

УДК 541.49:548.73

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-ТИБАРБИТУРАТА КАЛИЯ

Н.Н. Головнев<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>2</sup>, М.Ю. Белаш<sup>3</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Статья поступила 10 мая 2012 г.

Определена кристаллическая и молекулярная структура тиобарбитурата калия  $C_4H_3KN_2O_2S$  ( $C_4H_4N_2O_2S$  — 2-тиобарбитуровая кислота,  $H_2TBA$ ). Кристаллографические данные КНТВА:  $a = 11,2317(17)$ ,  $b = 3,8687(6)$ ,  $c = 14,557(2)$  Å,  $\beta = 97,448(4)^\circ$ ,  $V = 627,18(17)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2/c$ ,  $Z = 4$ . Каждый из ионов калия связан с четырьмя атомами кислорода и двумя атомами S, образуя искаженный октаэдр. Водородные связи  $N-H\cdots O$  и  $C-H\cdots S$  образуют разветвленную трехмерную сеть. Структура также стабилизирована  $\pi-\pi$ -взаимодействием гетероциклических ионов  $HTBA^-$ .

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, тиобарбитурат калия, водородные связи,  $\pi-\pi$ -взаимодействие.

2-Тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин,  $C_4H_4N_2O_2S$ ,  $H_2TBA$ ) и несколько ее производных давно используются благодаря их фармацевтическим свойствам [ 1 ]. Комплекс  $H_2TBA$  с оловом(IV) обладает противораковой активностью [ 2 ].  $H_2TBA$  применяется как аналитический реагент для определения малонового диальдегида, являющегося продуктом перекисного окисления липидов [ 3 ], палладия, рутения и висмута [ 4—6 ].

2-Тиобарбитуровая кислота является двухосновной кислотой. По литературным данным значения  $pK_{a1}$   $H_2TBA$  изменяются в пределах 2,10—2,25, а  $pK_{a2}$  — от 10,55 до 10,72 [ 7 ]. Какие формы включены в равновесие в обоих случаях в настоящее время достоверно не установлено. Согласно одной интерпретации меньшее значение  $pK_{a1}$  относится к диссоциации N-протонированной катионной формы  $H_3TBA^+$  до  $H_2TBA$ , а  $pK_{a2}$  — незаряженной формы  $H_2TBA$  до анионной  $HTBA^-$  [ 7, 8 ]. Другая интерпретация связывает  $pK_{a1}$  с отрывом протона от группы OH нейтральной молекулы  $H_2TBA$  в енольной форме, а  $pK_{a2}$  относится к равновесию между однозарядной  $HTBA^-$  и двухзарядной  $TBA^{2-}$  анионными формами [ 9, 10 ]. Для выяснения природы существующих в растворах тиобарбитуровой кислоты кислотно-основных равновесий представляется важным накопление данных по структуре продуктов ее взаимодействия с неорганическими основаниями, например, гидроксидами щелочных металлов, и кислотами. В Кембриджской базе структурных данных (КБСД) почти нет сведений о солях тиобарбитуровой кислоты с ионами щелочных металлов или ее соединениях с кислотами, за исключением двух соединений калия [ 11 ].

В настоящей работе получен продукт взаимодействия КОН с тиобарбитуровой кислотой и определена его структура.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы тиобарбитуровая кислота  $C_4H_4N_2O_2S$  (ХЧ), КОН (ХЧ) и KBr (ХЧ).

Т а б л и ц а 1

## Основные кристаллографические характеристики КНТВА и параметры эксперимента

Кристаллографические данные	
Химическая формула	$C_4H_3KN_2O_2$
$M_r$	182,24
Пространственная группа, $Z$	$P2/c$ , 4
$a, b, c, \text{Å}$ ; $\beta$ , град.	11,2317(17), 3,8687(6), 14,557(2); 97,448(4)
$V, \text{Å}^3$	627,18(17)
$d, \text{г/см}^3$	1,930
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,11
Параметры сбора данных	
Число измер. / независ. рефлексов, $N_1$	8110 / 1919
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$ , $N_2$	1255
Учет поглощения	Мультисканирование
$R_{\text{int}}$	0,070
$2\theta_{\text{max}}$ , град.	61
$h, k, l$	$-15 \rightarrow 16, -5 \rightarrow 5, -20 \rightarrow 20$
Результаты уточнения	
$R$ [по $N_1$ рефлексам]	0,0813
$R$ [по $N_2$ рефлексам]	0,0402
$wR(F^2)$ [по $N_1$ рефлексам]	0,0939
$S$	1,002
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0387P)^2]$ , где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta\sigma)_{\text{max}}$	<0,007
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{Å}^3$	0,33 / -0,38
Коэффициент экстинкции (SHELX97)	<0,0004 не вводился

**Синтез  $C_4H_3KN_2O_2$  (I).** 0,2 г тиобарбитуровой кислоты ( $H_2TBA$ ) растворяли в 2—3 мл 1—2 М КОН. Образовавшийся белый чешуйчатый поликристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и оставляли сушить на воздухе до постоянной массы. Выход продукта 89 %. Белые монокристаллы соединения выделялись при испарении фильтрата. Рентгенограмма поликристаллического вещества совпала с вычисленной из кристаллографических данных для монокристалла, что указывает на одну фазу.

**РСА.** Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла размерами  $0,21 \times 0,20 \times 0,05$  мм измерены при 298 К с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD-детектором (Bruker AXS),  $MoK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,7106 \text{ Å}$ . Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 1919 отражениям. Ячейка соответствовала моноклинной сингонии. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в табл. 1.

Учет поглощения рентгеновского излучения кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После этого интенсивности эквивалентных рефлексов были усреднены и в дальнейшем использовались только независимые рефлекссы.

Поиск модели проводили с помощью программы SHELXS [12] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью программы SHELXL97 [13]. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточняли анизотропно. На разностном синтезе были выявлены максимумы соответствующие всем атомам водорода. Впоследствии координаты всех атомов водо-

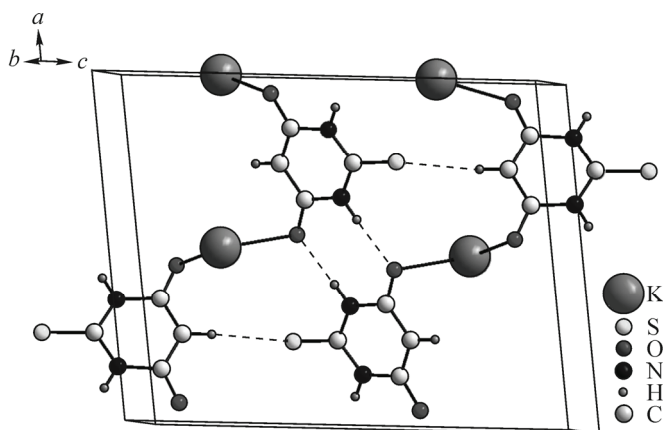


Рис. 1. Структура I.

Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

рода были идеализированы, и для них всех уточнялся изотропный тепловой параметр. В результате уточнение остановилось при  $R = 4,02\%$  для 1255 сильных отражений с  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ . Коэффициент экстинкции не уточнялся из-за его малого значения. Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [14].

Структура депонирована в Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) и имеет номер 878424. Данные могут быть получены через сайт [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I представлена на рис. 1. Независимая часть ячейки содержит один ион  $\text{HTVA}^-$  и два независимых иона калия (K1 и K2), находящихся в частных позициях (рис. 2). В результате в ячейке находится четыре  $\text{K}^+$  и четыре  $\text{HTVA}^-$ . Каждый из ионов калия связан с четырьмя атомами кислорода и двумя атомами S, образуя искаженный октаэдр (рис. 3), причем атомы S находятся в *транс*-положении друг к другу.

Расстояния K—O в соединении изменяются от 2,7307(19) до 3,097(2) Å, они хорошо согласуются с расстояниями, приведенными в КБСД для этой связи (2,7—3,2 Å). Длины двух связей K—S лежат в пределах от 3,2352(9) до 3,2415(8) Å, это соответствует обычной длине таких связей (3,2—3,3 Å), приведенных в КБСД. Другие расстояния K1—S, равные 3,6750(9), указывают на отсутствие взаимодействия. В I наблюдается небольшое увеличение расстояния S—C4 до 1,680(2) Å по сравнению со свободной  $\text{H}_2\text{TVA}$  (1,629 Å [11]), что объясняется взаимодействием атома серы с ионом калия. По-видимому, оно носит преимущественно ион-дипольный характер.

Коммерчески доступная  $\text{H}_2\text{TVA}$  является тион-енольным таутомером [15].

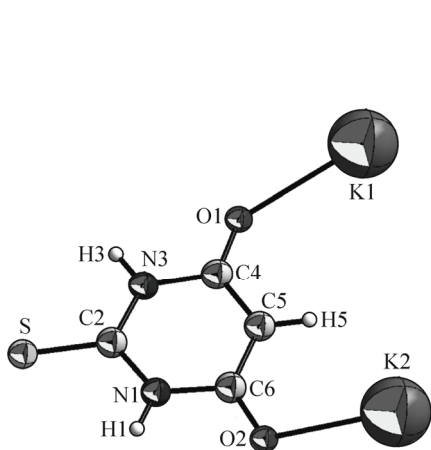


Рис. 2. Независимая часть ячейки HTVA

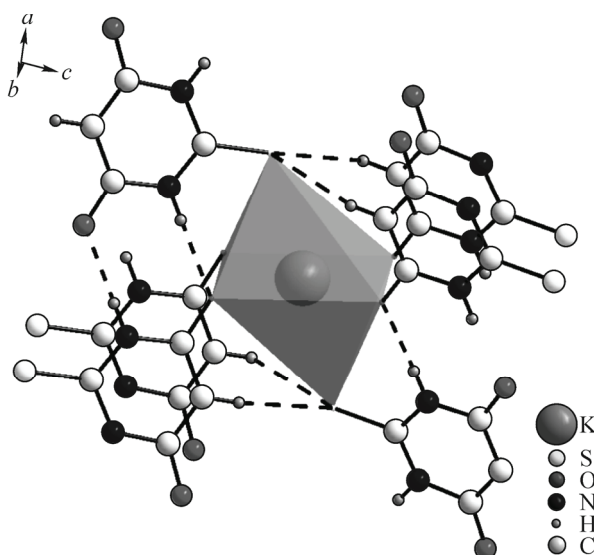


Рис. 3. Координационное окружение иона K1. Штриховыми линиями обозначены межмолекулярные водородные связи

Сохранение основных полос в ИК спектре **I** в КВг, характерных для тион-енольного таутомера  $H_2TVA$ , согласуется с подобным строением тиобарбитурат-иона в КНТВА и с результатами РСА. Наиболее существенное различие наблюдается в области  $1100-1720\text{ см}^{-1}$ . Так, полоса при  $1720\text{ см}^{-1}$  в спектре  $H_2TVA$ , отнесенная к  $\nu(C=O)$  [8], исчезает, зато появляются сильные полосы при  $1610$  и  $1630\text{ см}^{-1}$ . Это подтверждает координацию лиганда к иону  $K^+$  через атом кислорода. Интенсивная полоса поглощения  $H_2TVA$  при  $1159\text{ см}^{-1}$ , отнесенная к  $\nu(C=S)$  [8], отсутствует в ИК спектре КНТВА, что согласуется с координацией лиганда через атом серы.

В работе [8], опираясь на выводы работы [7], результаты рН-метрического исследования объяснены доминированием в водном растворе при  $pH < 1$  катионной формы  $H_3TVA^+$ , при  $3 < pH < 9$  нейтральной —  $H_2TVA$  и при  $pH > 12$  анионной —  $HTVA^-$ . Полученная нами соль КНТВА оказалась умеренно растворима в воде (0,05 М), рН ее насыщенного раствора равен 8. При подкислении раствора  $HCl$  растворимость **I** уменьшалась. По данным [8] при рН 8 доминирует нейтральная форма  $H_2TVA$ , образование же при подкислении катионной формы  $H_3TVA^+$ , наоборот, должно увеличивать ее растворимость. Попытки выделить соединения тиобарбитуровой кислоты с кислотами  $HCl$  и  $HClO_4$  всегда приводили к получению тиобарбитуровой кислоты. Синтез ряда комплексов металлов, содержащих анион дважды депротонированной тиобарбитуровой кислотой  $TVA^{2-}$  [9, 10], и наши результаты лучше согласуются с другой интерпретацией ее кислотно-основных равновесий. Она связывает  $pK_{a1}$  с отрывом протона от енольной группы нейтральной молекулы  $H_2TVA$ , а  $pK_{a2}$  относит к равновесию между однозарядной  $HTVA^-$  и двухзарядной  $TVA^{2-}$  анионными формами [9, 10]. Это согласуется с выводом, что наиболее "кислым" в тиобарбитуровой кислоте является протон  $CH_2$ -группы [8] (C5 на рис. 2), который в свободном соединении переходит к атому кислорода соседней карбонильной группы (енолизация). Группа  $C5-OH$  и является наиболее вероятным координирующим центром лиганда, как в соединении **I**.

Анализ структуры показал наличие четырех межмолекулярных водородных связей  $N-H\cdots O$  и  $C-H\cdots S$  (табл. 2), формирующих трехмерный каркас. Две  $H$ -связи  $N-H\cdots O$  между ионами  $HTVA^-$  замыкают 8-членный цикл, соответствующий супрамолекулярному мотиву  $R_2^2(8)$  [16]. Также образуется шесть 6-членных циклов с участием ионов  $K^+$  ( $R_1^1(6)$ ): четыре из них замыкают водородные связи  $C5-H5\cdots S$ , две —  $N1-H1\cdots O2$  и  $N3-H3\cdots O1$  (см. рис.3).

Анализ укороченных межмолекулярных контактов при помощи программы PLATON [17] показал наличие  $\pi-\pi$ -взаимодействия между кольцами ионов  $HTVA^-$ . Его геометрические характеристики представлены в табл. 3. Упаковка ионов  $HTVA^-$  осуществляется по типу головка-голове [16].  $\pi-\pi$ -Взаимодействие также найдено в полиморфных формах тиобарбитуровой кислоты [15].

Т а б л и ц а 2

Водородные связи  $D-H\cdots A$  (Å, град.) в структуре **I**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots O2^2$	0,86	1,96	2,814 (3)	175
$N3-H3\cdots O1^3$	0,86	1,99	2,845 (3)	175
$C5-H5\cdots S^1$	0,93	2,85	3,416 (2)	120

Операции симметрии: <sup>1</sup>  $x, -y+2, z-1/2$ ; <sup>2</sup>  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; <sup>3</sup>  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

Т а б л и ц а 3

Параметры  $\pi-\pi$ -взаимодействия катионов  $HTVA^-$  в кристалле **I**

$Cg_i-Cg_j$	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	$Cg_{i-p}, \text{Å}$	Сдвиг, Å
$Cg_1-Cg'_1$	3,8686	0	27,41	27,41	3,4343	1,781

$Cg_1$  — плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6.  $Cg'_1$  получено преобразованием  $[x, y-1, z]$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2) и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы" (государственные контракты № 02.740.11.0269 и № 02.740.11.0629).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bondock S., Tarhoni A. El-Gaber, 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. doi:10.1155/2008/654137.
3. *Досон Р., Элиот Д., Элиот У. и др.* Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991.
4. *Karthikeyan J., Parameshwara P., Shetty F.N. et al.* // Indian J. Chem. Technology. – 2008. – **15**. – P. 186 – 189.
5. *Morelli B.* // Analyst. – 1983. – **108**. – P. 386 – 394.
6. *Morelli B.* // Analyst. – 1982. – **107**. – P. 282 – 287.
7. *Zuccarello F., Buemi G., Gandolfo C., Contino A.* // Spectrochim. Acta. A. – 2003. – **59**. – P. 139.
8. *Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**. – P. 3369.
9. *Nishat N., Rahis-ud-din, Haq M.M.* // Polish J. Chem. – 2004. – **107**. – P. 645 – 652.
10. *Hunks W.J., Michael M.C., Puddephatt R.J.* // Inorg. Chem. – 2002. – **41**, N 17. – P. 4590 – 4598.
11. *Kibicki M., Owczarzak A., Balas V.I., Hadjikakou S.K.* // J. Coord. Chem. – 2012. – **65**. – P. 1107.
12. *Sheldrick G.M.* SHELX-97, release 97-2. – Germany, University of Goettingen, 1998.
13. *Sheldrick G.M.* Shelxl-97: a computer program for refinement of crystal structures. – University of Göttingen, Germany, 1998.
14. *Brandenburg K., Berndt M.* DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn, 2004.
15. *Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al.* // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347 – 4358.
16. *Студ Дж. В., Этвуд Дж. Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2007.
17. *Spek A.L.* // PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2003.