИ(2-ТИБАРБИТУРАТО-О,S)АКВАСВИНЦА(II)

Н.Н. Головнев¹, М.С. Молокеев²¹Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

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

Статья поступила 19 сентября 2012 г.

С доработки — 8 февраля 2013 г.

Определена кристаллическая структура катена-ди(μ₂-2-тиобарбитурато-О,S)аквасвинца(II), C₈H₈N₄O₅S₂Pb (C₄H₄N₂O₂S — 2-тиобарбитуровая кислота, H₂TBA). Кристаллографические данные катена-[Pb(H₂O)(μ₂-HTBA-O,S)₂]: $a = 6,5972(1)$, $b = 9,8917(2)$, $c = 10,0893(2)$ Å, $\alpha = 106,702(1)$, $\beta = 93,395(2)$, $\gamma = 107,48(1)^\circ$, $V = 593,82(2)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$. Ион Pb²⁺ связан с шестью монодентатными лигандами HTBA⁻ через два атома O и четыре атома S, а также с молекулой воды. Дополнительно есть укороченный контакт Pb—S (3,622 Å), с его учетом комплексный полиэдр представляет искаженную квадратную антипризму. Водородные связи N—H···O и O—H···O образуют разветвленную трехмерную сеть. Структура также стабилизирована π—π-взаимодействием гетероциклических ионов HTBA⁻.

Ключевые слова: катена-ди(μ₂-2-тиобарбитурато-О,S)аквасвинец(II), кристаллическая структура, водородные связи, π—π-взаимодействие.

Соединения, содержащие пиримидиновое кольцо, играют важную роль во многих биологических системах, где они входят в состав нуклеиновых кислот, нескольких витаминов, коэнзимов и антибиотиков. Одним из веществ этой группы является тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин, C₄H₄N₂O₂S, H₂TBA). Она и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [1]. Ее комплексы с металлами могут обладать специфической биологической активностью, например, противораковой [2].

Тиобарбитуровая кислота является полифункциональным лигандом и способна существовать в виде нескольких таутомерных и полиморфных форм [3]. Для нее можно ожидать образования комплексов различного состава и строения в зависимости от природы центрального иона металла и кислотности среды. Это определяет научный интерес к исследованию ее взаимодействия с ионами металлов.

Синтезированы и охарактеризованы комплексы H₂TBA с ионами *d*-элементов Cu(II), Fe(II, III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) [4–6], некоторые из них обладают антибактериальной активностью [7]. Для *p*-элементов описана структура только одного комплекса — [(*n*-Bu)₃Sn(HTBAH)·H₂O] [2].

В настоящей работе синтезирован комплекс [Pb(H₂O)(HTBA)₂], методом РСА порошка установлена его структура.

Экспериментальная часть. Использовали Pb(NO₃)₂ (ХЧ) и H₂TBA (ХЧ).

Катена-ди(2-тиобарбитурато)аквасвинец(II), катена-[Pb(H₂O)(μ₂-HTBA-O,S)₂] (I). Навеску Pb(NO₃)₂ добавляли к суспензии 0,2 г H₂TBA в 4 мл воды. Молярное соотношение Pb(NO₃)₂:H₂TBA = 1:2 (рН 4). Образовавшийся в течение двух суток бледно-желтый осадок от-

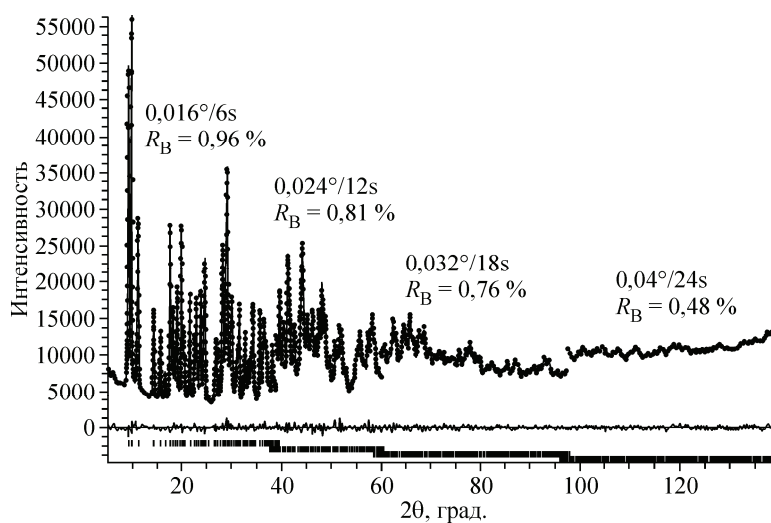


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла I, а также Брэгговские факторы R_B , шаг/экспозиция

фильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Результаты элементного анализа (найденно/вычислено для I, мас.%): С 18,37/18,79, Н 1,42/1,58, N 11,24/10,95, S 12,87/12,54, Рb 40,1/40,5. Выход продукта 94—96 %.

РСА. Порошковая рентгенограмма I снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и CuK_α -излучение. В эксперименте использовали методику переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS) [8]. Экспериментальная рентгенограмма была разбита на четыре части (рис. 1) для VCT/VSS в программе XRD Wizard [9]. Общее время ее регистрации составило примерно 19,5 ч.

Параметры ячейки и пространственную группу определяли с помощью программы DASH 3.3 [10]. Поиск параметров дал триклинную ячейку ($M(30) = 28,8$, $F(30) = 89,4$). Структура была решена для centrosymmetric пространственной группы $P\bar{1}$ методом ее моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2 [11]. Объем ячейки соответствовал 16—20 атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы два аниона $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}^-$ (HTBA⁻) и один ион Pb^{2+} . Фазовый отжиг дал модель структуры, с использованием которой проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Координаты атомов Н были идеализированы и уточнялись совместно с тяжелыми атомами в модели "наездника". В результате на разностном синтезе электронной плотности обнаружен максимум, соответствующий атому кислорода молекулы воды. Атомы водорода у молекулы воды не были обнаружены на разностном синтезе, поэтому уточнялся только один атом кислорода. VCT методика позволила уточнить тепловой параметр Рb в анизотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие R -факторы недостоверности для всех четырех областей рентгенограммы (см. рис. 1).

Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: брутто-формула $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2\text{Pb}$, $M_r = 511,51$, $a = 6,5972(1)$, $b = 9,8917(2)$, $c = 10,0893(2)$ Å, $\alpha = 106,702(1)$, $\beta = 93,395(2)$, $\gamma = 107,48(1)^\circ$, $V = 593,82(2)$ Å³, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $d_x = 2,850$ г/см³, $\mu = 31,213$ мм⁻¹, 2θ -интервал 5—140°, число рефлексов 2235, число уточняемых параметров 151, $R_{wp} = 2,263$ %, $R_{exp} = 1,000$ %, $R_p = 1,747$ %, $\text{GOOF}(\chi) = 2,264$.

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [12]. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер 900452. Данные могут быть получены через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

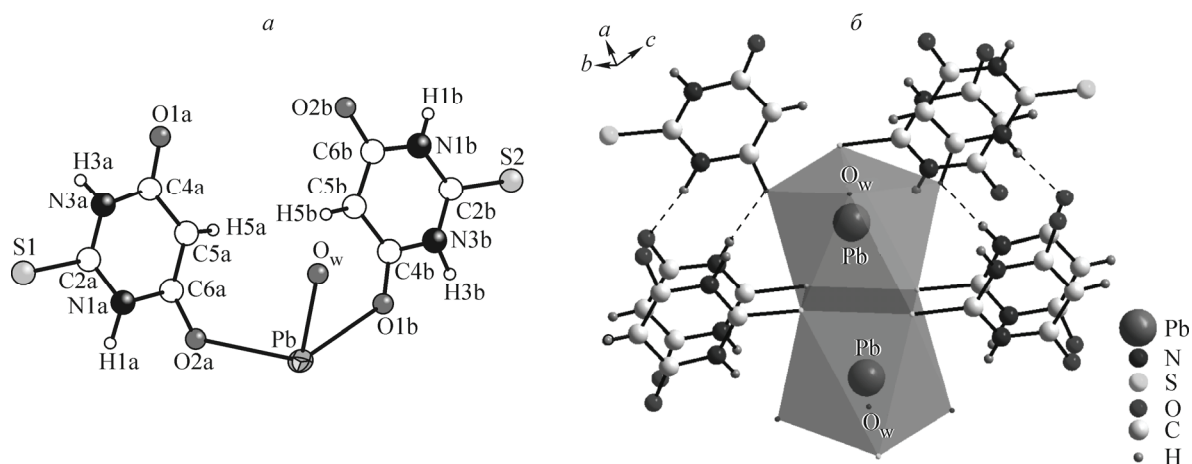


Рис. 2. Независимая часть ячейки кристалла I (а); координационное окружение Pb(II) в I (б). Пунктиром обозначены межмолекулярные водородные связи

Результаты и их обсуждение. Синтезированное комплексное соединение является цепочным полимером, в котором мостиковый лиганд HTBA^- за счет атома O и атома S связывает два иона Pb^{2+} . Его структура соответствует названию *катена*-ди(μ_2 -2-тиобарбитурато-О,S)аквасви-нец(II) и формуле *катена*- $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})(\text{HTBA}-\text{O},\text{S})_2]$.

Независимая часть ячейки комплекса I содержит один ион Pb^{2+} , два иона HTBA^- и одну молекулу воды (рис. 2, а). Ион свинца связан с двумя атомами кислорода (длины связей 2,5544(6) и 2,736(7) Å), четырьмя атомами серы (длины связей для них лежат в диапазоне 3,11—3,31 Å) иона HTBA^- и одним атомом O молекулы воды (длина связи 2,528(9) Å). Для пятого атома S расстояние $\text{Pb}-\text{S}$ равно 3,622(4) Å. Анализ КБСД [13] показал, что расстояние $\text{Pb}-\text{S}$ больше 3,6 Å, принимаемое за химическую связь, встречается редко (только в двух соединениях, коды DISNID и RAQSAD). Поэтому самую длинную связь $\text{Pb}-\text{S}$ лучше рассматривать как укороченный контакт. С его учетом ион Pb^{2+} образует искаженную квадратную антипризму (см. рис. 2, б) и связан с семью ионами HTBA^- и одной молекулой воды. Две антипризмы соединены между собой общей гранью, состоящей из четырех атомов S ионов HTBA^- . Каждая из них имеет общее ребро $\text{S}-\text{S}$ с другой такой же антипризмой. Ребро состоит из единственного атома серы концевого искаженного квадрата и одного из четырех атомов S грани, объединяющей антипризмы в пары. В результате образуется ступенчатая цепочечная структура, каждую ступеньку в ней представляет пара связанных общей гранью квадратных антипризм, причем антипризмы уложены в столбики, расположенные вдоль оси *a*. Пространство между ними заполнено структурными фрагментами HTBA^- .

Пять межмолекулярных водородных связей (табл. 1) формируют трехмерный каркас. Кроме этого, в структуре должны присутствовать еще две водородные связи между молекулой воды и атомами кислорода O1a, O2b. Именно между этими атомами при помощи программы PLATON [14] обнаружены укороченные расстояния: $d(\text{O}-\text{O1a}) = 2,63$, $d(\text{O}-\text{O2b}) = 2,59$ Å. Угол O1a—O—O2b равен 130,6(5)°, поэтому если атомы H молекулы воды будут располагаться вблизи линий связи O1a—O и O2b—O, как это должно быть для нормальной водородной связи, то геометрия молекулы H_2O не будет нарушена.

Т а б л и ц а 1

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

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1a—H1a...O2b ¹	1,00	1,93	2,93(1)	173
N1b—H1b...O2a ²	0,78	2,15	2,92(1)	170
N3a—H3a...O1b ³	0,85	2,07	2,92(1)	175
N3b—H3b...O1a ⁴	0,94	1,94	2,81(1)	154
O—H...O1a ⁶			2,63(1)	
O—H...O2b ¹			2,59(2)	

Операции симметрии: ¹ $x, 1+y, z$; ² $x, y-1, z$; ³ $x-1, y, z-1$; ⁴ $1+x, y, 1+z$; ⁵ $1-x, 1-y, 2-z$; ⁶ $x, y, 1+z$.

Т а б л и ц а 2

Параметры π — π -взаимодействия ионов НТВА⁻ в кристалле I

Cg _i —Cg _j	$d(\text{Cg}—\text{Cg}), \text{Å}$	α , град.	β , град.	γ , град.	Cg _i _p, Å	Сдвиг, Å
Cg ₁ —Cg' ₂	3,531(4)	3,6(4)	22,75	25,59	3,184(3)	1,53

Примечание. Cg₁ — плоскость кольца N1a, C2a, N3a, C4a, C5a, C6a. Cg₂ — плоскость кольца N1b, C2b, N3b, C4b, C5b, C6b. Cg'₂ получено из Cg₂ преобразованием [1-x, 1-y, 1-z].

При помощи программы PLATON вычислены параметры π — π -взаимодействия между анионами НТВА⁻ (табл. 2). Упаковка НТВА⁻ осуществляется по типу "голова—голова" [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondock S., El-Gaber Tarhoni A., Fadda A.A. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. – 2007. – **182**. – P. 1915 – 1936.
2. Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al. // Bioinorg. Chem. Appl. – 2008, Article ID 654137, 5 pages doi:10.1155/2008/654137.
3. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347 – 4358.
4. Masoud M.S., Heiba A.M., Ashmawy F.M. // Trans. Met. Chem. – 1983. – **8**. – P. 124 – 126.
5. Zaki Z.M., Mohamed G.G. // Spectrochim. Acta. – 2000. – **A56**. – P. 1245 – 1250.
6. Refat M.S., El-Korashy S.A., Ahmed A.S. // Spectrochim. Acta. – 2008. – **A71**. – P. 1084 – 1094.
7. Nishat N., Rahis-ud-din, Haq M.M. // Polish J. Chem. – 2004. – **78**. – P. 645 – 652.
8. Madsen I.C., Hill R.J. // J. Appl. Crystllogr. – 1994. – **27**. – P. 385 – 392.
9. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002—2007 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
10. David W.I.F., Shankland K., Streek J. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – **39**. – P. 910 – 915.
11. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
12. Brandenburg K., Berndt M. DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
13. Cambridge Structural Database. Version 5.32. – University of Cambridge, UK. – November 2010.
14. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
15. Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.