

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТЕНА-2-ТИБАРБИТУРАТА ДИТАЛЛИЯ(I)

Н.Н. Головнёв<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>2</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

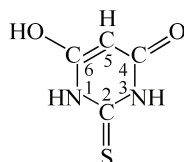
<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 4 октября 2012 г.

Методом РСА порошка определена кристаллическая структура *катена-2-тиобарбитурата диталлия(I)*,  $C_4H_2N_2O_2STl_2$  ( $C_4H_4N_2O_2S$  — 2-тиобарбитуровая кислота,  $H_2TBA$ ),  $Tl_2TBA$ . Кристаллографические данные  $Tl_2TBA$ :  $a = 15,1039(3)$ ,  $b = 12,0818(2)$ ,  $c = 3,86455(6)$  Å,  $\beta = 97,203(1)^\circ$ ,  $V = 741,34(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ . В структуре имеется два неравноценных атома таллия. Полиэдр  $Tl1$  — искаженная тригональная призма с учетом укороченного контакта  $Tl-S$  (3,634 Å), полиэдр  $Tl2$  — искаженная квадратная антипризма.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, *катена-2-тиобарбитурат диталлия(I)*, водородные связи,  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие.

Тиобарбитуровая кислота (4,6-дигидрокси-2-меркаптопиримидин,  $C_4H_4N_2O_2S$ ,  $H_2TBA$ ), ее производные и комплексы с металлами являются биологически активными веществами [ 1, 2 ]. Используемая в качестве реактива тиобарбитуровая кислота существует в тион-енольной форме. Она образуется в результате перехода наиболее кислого протона  $CH_2$ -группы к атому кислорода соседней карбонильной группы. Группа  $\equiv C_6-OH$  является наиболее вероятным электронодонорным центром лиганда.

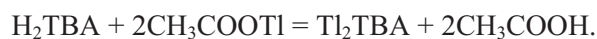


Другими связывающими металлы центрами лиганда могут служить атомы азота  $NH$ -группы и  $S$ . Комплексообразование ионов металлов, например кобальта(III) [ 3 ], обладающего большим химическим сродством к атому азота, приводит к отрыву протона от  $NH$ -группы и  $N,S$ -координации лиганда с образованием четырехчленного хелатного цикла. Образование связи металл—сера следует ожидать, в первую очередь, для "мягких" кислот Льюиса, например иона  $Tl^+$ .

В настоящей работе описаны получение поликристаллического 2-тиобарбитурата диталлия(I),  $C_4H_2N_2O_2STl_2$ ,  $Tl_2TBA$  и его структура, установленная методом РСА порошка.

**Экспериментальная часть.** Использовали  $CH_3COOTl$  (ЧДА),  $H_2TBA$  (ХЧ) и  $LiOH$  (ХЧ).

**Катена-2-тиобарбитурат диталлий(I), *катена*- $Tl_2TBA$  (I).** 0,10 г (4,2 ммоль)  $LiOH$  растворяли в 4 мл воды, затем добавляли 0,20 г (1,4 ммоль)  $H_2TBA$ . После ее полного растворения вводили 0,74 г (2,8 ммоль)  $CH_3COOTl$  согласно реакции:



Образовавшийся бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Результаты элементного анализа для **I** (найденно/вычислено, мас.%): С — 8,31/8,72, Н — 0,42/0,36, N — 4,83/5,08, S — 6,15/5,82, Tl — 72,94/74,20.

**РСА.** Порошковая рентгенограмма **I** была отснята на дифрактометре 8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение. Использовали методику переменной скорости сканирования (VCT) и переменного шага (VSS). Время экспозиции увеличивалось с увеличением угла  $2\theta$ , приводя к значительному улучшению качества отснятой рентгенограммы [4]. Как правило, на полуширине пика (FWHM) должно укладываться 5—8 экспериментальных точек. Однако пики значительно уширяются с увеличением угла  $2\theta$ , поэтому шаг может быть увеличен в высокоугловых областях  $2\theta$  с целью уменьшения времени эксперимента [5].

Экспериментальная рентгенограмма была разбита на четыре части (рис. 1). Общее время эксперимента составило примерно 16,2 ч, а без использования методики переменного шага оно было бы больше 31 ч. Разбиение эксперимента на части для VCT/VSS было проведено в программе XRD Wizard [5]. Положение пиков определяли в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемой Bruker.

Параметры ячейки и пространственную группу определяли программой DASH 3.3 [6]. Поиск параметров дал моноклинную ячейку:  $a = 15,1097$ ,  $b = 12,8038$ ,  $c = 3,8667 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,258^\circ$  ( $M(24) = 29,1$ ;  $F(24) = 58,8$ ). При помощи DASH 3.3 получен список наиболее вероятных пространственных групп в порядке убывания вероятности:  $P2_1/n$  (log-probability score 20,99);  $P2_1/a$  (15,14);  $Pn$  (11,78);  $P2_1$  (9,22). Поэтому из всех была выбрана пространственная

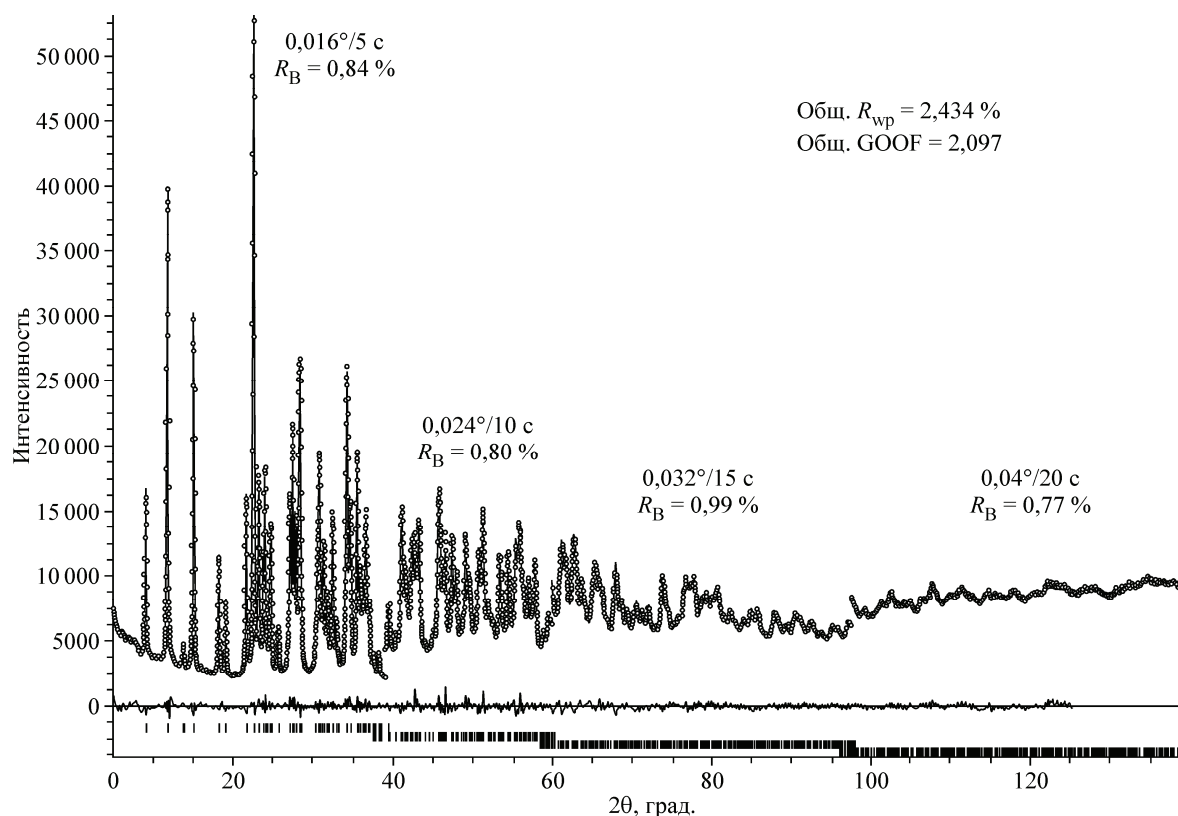


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия), и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристалла **I**, а также Брэгговские  $R_B$  факторы, шаг/экспозиция для каждого участка рентгенограммы и общие для всех рентгенограмм профильный  $R_{wp}$  фактор вместе с GOOF ( $\chi$ )

группа  $P2_1/n$  как наиболее подходящая. Структура была решена методом ее моделирования в прямом пространстве с последующим фазовым отжигом в программе TOPAS 4.2 [7]. Объем ячейки соответствовал 9—12 атомам в независимой части, поэтому были сгенерированы один ион  $C_4H_2N_2O_2S$  ( $TBA^{2-}$ ) и два иона  $Tl^+$  в независимой части ячейки. Фазовый отжиг дал модель структуры, используя которую проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. С целью уменьшения числа уточняемых параметров использовали мягкое ограничение на длины связей в ионе  $TBA^{2-}$ . Средние значения длин связей для этой цели были взяты из монокристалльного эксперимента на кристалле КНТВА ( $C_4H_3KN_2O_2S$ ) [8]. Кроме этого, добавлено мягкое ограничение на то, чтобы атомы в  $TBA^{2-}$  стремились находиться в одной плоскости. Координаты атомов водорода были идеализированы и уточнялись совместно с тяжелыми атомами в модели "наездника". Методика VCT позволила уточнить тепловые параметры обоих ионов  $Tl^+$  в анизотропном приближении, что улучшило результат уточнения. Тепловые параметры всех неводородных атомов после уточнения имели нормальные значения. Поскольку атом азота N3 имел короткий контакт с атомом Tl2  $d(N3-Tl2) = 2,817(6)$  Å, то было решено ион водорода у N3 убрать. Уточнение шло стабильно и дало низкие  $R$ -факторы недостоверности для всех четырех областей (см. рис. 1). Поскольку структура успешно решена в пространственной группе  $P2_1/n$ , было решено не тестировать другие пространственные группы. Основные кристаллографические характеристики **I** и параметры эксперимента: брутто формула  $C_4H_2N_2O_2STl_2$ ,  $M_r = 550,91$ ,  $a = 15,1039(3)$ ,  $b = 12,0818(2)$ ,  $c = 3,86455(6)$  Å,  $\beta = 97,203(1)^\circ$ ,  $V = 741,34(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $d_x = 4,936$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 84,787$  мм<sup>-1</sup>,  $2\theta$ -интервал 5—140°, число рефлексов 1396, число уточняемых параметров 107,  $R_{wp} = 2,434$  %,  $R_{exp} = 1,161$  %,  $R_p = 1,855$  %,  $GOOF(\chi) = 2,097$ .

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [9]. Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер 904109. 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 комплекса  $Tl_2TBA$  представлена на рис. 2. Независимая часть ячейки содержит два иона  $Tl^+$  и один анион  $TBA^{2-}$ . Гетероциклическую  $H_2TBA$  можно рассматривать как замещенную тиомочевину — малонилтиомочевину, так как она содержит в своем составе тионную группу  $C=S$ . Атом S вместе с двумя атомами O и одним атомом N связывают лиганд с ионами  $Tl^+$ . В структуре **I** имеется два неравноценных атома таллия. Ион  $TBA^{2-}$  по отношению к Tl1 является монодентатным O- или S-координированным лигандом, а Tl2 — как O- или S-монодентатным, так и N,S-бидентатным лигандом. Все лиганды являются мостиковыми. Каждый атом серы одновременно связан с тремя ионами  $Tl^+$ , а атом кислорода с двумя ионами  $Tl^+$  (см. рис. 2). Каждый ион  $TBA^{2-}$  мостиковыми связями связывает 7 ионов  $Tl^+$  (4 Tl1 и 3 Tl2).

Атом Tl1 координирован четырьмя атомами кислорода (диапазон длин связей 2,79—3,29 Å) и двумя атомами серы (3,068(4) и 3,215(4) Å). Особенности упаковки приводят к образованию сравнительно редкой формы полиэдра Tl1 — тригональной призмы, в котором атом Tl1 связан с шестью ионами  $TBA^{2-}$ . Атом Tl2 координирован тремя атомами O (2,52—3,22 Å), двумя атомами N (2,817(6) и 3,009(7) Å) и двумя атомами S (3,219(7) и 3,404(7) Å) (рис. 3). С учетом укороченного контакта Tl2—S (3,63 Å) полиэдр Tl2 представляет искаженную квадратную антипризму (архимедову антипризму).

Полиэдры Tl1 и Tl2 связаны тремя различными способами: общей вершиной (S или O1); общей гранью, образуемой парами атомов S и O2. Искаженные

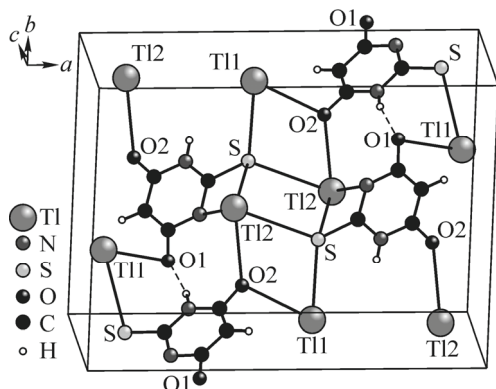


Рис. 2. Структура  $Tl_2TBA$ .  
Пунктиром обозначены водородные связи

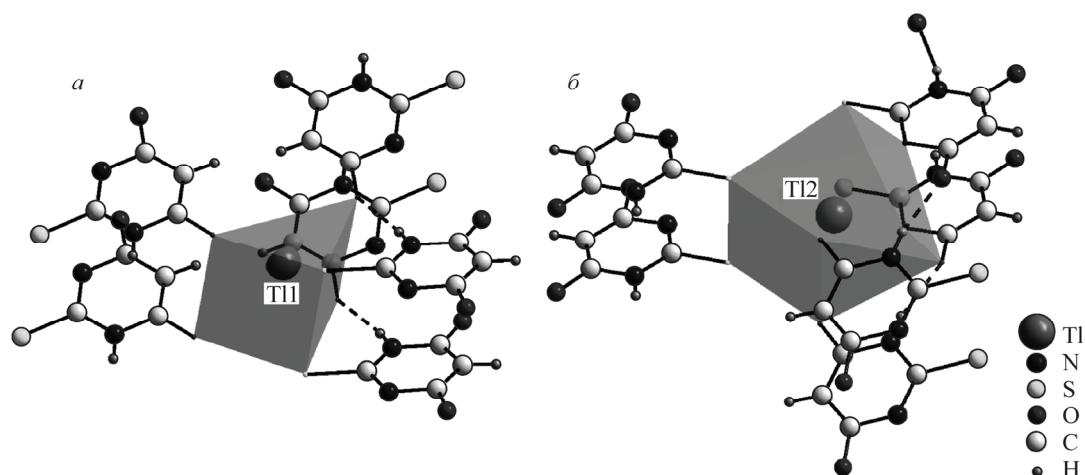


Рис. 3. Координационное окружение ионов: Tl1 (а); Tl2 (б).  
Пунктиром обозначены межмолекулярные водородные связи

квадратные антипризмы с центральными атомами Tl2 связаны общим ребром S—S. Два полиэдра Tl1 связаны треугольной гранью из атомов S, O1 и O2. Пространство между полиэдрами вдоль оси *c* заполнено лигандами.

Угол N3—Tl2—S для бидентатного лиганда равен всего 51,92°. Это, наряду с наличием в ближайшем окружении разных донорных атомов (N, O, S), приводит к искажению структуры полиэдра Tl2. Искаженное тригонально-призматическое строение полиэдра Tl1 также можно отнести за счет участия в комплексообразовании разных донорных атомов (S и O) TBA<sup>2-</sup>. Кроме того, искаженная форма полиэдров может быть связана с влиянием на структуру неподеленной электронной пары 6s<sup>2</sup> иона Tl<sup>+</sup>.

Анализ структуры показал наличие одной межмолекулярной водородной связи (табл. 1), формирующей линейные цепочки ионов TBA<sup>2-</sup> вдоль оси *b*, которые в целом вместе с ионами Tl<sup>+</sup> образуют трехмерный каркас. Водородная связь N1—H1…O1 замыкает 8-членный цикл (см. рис. 2), которому соответствует структурный мотив R<sub>1</sub><sup>1</sup> (8) и 6-членный — R<sub>1</sub><sup>1</sup> (6). Анализ укороченных межмолекулярных контактов при помощи программы PLATON [ 10 ] показал наличие π—π-взаимодействия между центрами колец анионов TBA<sup>2-</sup>, его параметры сведены в табл. 2. Упаковка ионов TBA<sup>2-</sup> осуществляется по типу "голова—голова" [ 11 ].

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
N1—H1…O1 <sup>1</sup>	0,86	2,00	2,840(8)	166

<sup>1</sup> Операция симметрии: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Т а б л и ц а 2

Параметры π—π-взаимодействия ионов TBA<sup>2-</sup> в кристалле I

Cg <sub>i</sub> —Cg <sub>j</sub>	d(Cg—Cg), Å	α, град.	β, град.	γ, град.	Cg <sub>i</sub> -p, Å	Сдвиг, Å
Cg <sub>1</sub> —Cg <sub>1</sub> '	3,865(5)	0	17,59	17,59	3,684(3)	1,168

Cg<sub>1</sub> — плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6. Cg<sub>1</sub>' получено из Cg<sub>1</sub> 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. *Yamanari K., Kida M., Fuyuhiko A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – **332**, N 1. – P. 115 – 122.
4. *Madsen I.C., Hill R.J.* // J. Appl. Crystallogr. – 1994. – **27**. – P. 385 – 392.
5. Diffrac-Plus Basic XRD Wizard. 2002—2007 Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
6. *David W.I.F., Shankland K., Streek J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. – 2006. – **39**. – P. 910 – 915.
7. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
8. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Белаш М.Ю.* // Журн. структур. химии. – 2013. – **54**, № 3. – С. 521 – 525.
9. *Brandenburg K., Berndt M.* DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
10. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
11. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч.1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.