

УДК 541.49:548.73

СТРУКТУРА ГЕПТАГИДРАТА БАРБИТУРАТО-бис-(2,2'-ДИПИРИДИЛ)-МЕДИ(II)

© 2019 г. Н. Н. Головнев^{1, *}, М. С. Молокеев^{1, 2, 3}, И. В. Стерхова⁴, М. К. Лесников¹

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

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

³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия

⁴Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

*e-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 28.12.2018 г.

После доработки 11.03.2019 г.

Принята к публикации 28.03.2019 г.

Определена структура (CIF file CCDC № 1887338), изучены термическое разложение и ИК-спектр комплекса $[\text{Cu}(\text{Віру})_2(\text{ВА})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I), где Віру – 2,2'-дипиридил, ВА^{2-} – анион барбитуровой кислоты ($\text{H}_2\text{ВА}$). Кристаллы ромбические: $a = 26.118(3)$, $b = 27.685(3)$, $c = 15.683(2)$ Å, $V = 11370(2)$ Å³, пр. гр. $Fdd2$, $Z = 16$. Островная структура полярного кристалла состоит из нейтральных частиц $[\text{Cu}(\text{Віру})_2(\text{ВА})]$ и молекул кристаллизационной воды. Ион Cu^{2+} связан с атомами N двух бидентатных молекул Віру и атомом N иона ВА^{2-} по вершинам тригональной бипирамиды CuN_5 . Соединение I – первый пример комплекса металла только с N-координированными анионами барбитуровой кислоты (ВА^{2-} , HBA^-). Структура стабилизирована водородными связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ с образованием трехмерной сетки и $\pi-\pi$ -взаимодействием между молекулами Віру. Соединение начинает терять воду при $\sim 50^\circ\text{C}$ и полностью дегидратируется выше 200°C .

Ключевые слова: медь(II), барбитуровая кислота, 2,2'-дипиридил, комплекс, структура, свойства

DOI: 10.1134/S0132344X19080036

Барбитуровая кислота ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{ВА}$) – ключевое соединение важного класса успокоительных и гипнотических лекарств, именуемого “барбитуратами”. Важное значение в химии барбитуратов имеет комплексообразование и нековалентные взаимодействия, такие как водородные связи (ВС) и $\pi-\pi$ -взаимодействие [1]. Во всех структурно охарактеризованных комплексах анион HBA^- координирован к ионам металлов через атомы O [2–13]. В соединении $[\text{Pd}(\text{En}-\text{N}, \text{N}')(\mu_2-\text{ВА}-\text{C}, \text{N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (En = этилендиамин) [14] ион ВА^{2-} выступает как мостиковый лиганд $\mu_2-\text{C}, \text{N}$. Другие комплексы металлов с ионами ВА^{2-} неизвестны, хотя они могут иметь необычное строение и обладать потенциально полезными свойствами. Мы синтезировали гептагидрат барбитурато-бис(2,2'-дипиридил)меди(II), $[\text{Cu}(\text{Віру})_2(\text{ВА})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (I), где Віру – 2,2'-дипиридил, изучили его структуру, ИК-спектр и термическое разложение. Характеристика соединения I может представлять практический интерес, так как ионы Cu^{2+} могут влиять на лекарственную активность барбитуратов [2, 15], а дипиридилные комплексы Cu(II) каталитически активны [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. К 0.10 г (0.78 ммоль) $\text{H}_2\text{ВА}$ (“х. ч.”) добавляли 5 мл воды, 0.038 г (0.39 ммоль) свежеприготовленного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и 0.122 г (0.78 ммоль) Віру (Aldrich, 98%). Смесь нагревали при постоянном перемешивании и выдерживали при 80°C до полного растворения реагентов. Полученный темно-зеленый раствор охлаждали до комнатной температуры, доводили 0.1 M NaOH до pH 10–11 и оставляли на воздухе в течение 5 сут. Полученный темно-зеленый кристаллический осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход I 0.082 г. (33% по меди). Монокристалл, пригодный для РСА, выбирали непосредственно из общей массы осадка. Соединение устойчиво на воздухе не менее 2 мес.

Найдено, %:	C 45.4;	H 5.23;	N 13.1.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cu}$			
вычислено, %:	C 45.9;	H 5.14;	N 13.4.

ИК-спектр I (ν , cm^{-1}): 1680, 1579 $\nu(\text{CO})$ ВА^{2-} , 1597 $\nu(\text{CC})/\nu(\text{CN})$ Віру, 3026, 3054, 3094, 2923

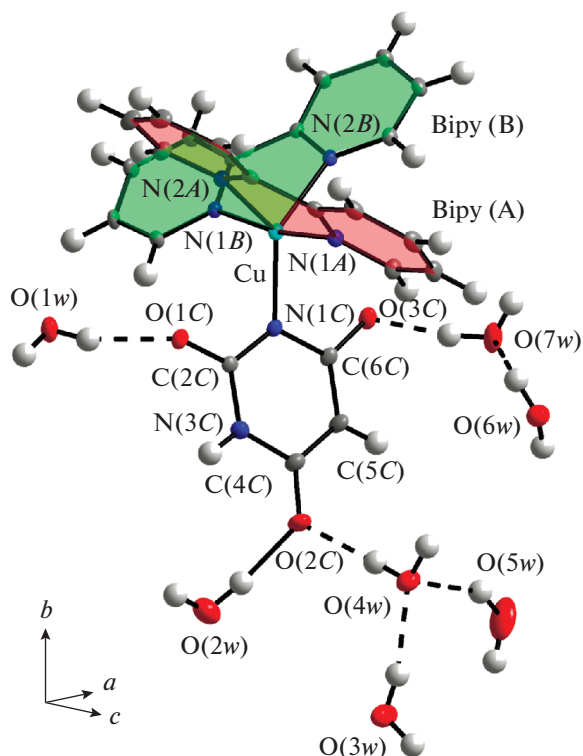


Рис. 1. Независимая часть ячейки I. Вipy (A) и Вipy (B) обозначены две независимые молекулы 2,2'-дипиридила.

$\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{CH})$, 3373 $\nu(\text{OH})$. Полосы отнесены согласно [17, 18].

РСА. Интенсивности рентгеновских отражений от темно-зеленого кристалла размером $0.40 \times 0.35 \times 0.25$ мм измерены при 100 К на монокристалльном дифрактометре D8 Venture с CCD детектором (Bruker AXS, $\text{MoK}\alpha$ -излучение). Поправки на поглощение введены по программе SADABS. Структура решена прямыми методами (SHELXS) [19] и уточнена по программе SHELXL с учетом анизотропии тепловых параметров всех неводородных атомов. Все атомы водорода локализованы на разностной карте электронной плотности. В дальнейшем атомы H, связанные с атомами C, N в ионах BA^{2-} и молекулах Вipy, размещались геометрически в модели “наездника” с ограничениями на длины связей C–H 0.93–0.98, N–H 0.86–0.89 Å в зависимости от геометрии и с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{C}, \text{N})$. Все координаты атомов водорода в молекулах H_2O и ионах OH^- уточнены с мягким ограничением на длины связей O–H 0.9 Å и с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{эkv}}(\text{O})$. Проверка структуры на пропущенные элементы симметрии и возможные пустоты проведена по программе PLATON [20]. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента: $M =$

$= 628.09$, $a = 26.118(3)$, $b = 27.685(3)$, $c = 15.683(2)$ Å, $V = 11370(2)$ Å³, пр. гр. $Fdd2$, $Z = 16$, $\rho(\text{выч.}) = 1.468$ г/см³, $\mu = 0.833$ мм⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 60.15^\circ$, число измеренных рефлексов 36971, число независимых рефлексов 8323, $R_{\text{int}} = 0.0587$, параметр Флэка 0.04(1), $R_1 = 4.08\%$, $wR(F^2) = 8.58\%$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.304/-0.391$ e/Å³.

Порошковая рентгенограмма поликристаллического образца I при комнатной температуре (дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (ЦКП ИФ СО РАН), линейный детектор VANTEC, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) совпала с вычисленной из монокристалльных данных, что подтвердило идентичность поликристаллов и исследованного монокристалла I.

Графическое представление кристаллической структуры и молекул построено по программе DIAMOND [21].

Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1887338; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В комплексе I двухзарядный анион BA^{2-} координирован к меди(II) через депротонированный атом N. При ионизации H_2BA по первой ступени ($\text{p}K_{a1} = 3.89$) отрывается протон от группы $-\text{C}_3\text{H}_2$, а ионизация по второй ступени иминной группы иона HBA^- происходит только в сильнощелочных средах ($\text{p}K_{a2} = 11.9$) [15]. Это объясняет кристаллизацию соединения I из водного раствора при pH 10–11.

Независимая часть ячейки соединения I содержит ион Cu^{2+} , ион BA^{2-} , две молекулы Вipy и семь молекул H_2O (рис. 1). Катион Cu^{2+} связан с двумя N,N'-бидентатными молекулами Вipy ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.997(3)–2.199(3) Å) и одним ионом BA^{2-} через атом N(1) ($\text{Cu}-\text{N}$ 1.990(3) Å) с образованием тригональной бипирамиды CuN_5 . Бипирамиды связаны между собой только BC (рис. 2). Ионы BA^{2-} и молекулы Вipy практически плоские.

Ранее координация HBA^- , BA^{2-} и тиобарбитурат-ионов (HTBA^- , TBA^{2-}) только через атом азота не была установлена ни в одном соединении [22]. В димерном комплексе $[\text{Pd}(\text{En}-\text{N}, \text{N}')(\mu_2\text{-VA}-\text{C}, \text{N})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) [14] μ_2 -мостиковый ион BA^{2-} координирован к одному Pd(II) через атом азота, а к другому через атом углерода (C(5)). Расстояние $\text{C}-\text{O}$ в I (1.252(4)–1.263(5) Å) на ~ 0.02 Å больше, чем в II, на 0.04 Å длиннее, чем в кетоизомере H_2BA [23]. Это можно отнести к большей делокализации электронной плотности в циклической структуре лиганда BA^{2-} для I. В атомной группе $\text{O}(2)\text{C}=\text{C}(4)\text{C}-\text{C}(5)\text{C}(\text{H})-\text{C}(6)\text{C}=\text{O}(3)\text{C}$ (рис. 1) иона BA^{2-} в I, а также лигандов HBA^- [2–13] и

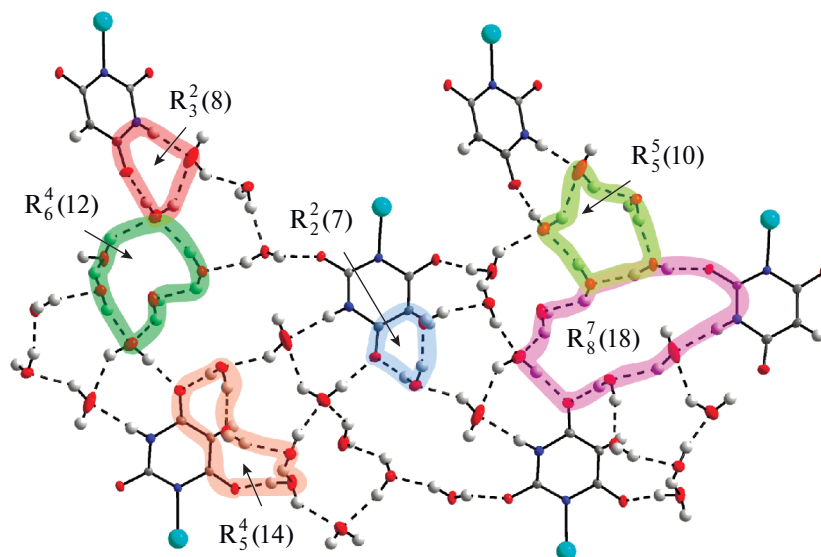


Рис. 2. Слой, образованный водородными связями в I.

НТВА⁻ [24] имеет место выравнивание электронной плотности, проявляющееся в увеличении длин связей С–О и уменьшении С(4)–С(5) и С(5)–С(6). Координация ВА²⁻ к Pd(II) через атом углерода С(5) приводит к другому распределению электронной плотности в циклическом лиганде. Например, длины связей С(4)С–С(5)С (1.45 Å) и С(5)С–С(6)С (1.47 Å) в комплексе Pd(II) значительно превышают соответствующие значения в I, равные соответственно 1.38 и 1.39 Å, и в комплексах с лигандами НВА⁻ [2–13] и НТВА⁻ [24]. Угол С(4)С(5)С(6) в I (121.7(4)°) заметно больше, чем в комплексе палладия (116.7(2)°) и кетонной форме Н₂ВА [23]. Его значение ближе к полученному для координированного иона НВА⁻ [2–13]. Таким образом, дополнительная к атому N координация ВА²⁻ через атом С(5) изменяет геометрические параметры в атомной группе О(2)=С(4)–С(5)Н–С(6)=О(3), но угол С(2)С–N(1)С–С(6)С (121.2(3)°) в I совпадает с аналогичным углом в [Pd(En-N,N')(μ₂-НВА–С,N)]₂ · 4Н₂О (121.6(2)°). Другие примеры координации анионов барбитуровой кислоты к ионам металлов через атом азота неизвестны [22].

Тринадцать межмолекулярных водородных связей О–Н...О, N–Н...О в структуре I (табл. 1) образуют трехмерную сеть, в которой можно выделить слой 2D и супрамолекулярные мотивы [25]: R₂²(7), R₃²(8), R₅⁵(10), R₆⁴(12), R₅⁴(14) и R₈⁷(18) (рис. 2). К особенности поведения координированного иона ВА²⁻ по сравнению с НВА⁻ и НТВА⁻ можно отнести отсутствие его самоассоциации с помощью ВС N–Н...О. В π–π-взаимодействии с расстояниями между центрами колец 3.47–3.68 Å участвуют только молекулы Віру.

Кривые ТГ и ДСК для I показаны на рис. 3. По данным ИК-спектроскопического анализа отходящих газов ниже 200°C удаляется только вода. При 200°C потеря массы веществом ($\Delta m_{\text{эксп}} = 20.3\%$) удовлетворительно совпадает с теоретически вычисленной в предположении полной дегидратации соединения ($-7\text{H}_2\text{O}$, $\Delta m_{\text{выч}} = 20.1\%$). Дегидратация сопровождается эндоэффектом при 107°C. В диапазоне 200–450°C можно выделить три стадии окислительного разложения координированных молекул Віру и иона НВА⁻. Последней стадии соответствует сильный экзо-эффект при 422°C. Конечным продуктом термоллиза выше 470°C является CuO ($\Delta m_{\text{эксп}} = 12.4\%$, $\Delta m_{\text{выч}} = 12.7\%$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенографические данные получены с использованием оборудования Байкальского и

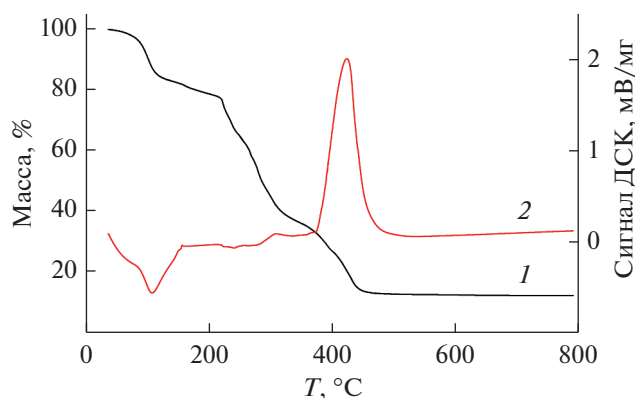


Рис. 3. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) при разложении I.

Таблица 1. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

D—H...A	Расстояние, Å			Угол D—H...A, град	Преобразования для атома А
	D—H	H...A	D...A		
O(1w)—H(1wA)...O(1C)	0.89(3)	1.90(3)	2.750(4)	159(4)	x, y, z
O(1w)—H(1wB)...O(6w)	0.89(3)	1.95(3)	2.815(5)	164(4)	1 - x, 3/2 - y, z - 1/2
O(2w)—H(2wA)...O(5w)	0.93(4)	2.02(5)	2.795(7)	140(3)	x - 1/4, y - 5/4, z - 1/4
N(3C)—H(3C)...O(5w)	0.88	1.98	2.857(6)	177	x - 1/4, y - 5/4, z - 1/4
O(2w)—H(2wB)...O(2C)	0.91(5)	1.73(5)	2.638(5)	172(5)	x, y, z
O(3w)—H(3wB)...O(4w)	0.88(3)	1.94(3)	2.806(5)	168(6)	x, y, z
O(4w)—H(4wA)...O(2C)	0.90(3)	1.80(4)	2.672(5)	163(5)	x, y, z
O(4w)—H(4wB)...O(1w)	0.91(4)	1.91(4)	2.798(5)	165(5)	1 - x, 3/2 - y, 1/2 + z
O(5w)—H(5wA)...O(4w)	0.92(5)	1.98(5)	2.801(6)	148(5)	x, y, z
O(6w)—H(6wA)...O(7w)	0.89(3)	2.06(4)	2.757(5)	135(4)	x, y, z
O(6w)—H(6wB)...O(2w)	0.89(3)	1.94(4)	2.814(5)	167(4)	1/4 + x, 5/4 - y, 1/4 + z
O(7w)—H(7wA)...O(2w)	0.90(4)	1.99(5)	2.697(6)	134(4)	5/4 - x, 1/4 + y, 1/4 + z
O(7w)—H(7wB)...O(3C)	0.90(4)	1.71(4)	2.606(4)	171(4)	x, y, z

Красноярского центров коллективного пользования СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Сибирскому федеральному университету в 2017–2019 гг. (4.7666.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 265. P. 1.
- Xiong Y., He C., An N.-C. et al. // *Transition Met. Chem.* 2003. V. 28. № 1. P. 69.
- Gryl M. // *Acta Crystallogr. B.* 2015. V. 71. № 4. С. 392.
- Chu J., Liu Z.Y., Zhao X.J., Yang E.C. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. № 12. P. 901. doi 10.1134/S1070328410120067
- Golovnev N.N., Solovyov L.A., Lesnikov M.K. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2017. V. 467. P. 39.
- Braga D., Grepioni F., Lampronti G.I. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 12. P. 5621.
- Braga D., Grepioni F., Maini L. et al. // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. P. 3521.
- Solovyov L.A., Golovnev N.N., Molocheev M.S., Lesnikov M.K. // *J. Coord. Chem.* 2017. V. 70. P. 1884.
- Головнев Н.Н., Молокеев М.К., Лесников М.К. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 6. С. 761 (Golovnev N.N., Molocheev M.S., Lesnikov M.K. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 746. doi 10.1134/S0036023617060092).
- Chierotti M.R., Gaglioti K., Gobetto R. et al. // *Cryst-EngComm.* 2013. V. 15. P. 7598.
- Gryl M., Stadnicka K. // *Acta Crystallogr. E.* 2011. V. 67. P. m571.
- Braga D., Grepioni F., Maini L., Prosperi S. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 7715.
- Golovnev N.N., Molocheev M.S., Sterkhova I.V., Lesnikov M.K. // *Inorg. Chem. Commun.* 2018. V. 97. P. 88.
- Sinn E., Flynn C.M., Jr., Martin R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 2. P. 489.
- Türkel N., Aksoy M. S. // *ISRN Anal. Chem.* 2014. V. 2014. P. 1.
- Korpi H., Sippola V., Filpponen I. et al. // *Appl. Catal. A.* 2006. V. 302. № 2. P. 250.
- Garcia H.C. // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. P. 1125.
- Gerasimova T.P., Katsyuba S.A. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 1787.
- Sheldrick G.M. // *Acta. Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (Netherlands): Univ. of Utrecht, 2008.
- Brandenburg K., Berndt M. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT. Postfach, 2005. P. 1251.
- Cambridge Structural Database. Version 5.36. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2018.
- Lewis T.C., Tocher D.A., Price S.L. // *Cryst. Growth Des.* 2004. V. 4. № 5. P. 979.
- Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 252 с.
- Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: Академкнига, 2007. 895 с.