

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЛЕСНИКОВ Максим Кириллович

**Синтез, структура и свойства комплексов
s- и *3d*-металлов с барбитуровыми кислотами**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Головнев Николай Николаевич

Красноярск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах	10
1.2. Физико-химические свойства барбитуровых кислот	13
1.2.1. Растворимость, таутомерия и термическая устойчивость	14
1.2.2. Полиморфизм и кислотно-основные свойства	18
1.2.2.1. Полиморфизм	18
1.2.2.2. Кислотно-основные свойства	24
1.2.3. Спектроскопические свойства	25
1.2.3.1. УФ-спектры поглощения водных растворов	25
1.2.3.2. ИК-спектры	28
1.3. Комплексные соединения барбитуровых кислот	31
1.3.1. Комплексы металлов с барбитуровой кислотой	31
1.3.1.1. Комплексы ионов <i>d</i> -металлов	31
1.3.1.2. Комплексы <i>s</i> -металлов с барбитуровой кислотой	35
1.3.2. Тиобарбитуратные комплексы металлов	39
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1. Реактивы, оборудование и методы исследования	50
2.1.1. Список использованных реактивов	50
2.1.2. Методы исследования	50
2.2. Список синтезированных соединений	55
2.3. Синтез соединений	55
2.3.1. Барбитураты металлов	57
2.3.2. 1,3-Диэтил-2-тиобарбитураты металлов	61
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	64
3.1. Структура и свойства однородных барбитуратов металлов	64
3.1.1. Катена-диаквабарбитурат лития, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')]_n$	64
3.1.2. Полимерные барбитураты калия и цезия	67

3.1.3.	Комплекс $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-HBA-O,O,O}')_2]_n$	71
3.1.4	Гидратированные и безводный барбитураты кобальта(II)	75
3.2.	Дипиридил–барбитуратные комплексы меди(II)	82
3.2.1.	Биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Vipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	83
3.2.2.	Моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{Vipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	88
3.2.3.	Соединение $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	91
3.3.	Структура и свойства 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов металлов	97
3.3.1.	Аква-1,3-диэтил-2-тиобарбитураты марганца(II)	97
3.3.1.1.	Координационный полимер $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DETBA})_2]_n$	97
3.3.1.2.	Трехядерный комплекс $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETBA})_6]$	101
3.3.1.3.	Моноядерный комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	104
3.3.2.	Внешнесферные комплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)	107
3.3.3.	Структура $[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{DETBA})_4]$ (BuOH – <i>n</i> -бутанол)	113
3.4.	Гидраты однородных комплексов металлов с анионами барбитуровых кислот	117
	ВЫВОДЫ	123
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
	ПРИЛОЖЕНИЕ	136

Обозначения и сокращения

H₂BA – барбитуровая кислота

HBA⁻, BA²⁻ – анионы барбитуровой кислоты

HDETBA – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота

DETBA⁻ – анион 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты

H₂TBA – 2-тиобарбитуровая кислота или тиобарбитуровая кислота

HTBA⁻, TBA²⁻ – анионы 2-тиобарбитуровой кислоты

BuOH – бутанол-1

Віру – 2,2'-дипиридил

ВС – водородные связи

ЖМКО – теория жестких и мягких кислот и оснований

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ИК-спектр – инфракрасный спектр

ЭСП – электронный спектр поглощения

ТГ – термогравиметрия

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ФЛ – фотолюминесценция

СДО – спектр диффузного отражения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Барбитуровые кислоты содержат 2,4,6-триоксо- или 2-тио-4,6-диоксогексагидропиримидиновое кольцо, первые из них также называют барбитуровыми, а вторые – 2-тиобарбитуровыми или просто тиобарбитуровыми кислотами. Их отдельные представители обладают анестезионными, седативными, антиконвульсионными, антимикробными, антигрибковыми, антивирусными и антираковыми свойствами [1].

Барбитуровая (H_2BA), тиобарбитуровая (H_2TBA) кислоты и их производные образуют с ионами металлов соединения, которые могут обладать антибактериальной и антираковой активностью, магнитными, оптическими и люминесцентными свойствами, а также использоваться в химическом анализе и органическом синтезе [2-6]. Как полифункциональные лиганды с расходящимися центрами связывания, анионы барбитуровых кислот способны образовывать с ионами металлов координационные полимеры с канальной структурой перспективные для применения в катализе и сорбции. Особое внимание заслуживают нейтральные однородные комплексы, не содержащие противоионы, которые часто заполняют полости в кристаллической решетке. С учетом возможного разнообразия в способах координации барбитуровых кислот можно ожидать, что при кристаллизации из водного раствора нейтрального однородного комплекса можно получить несколько соединений, содержащих разные количества координированных молекул воды. Это позволило бы существенно расширить круг изученных веществ, но данное предположение нуждается в экспериментальном обосновании. Барбитуратные лиганды содержат несколько доноров и акцепторов водородной связи и могут участвовать в π - π -взаимодействии, что в сочетании с их полифункциональностью и способностью существовать в виде нескольких таутомеров обуславливает богатое разнообразие молекулярного и супрамолекулярного строения их соединений [2]. Систематическое исследование структуры и свойств комплексов металлов с анионами большинства барбитуровых кислот не проводилось, а полученные данные о молекулярном и надмолекулярном строении носят единичный характер [7]. Поэтому синтез, изучение строения и физико-химических свойств этих соединений является актуальной фундаментальной задачей. В качестве объектов исследования выбраны малоизученные комплексы s - и $3d$ -металлов с барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотами (HDETBA).

Степень разработанности темы. На сегодняшний день имеются сведения о синтезе, строении и свойствах небольшого числа комплексных соединений металлов,

содержащих барбитурат- и 1,3-диэтилбарбитурат-ионы. В обзоре Махмудова и др. [2] и Кембриджской базе структурных данных [7] содержатся данные о структуре только четырех комплексов Mn(II) [8], Cu(II) [9], Zn(II) [10] и Rb(I) [11] с однозарядным барбитурат-ионом НВА⁻ и комплекса Pd(II) с двухзарядным анионом ВА²⁻ [12]. Строение и физико-химические свойства соединений N,N'-производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот с металлами практически не изучены, так данные о структуре 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов металлов на момент начала работы вообще отсутствовали. Из смешаннолигандных комплексов металлов с барбитурат-ионами были известны две структуры соединений Zn(II) и Pd(II). Практически не анализировались способы сборки сеток водородных связей в кристаллах, например, с использованием анализа набора графов [13, 14]. Настоящая работа частично восполняет перечисленные выше пробелы.

Цель работы – синтез, изучение структуры и физико-химических свойств комплексных соединений катионов *s*- и *3d*-металлов с анионами барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- синтез однородных барбитуратных комплексов *s*- и *3d*-металлов;
- получение 2,2'-дипиридил-барбитуратных комплексов Cu(II);
- синтез 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов *3d*-металлов;
- исследование влияния рН, температуры и времени кристаллизации на состав продуктов;
- исследование состава, молекулярного строения и свойств синтезированных комплексных соединений методами рентгеноструктурного анализа (**РСА**), рентгенофазового анализа (**РФА**), элементного (**СНNS**) и спектрофотометрического анализа, ИК-спектроскопии, термографии (**ТГ/ДСК**), электронной спектроскопии поглощения (**ЭСП**), спектроскопии диффузного отражения (**СДО**), фотолюминесценции (**ФЛ**).
- описание упаковки и конформационных состояний органических лигандов (**НВА⁻**, **ВА²⁻**, **ДЕТВА⁻**, **Віру**), топологии решеток и сеток водородных связей в кристаллах.

Научная новизна. Получены шестнадцать новых комплексов, образованных анионами барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот с ионами *s*- и *3d*-металлов. Определена их молекулярная структура, термические и спектроскопические характеристики.

В синтезированных соединениях установлены ранее неизвестные способы координации лигандов: четыре для HBA^- , один – BA^{2-} и один – DETBA^- . Показано, что ионы HBA^- и DETBA^- не образуют хелаты и могут связывать от 1 до 6 ионов металлов; координационное число иона металла в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах не превышает 6, а в комплексах с HBA^- оно достигает 9; ионы металлов связаны с HBA^- через атомы кислорода; в комплексе Cu(II) реализован новый тип координации BA^{2-} только через атом азота; ионы DETBA^- в комплексах с ионами $3d$ -элементов (Mn^{2+} и Co^{2+}) и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+}) координированы через атомы O; в барбитуратах металлов (M) при движении по группе 1A «сверху вниз» увеличивается координационное число M^+ и уменьшается содержание воды; ионы HBA^- , в отличие от DETBA^- , в комплексах связаны водородными связями в бесконечные цепи и чаще участвуют в π - π -взаимодействии.

Проанализированы упаковка, конформационные состояния органических лигандов, новые топологии кристаллических решеток и сеток водородных связей в соединениях.

Показано, что в зависимости от температуры и скорости кристаллизации нейтральные однородные комплексы Co(II) и Mn(II) с HBA^- и DETBA^- соответственно образуют несколько соединений, содержащих разное количество координированных молекул воды.

Установлено, что в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов ион DETBA^- может существовать в виде двух конформеров. Комплексы могут содержать как один из двух, так и оба конформера.

Теоретическая и практическая значимость. Разработка методик синтеза и данные о молекулярном и надмолекулярном строении, термических и спектроскопических свойствах комплексных соединений металлов с барбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотами являются вкладом в координационную химию. Установленные способы координации лигандов позволят повысить достоверность прогнозов о строении еще неизученных соединений. Рентгенограммы и ИК-спектры могут быть использованы для идентификации соединений. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных и являются общедоступными.

Методология и методы диссертационного исследования. Настоящая работа относится к области координационной, структурной и синтетической химии. Методология исследования включает синтез новых комплексных соединений, подтверждение их индивидуальности методом РФА, установление состава с помощью

физико-химических методов анализа, получение монокристаллов или порошков пригодных для РСА, определение кристаллической структуры и анализ надмолекулярной (супрамолекулярной) структуры. Новые соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, СНNS, ТГ/ДСК, ИК-спектроскопии, ЭСП, СДО и ФЛ.

На защиту выносятся:

– установленные закономерности влияния природы металла, лиганда и условий синтеза на строение и физико-химические свойства барбитуратов и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов;

– методики синтеза, кристаллическая структура, термические и спектроскопические свойства 16 новых комплексных соединений катионов *s*- (Li^+ , K^+ , Cs^+ , Ba^{2+}) и *3d*-металлов (Co^{2+} , Cu^{2+}) с анионами барбитуровой (HBA^- , BA^{2-}) и *3d*-металлов (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) с анионом 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой (DETBA^-) кислот;

– результаты описания упаковки и конформационного состояния ионов HBA^- , BA^{2-} , DETBA^- и молекул Віру , топологии кристаллических решеток и сеток водородных связей в кристаллах;

– новые способы координации ионов HBA^- и DETBA^- в комплексах металлов;

– экспериментально обоснованный на примере образования комплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HBA})_2]$ ($x = 2, 4$) и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DETBA})_2]$ ($x = 2, 3.33$ и 4) вывод о том, что в зависимости от условий кристаллизации из водного раствора можно получить нейтральные однородные комплексы, содержащие различное число координированных молекул воды;

– установленный факт существования иона DETBA^- в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов в виде двух конформеров.

Личный вклад автора. Получение монокристаллов и порошков соединений, запись и интерпретация ИК-спектров, ЭСП и СДО выполнены диссертантом. РСА, РФА и ТГ/ДСК измерения, а также анализ полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Обзор и анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание научных статей проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектив Свободный-2016» (Красноярск 2016), 54-й международной научной студенческой конференции МНСК-2016 (Новосибирск 2016), 28-й научно-практической конференции «Современные тенденции развития науки и технологий» (Белгород 2016),

XXVII международной Чугаевской конференции по координационной химии, включая IV молодежную школу-конференцию «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Нижний Новгород 2017), XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», включая школу молодых ученых «Современные физико-химические методы в координационной химии» (Туапсе 2018), 4-й всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово 2018).

Публикации. Результаты работы изложены в 9 статьях входящих в международную базу научного цитирования Web of Science, из них 4 – опубликованы в российских журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 5 – в зарубежных рецензируемых изданиях, а также в виде 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также публикацией основных результатов в рецензируемых отечественных и международных журналах.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (124 наименования) и приложения. Работа изложена на 160 страницах, содержит 121 рисунок и 28 таблиц.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллах

Барбитуровые кислоты могут участвовать в различных нековалентных взаимодействиях и поэтому перспективны для создания различных супрамолекулярных структур, важных в фармацевтике, молекулярном распознавании и катализе [2]. Следует отметить, что анализу межмолекулярных взаимодействий, во многом определяющим физико-химические свойства твердых веществ, уделяется недостаточное внимание в современной научной литературе [15].

Согласно принципу «природа не терпит пустоты» известно очень мало структур, имеющих значительную долю «пустого» (не заполненного веществом) пространства, например, цеолиты. Плотная упаковка в кристаллах есть следствие обеспечения условий для максимально возможных межмолекулярных взаимодействий Ван-дер-Ваальса. При переходе от молекул к димерам, тримерам, высшим олигомерам и, наконец, к кристаллам взаимное расположение молекул становится проще. Молекулы «втискиваются» во впадины, образованные их соседними молекулами, таким образом, что при этом достигается максимальное число межмолекулярных контактов.

В области инженерии (конструирования) кристаллов особое внимание следует уделять именно межмолекулярным взаимодействиям, которые рассматриваются в рамках сравнительно молодой дисциплины – супрамолекулярная химия. Она – одна из наиболее стремительно развивающихся областей экспериментальной и теоретической химии. Супрамолекулярная химия имеет дело преимущественно с водородными связями (ВС). Другими важными нековалентными взаимодействиями являются ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, катион- π , π - π -взаимодействия и Ван-дер-Ваальсовы [15].

ВС можно рассматривать как особый вид диполь-дипольных взаимодействий, в которых атом водорода, присоединенный к более электроотрицательным атомам, притягивается к диполю соседней молекулы или функциональной группы. Дж. Джеффри [16] разбил ВС по энергии на три основные категории: сильные, средние и слабые (табл. 1). Благодаря своей пространственной направленности и часто относительной силе (энергия связи – до 120 кДж/моль) ВС связь считается ключевым взаимодействием в супрамолекулярной химии. Общепринято считать, что в случае ВС между нейтральными молекулами существует прямо пропорциональная зависимость между энергией ее образования (или силой) и кристаллографически определенным расстоянием между донором (D) и акцептором (A) водородной связи (D–H \cdots A).

Классификация и свойства водородных связей в зависимости от типа взаимодействия, энергии связи (E), длин связей (d) и углов (\angle)

Параметры	Типы водородных связей		
	Сильная	Средняя	Слабая
Связь D–H...A	Преимущественно ковалентная	Преимущественно электростатическая	Электростатическая
E , кДж/моль	60–120	16–60	< 12
$d(\text{H}\cdots\text{A})$, Å	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
$d(\text{D}\cdots\text{A})$, Å	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
$\angle\text{D–H}\cdots\text{A}$, град	175–180	130–180	90–150

В последнее время в литературе большое внимание при построении органического кристалла уделяется роли слабых ВС, например, C–H...O, C–H...S и т.п.

Относительно слабым является π - π -взаимодействие (π -стэкинг) между ароматическими кольцами. Существует два основных типа π -стэкинга: «плоскость к плоскости» и «торец к плоскости» (рис. 1).

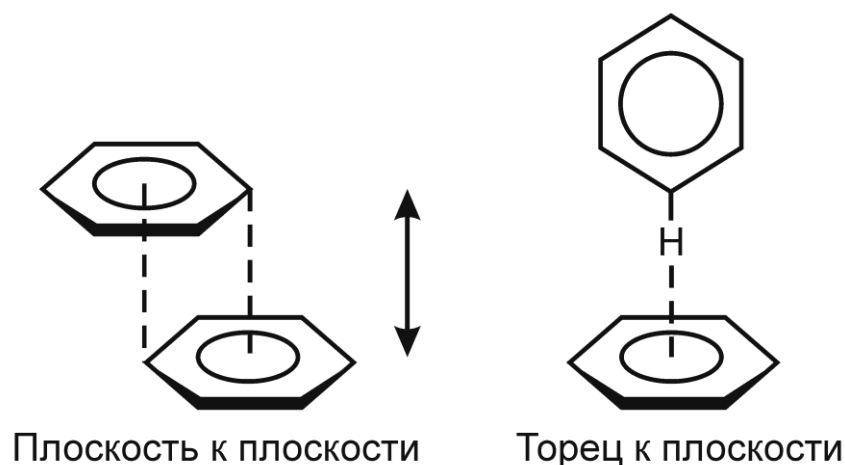


Рис. 1. Два основных типа π - π -взаимодействия

На практике, наряду с двумя основными типами π - π -взаимодействия, известно большое число примеров с промежуточным поведением. Отметим, что полное перекрытие ароматических колец в случае π -стэкинга типа «плоскость к плоскости» должно привести к их взаимному отталкиванию. В случае участия в π - π -связывании одинаковых молекул они могут по-разному располагаться относительно друг друга. Если молекулы, участвующие в π - π -связывании, располагаются в одном и том же направлении (параллельны), то такой тип взаимодействия называется «голова-к-голове» (head-to-head). Если молекулы антипараллельны, то это π - π -взаимодействие обозначается как «голова-к-хвосту» (head-to-tail). Природа стэкинг-эффекта до сих пор

остаётся предметом дискуссий. Одни ученые считают, что он связан преимущественно с участием электростатических сил, другие отмечают более важную роль Ван-дер-Ваальсовых (дисперсионных) сил [15].

Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия возникают вследствие поляризации электронного облака из-за соседства близлежащих ядер. Эти силы не являются направленными и поэтому обладают ограниченными возможностями при конструировании конкретных кристаллических структур. Также эти взаимодействия вносят основной вклад в притяжение в случае хорошо поляризуемых («мягких») согласно концепции **ЖМКО**) частиц. При этом важную роль играют дисперсионные силы, обеспечивающие притяжение за счет взаимодействий между флуктуирующими мультиполями (квадруполь, октуполь и др.) соседних молекул.

Как правило, отсутствует какой-либо тип доминирующего нековалентного взаимодействия. Большое значение в конструировании кристаллов имеет синергетическая взаимосвязь различных межмолекулярных нековалентных взаимодействий.

Образование водородных связей и их взаимная ориентация во многом определяют структуру твердого вещества. Поэтому была разработана система обозначений, при помощи которой можно описывать способ сборки ансамблей из сеток ВС в кристаллы. Эта система полезна при идентификации кристаллических форм, топологий и способов ассоциации родственных групп в разнообразных структурах. Такой номенклатурой для ВС является *анализ набора графов* [13, 14]. При его использовании все кристаллические структуры, содержащие ВС, сводятся к комбинациям четырех простых структурных типов, обозначенных следующим образом: С – цепи (chains), R – кольца (rings), S – фрагменты с внутримолекулярными водородными связями (от англ. self), D – другие фрагменты конечных размеров. К этим основным обозначениям добавляют нижний индекс d , указывающий число доноров ВС, а также верхний индекс a , указывающий число акцепторов ВС в данном фрагменте. Общее число атомов n , включая атомы водорода, в данном фрагменте называют степенью фрагмента и указывают в скобках в конце обозначения структурного типа. Таким образом, полное обозначение набора графов (дескриптора) можно представить в виде $G_d^a(n)$. Структуру, содержащую водородную связь только одного типа, называют *мотивом*. Если в структуре есть более одного мотива, то можно приписывать дескрипторы набора графов каждому мотиву по отдельности, считая, что все другие мотивы отсутствуют. Такие дескрипторы называют *набором графов первого уровня*, и все вместе они образуют единичный набор графов, обозначаемый символом N_1 . Наиболее интересные случаи наблюдаются при взаимодействии двух и более мотивов. Для этих случаев введены более сложные наборы

графов второго (две водородные связи) уровня (N_2) и третьего (три водородные связи) уровня (N_3). Существует мнение [13-15], что анализ набора графов потенциально представляет мощный инструмент инженерии кристаллов.

1.2. Физико-химические свойства барбитуровых кислот

Барбитуровыми кислотами называются соединения, содержащие 2,4,6-триоксо- или 2-тио-4,6-диоксогексапиримидиновое кольцо; в последнем случае они носят название 2-тиобарбитуровые или просто тиобарбитуровые кислоты. Несмотря на номенклатуру, введенную ИЮПАК, традиционные названия «барбитуровая кислота» и «тиобарбитуровая кислота», наряду с обозначениями ее замещенных, представляются более удобными для описания. Поэтому здесь и далее будут использованы взаимозаменяемые термины «барбитураты», «тиобарбитураты» для характеристики общих производных, тогда как подклассы и индивидуальные соединения будут называться в соответствии с положением замещения, например, 1,3-диэтил-2-тиобарбитураты, 5,5-диэтилбарбитураты [17].

Барбитуровая и 2-тиобарбитуровая кислоты являются родоначальниками целых классов лекарственных препаратов, именуемых соответственно барбитуратами и тиобарбитуратами. К настоящему моменту получено большое число замещенных барбитуровых кислот, часть из которых обладает лекарственными свойствами и применяется в медицине в качестве обезболивающих и успокоительных средств. Препараты на основе барбитуратов представляют собой порошки с горьким вкусом и без запаха. Вследствие расщепления в печени с неодинаковой скоростью, подразделяются на препараты кратковременного (гексобарбитал, пентобарбитал) среднего (бутабарбитал, апробарбитал) и длительного действия (барбитал, тиопентал, фенобарбитал) [1, 18].

Из-за большого объема информации в литературном обзоре рассмотрены свойства только барбитуровой (H_2BA), 2-тиобарбитуровой (H_2TBA) и N,N' -замещенного производного H_2TBA – 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот ($HDETBA$). Во-первых, синтезу, изучению строения и свойств комплексов металлов с анионами кислот H_2BA и $HDETBA$ посвящена настоящая работа. Во-вторых, сравнение полученных данных с опубликованными для H_2TBA позволит проследить закономерности влияния природы донорных атомов и заместителей на строение образующихся комплексов, как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровне.

1.2.1. Растворимость, таутомерия и термическая устойчивость

Барбитуровая кислота (рис. 2) – бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в горячей воде, метаноле и плохо растворимое в этиловом спирте и ацетоне [17, 18].

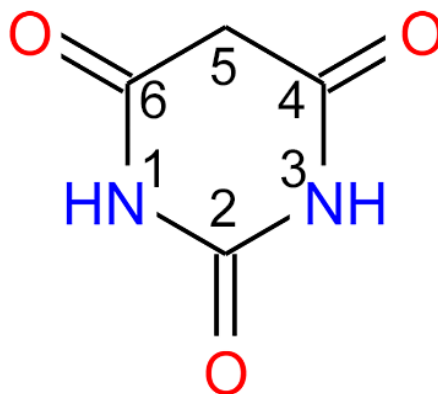


Рис. 2. Графическая формула молекулы H₂BA с нумерацией атомов в кольце

Большинство молекул производных пиримидина находятся в кето-конфигурации и реже в форме енольного таутомера. Однако, барбитуровые кислоты отличаются от других родственных пиримидиновых соединений тем, что они могут существовать в виде нескольких устойчивых таутомеров. Они могут образоваться в результате переноса атомов водорода иминной и метиленовой C(5)H₂ групп к атомам кислорода карбонильных групп, что может быть отнесено к лактам-лактимной таутомерии [2, 18]. Барбитуровая кислота содержит три лактамные группы. В принципе, одна, две или все три из них могут быть преобразованы в лактимные группы (рис. 3).

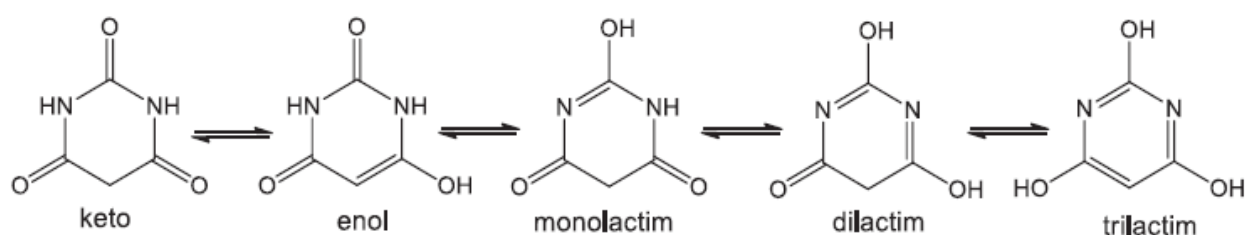


Рис. 3. Лактам-лактимная таутомерия барбитуровой кислоты [2]

В принципе, возможно существование барбитуровой кислоты в растворе в виде 11 таутомеров (рис. 4). Однако, в твердом состоянии и в водном растворе преимущественно находятся только формы N1 и N2. Существование напряженной структуры изомера N9 предположено лишь на основании теоретических расчетов [19].

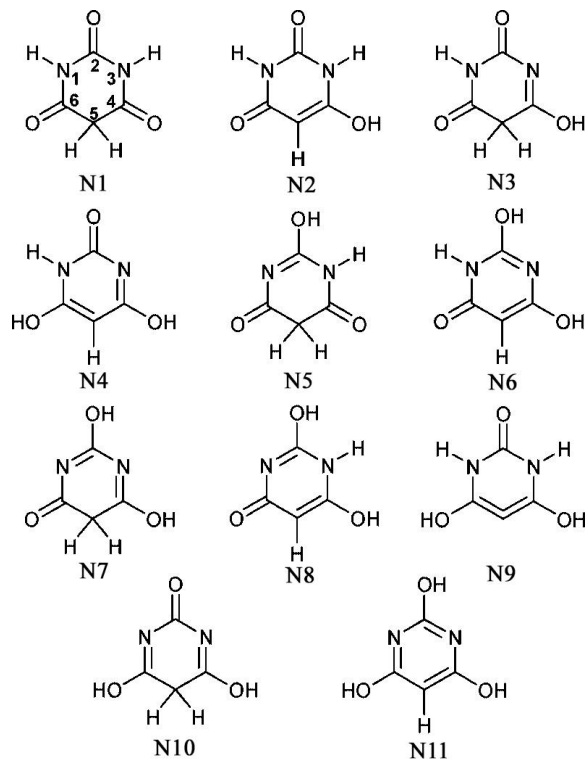


Рис. 4. Возможные таутомерные формы барбитуровой кислоты [19]

Благодаря наличию в структуре 2,4,6-триоксопиримидинового кольца, барбитуровая кислота отличается относительно высокой устойчивостью к деструктурирующим факторам. В частности, она имеет достаточно высокую температуру плавления, равную 245°C. Но уже при этой температуре наблюдается частичное разложение соединения, усиливающееся с ростом температуры [20].

Замена атома кислорода в H_2BA (в положении 2) на атом серы приводит к образованию 2-тиобарбитурбитуровой кислоты (рис. 5). В чистом виде H_2TBA – мелкокристаллический порошок белого или светло-розового цвета. Кислота хорошо растворима в метаноле, но плохо растворима в воде, этиловом спирте и ацетоне [21].

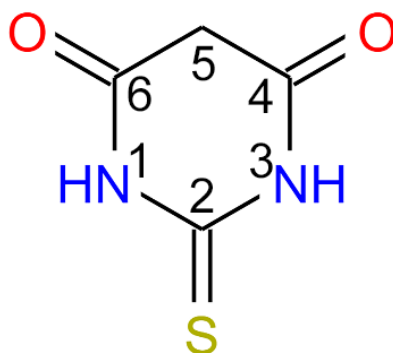


Рис. 5. Графическая формула молекулы H_2TBA с нумерацией атомов в кольце

Вклад атома серы в общую стабилизацию структуры минимален, поэтому термическое поведение 2-тиобарбитуровой кислоты схоже с поведением барбитуровой кислоты. Постепенное нагревание до 250°C приводит к разрушению кристаллической решетки и переходу твердого вещества в жидкое состояние. Уже при этой температуре наблюдается процесс термической декомпозиции [22].

Как и для H₂BA, наличие в молекуле H₂TBA трех подвижных атомов водорода и трех центров, склонных к енолизации, позволяет предположить существование большого числа таутомерных форм (рис. 6).

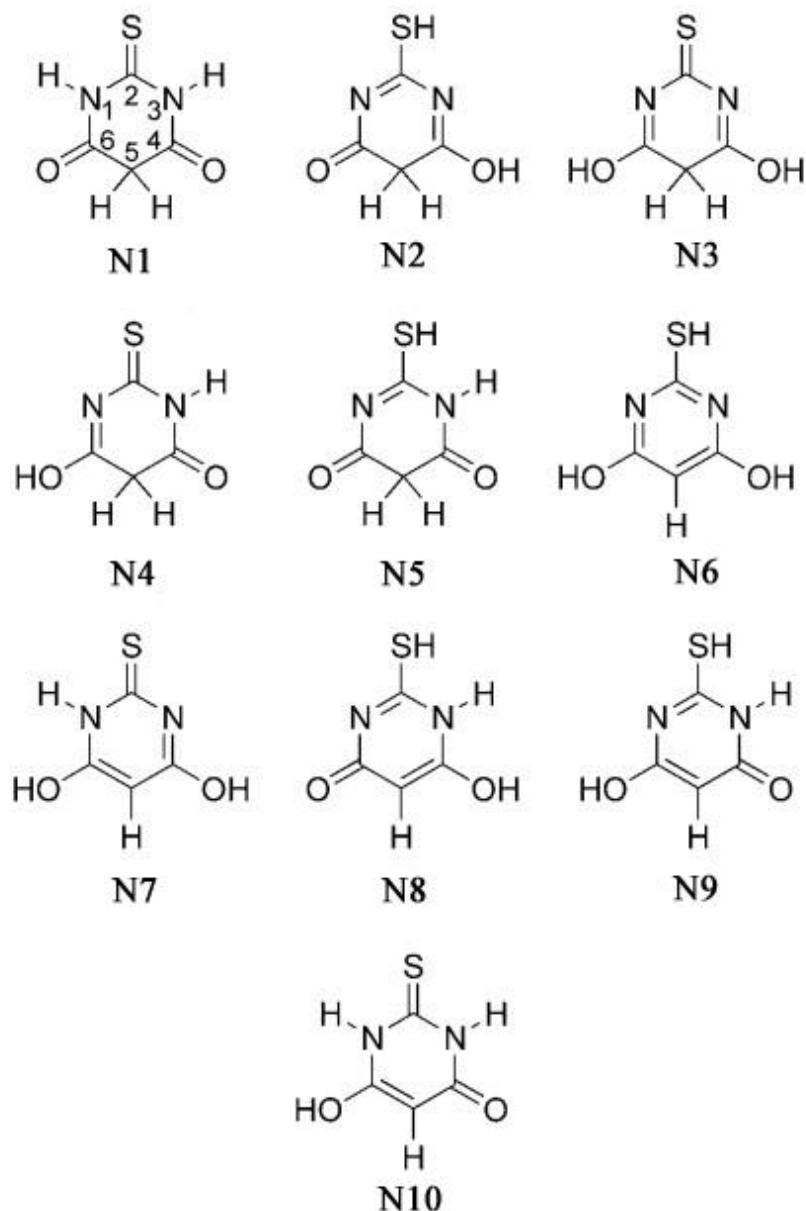


Рис. 6. Возможные изомеры 2-тиобарбитуровой кислоты [22]

Согласно результатам работы [23], в изученных растворах H₂TBA существует преимущественно в виде изомеров N1 и N10. Эти данные дополнительно подтверждены теоретическими расчетами [24]. В растворах, при увеличении диэлектрической

проницаемости растворителя, равновесие смещается в сторону более полярного енольного таутомера N10. Несмотря на небольшое различие в составе и строении (атом S вместо O), тиобарбитуровая кислота проявляет большую склонность к енолизации, чем барбитуровая кислота.

В отличие от барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот, сведений о свойствах 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (HDETBA) в литературе содержится крайне мало.

При стандартных условиях HDETBA (рис. 7) – белый кристаллический порошок, который плохо растворим в воде, но хорошо растворим в метиловом и этиловом спирте, а также ацетоне [21].

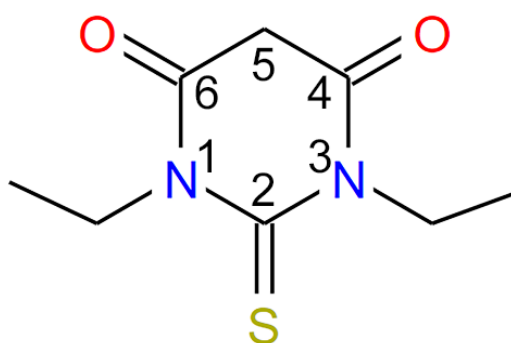


Рис. 7. Графическая формула молекулы HDETBA с нумерацией атомов в кольце

Согласно литературным данным [25, 26] для HDETBA предполагается существование двух таутомерных форм (рис. 8).

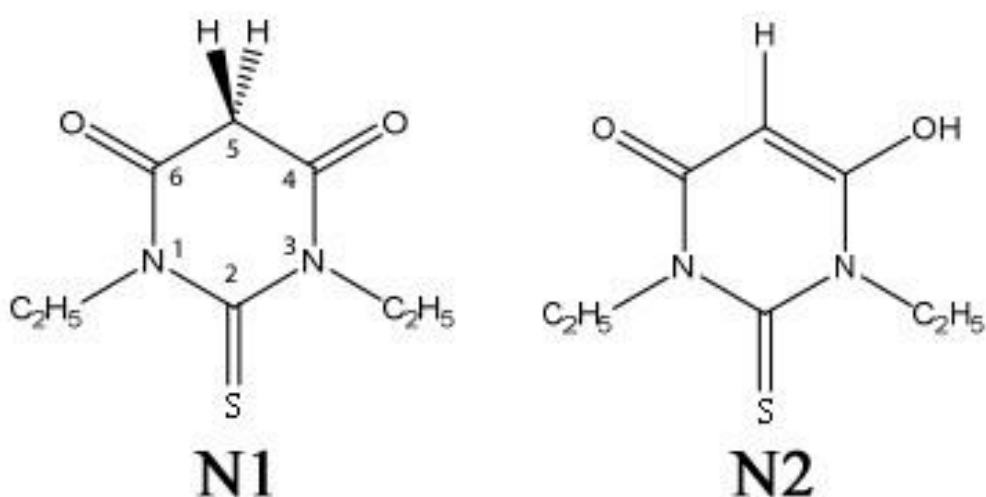


Рис. 8. Таутомерные формы HDETBA: N1 – кетонная, N2 – енольная

1.2.2. Полиморфизм и кислотно-основные свойства

1.2.2.1. Полиморфизм

В кристаллическом состоянии барбитуровая кислота существует в виде четырех полиморфных модификаций, а также в форме дигидрата [27-29]. Формы I, II и III состоят из молекул кетонного таутомера. Модификация IV состоит из молекул енольного таутомера.

Обобщенная схема получения и взаимных превращений кристаллических форм барбитуровой кислоты, построенная нами с использованием литературных данных [27-29], приведена на рис. 9.

Форма I получена Болтоном [27] кристаллизацией из раствора безводного этанола при низкой температуре. На воздухе она устойчива в течение длительного времени, однако в водном растворе постепенно переходит в более устойчивый полиморф II.



*– температура начала конверсии $>240^{\circ}\text{C}$

Рис. 9. Процессы твердофазных превращений кристаллических форм барбитуровой кислоты

Нагреванием любой формы до $240\text{--}250^{\circ}\text{C}$ можно получить высокотемпературную фазу, которую авторы [30] назвали высокотемпературной НТ-формой (НТ – high temperature) или формой III. При температурной конверсии, барбитуровая кислота частично подвергается деструкции, о чем свидетельствуют данные РФА.

Охлаждением свежеприготовленной высокотемпературной модификации III с последующим выдерживанием в течение 20 часов при комнатной температуре так же можно получить форму II. В свою очередь, модификация II при перекристаллизации из водных растворов, а также в условиях повышенной высокой влажности среды обратимо переходит в дигидрат [31].

При длительном перетирании (grinding) в агатовой ступке порошка формы II получается более термодинамически устойчивая форма IV. Обратный же переход при обычных условиях не происходит. Лишь нагреванием при 172°C модификации IV можно получить кетонную форму II (рис. 9). Стоит отметить, что длительное перетирание формы II не всегда приводит к образованию IV. Полное превращение достигается лишь в случае перетирания формы II в присутствии затравки полиморфа IV [19].

По мнению авторов [32], кристаллическая модификация IV является самой термодинамически устойчивой полиморфной формой при обычных условиях благодаря большому количеству водородных связей (ВС), которые стабилизируют структуру.

Данные авторов [19] указывают на возможность существования ещё одной неустойчивой полиморфной формы, состоящей из тригидрокси енольных молекул (таутомер N11, рис. 4). Со временем она постепенно переходит в форму I. Другие авторы [30] считают существование этого полиморфа достоверно не доказанным.

Водородные связи в разной степени стабилизируют структуры полиморфных модификаций, что обуславливает большую устойчивость одних форм по сравнению с другими. В литературе отсутствуют данные о ВС только для высокотемпературной полиморфной модификации.

Кристаллическая структура формы I состоит из бесконечных лент, образованных водородными связями, которые упаковываются по елочному типу (рис. 10).

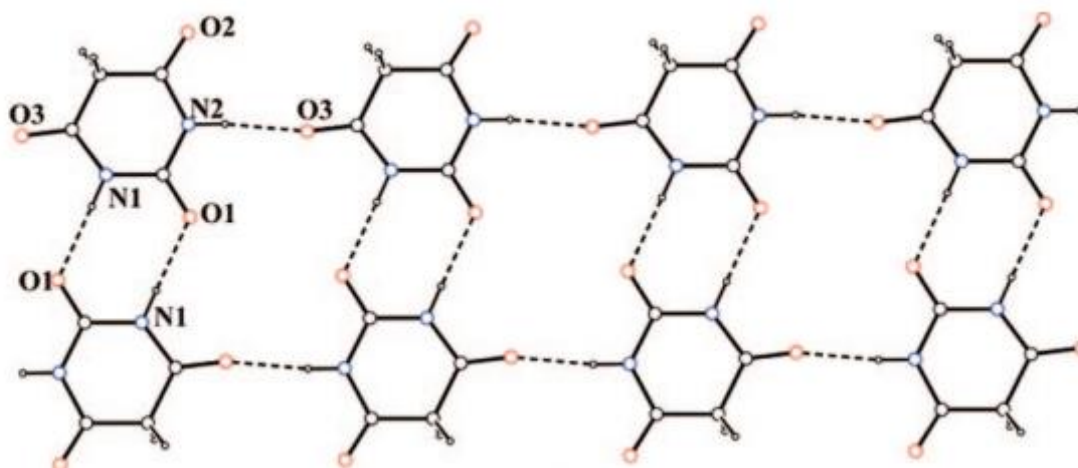


Рис. 10. Фрагмент слоя в полиморфе I [19]

Особенностью надмолекулярной структуры дигидрата барбитуровой кислоты является образование практически идеально плоских слоев (рис. 11). Молекулы барбитуровой кислоты связаны между собой только одной водородной связью N–H···O с образованием цепей [33]. Эти цепи связаны между собой ВС с участием молекул воды. При дегидратации уходящие молекулы воды образуют пустоты в кристаллической структуре, а ранее существовавшие водородные связи рвутся (рис. 12). За счет перестройки ВС каждая молекула в образующейся форме II связана уже четырьмя водородными связями с четырьмя такими же молекулами H₂BA, с образованием плоских слоев (рис. 13).

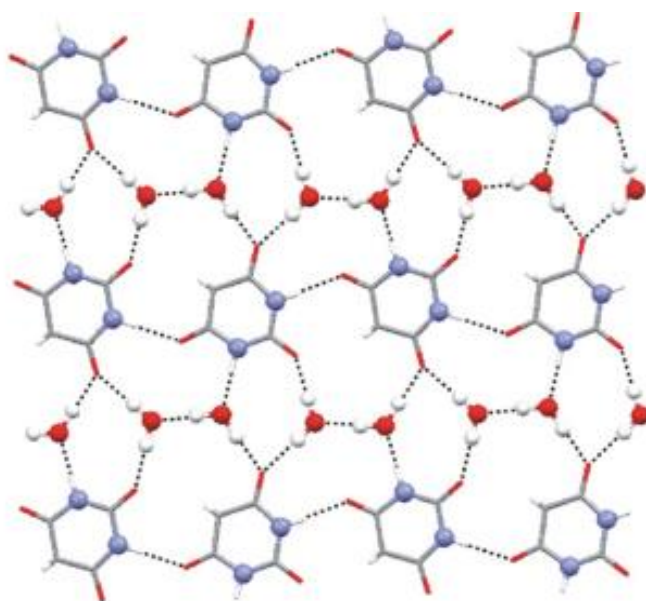


Рис.11. Слой в дигидрате барбитуровой кислоты [31]

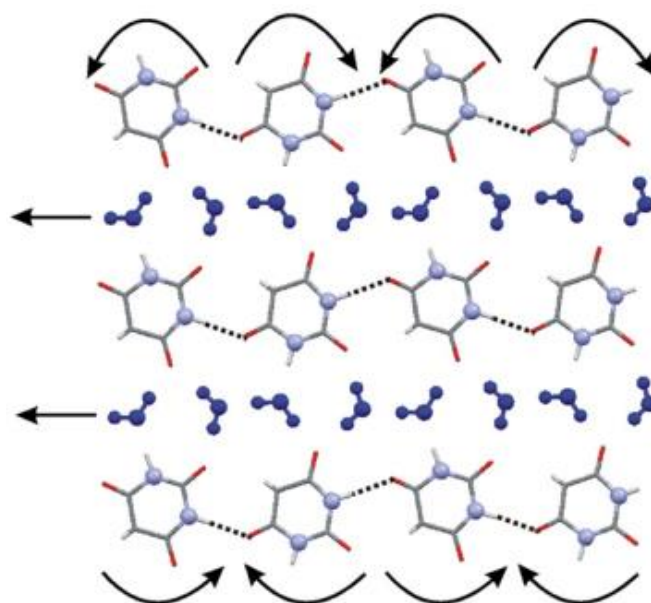


Рис. 12. Предполагаемые процессы перестройки водородных связей при обезвоживании дигидрата с образованием формы II [31]

Как отмечено в [33], требование относительно умеренных структурных изменений является правдоподобным объяснением перехода дигидрата именно в форму II (рис. 13), а не в форму I (рис. 10), которая имеет совершенно иную структуру «елочного» типа.

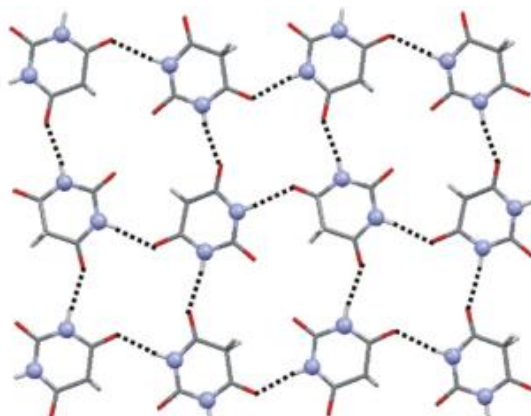


Рис. 13. Слой, образованный водородными связями в форме II [31]

В кристаллической структуре полиморфа IV (рис. 14) зигзагообразные цепи из плоских молекул енольного таутомера связаны между собой двумя водородными связями $N-H \cdots O$ [31]. Наличие гидроксидной группы в IV приводит к увеличению числа доноров ВС и связыванию цепей из молекул H_2VA уже двумя водородными связями $O-H \cdots O$, что в результате образует трехмерную объемную сеть.

Таким образом, в полиморфных модификациях, отличающихся кристаллическим строением и таутомерным составом, реализуется разная система ВС между молекулами H_2VA . Это обуславливает как относительную устойчивость модификаций, так и возможность перехода одной из них в другую.

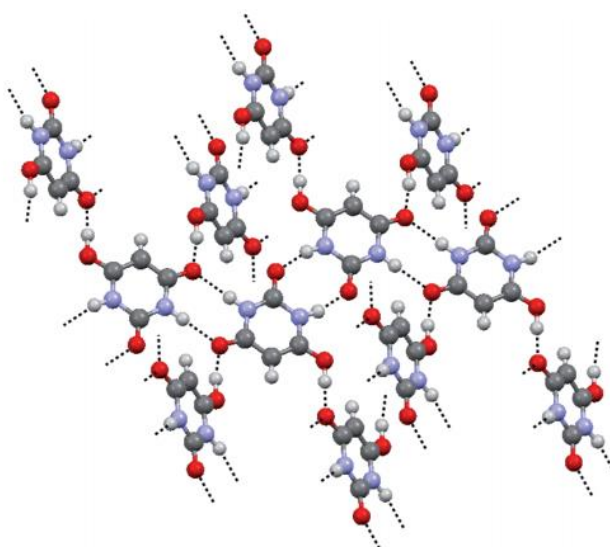


Рис. 14. Водородные связи в форме IV [32]

В отличие от барбитуровой кислоты, 2-тиобарбитуровая образует сразу шесть полиморфных модификаций и один гидрат. Способы получения и взаимные переходы кристаллических форм H_2TBA представлены на рис. 15.

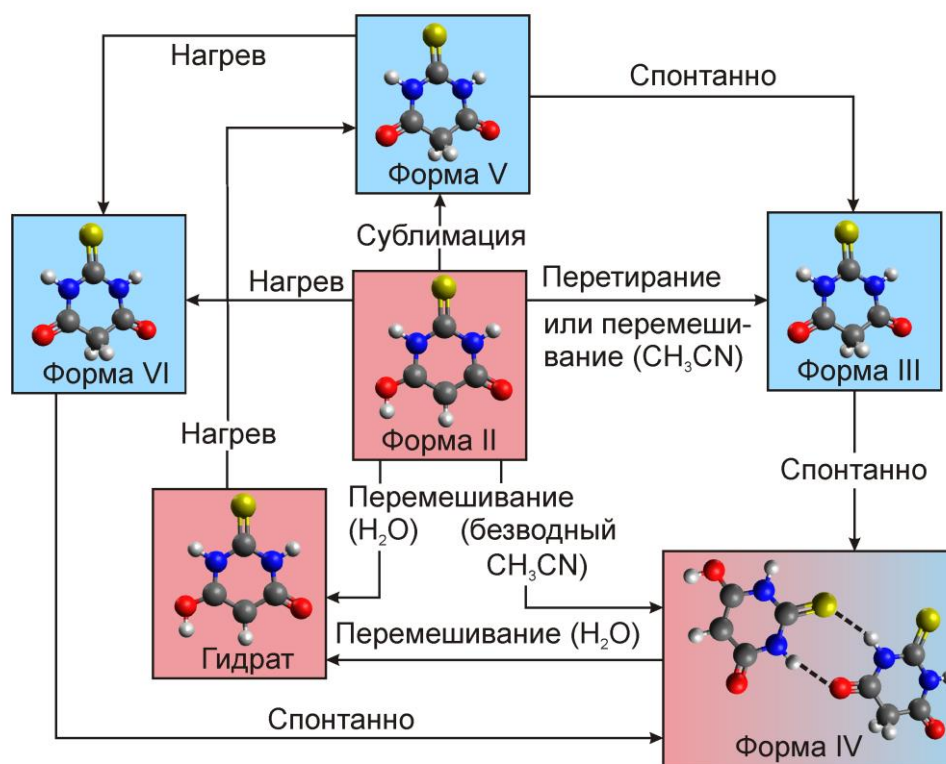


Рис. 15. Процессы твердофазной конверсии 2-тиобарбитуровой кислоты [34]

Данные по полиморфным и другим превращениям модификации I в литературе отсутствуют. Как уже отмечалось выше, самой термодинамически устойчивой при комнатной температуре оказалась форма IV, в которой на одну молекулу в кетонной форме приходится одна молекула в енольной форме [34]. Коммерчески доступная форма II (рис. 15), состоящая только из молекул енольного таутомера N10, так же достаточно устойчива при обычных условиях. Но при перетирании в агатовой ступке она переходит в III, а при сублимации в V. Кроме того, полиморфную модификацию V можно получить нагреванием гидрата. Если нагреть форму II, то получается полиморф VI. Модификации III, V и VI состоят только из молекул кетонного изомера. Уже при комнатной температуре неустойчивые формы III и V самопроизвольно переходят в полиморф IV. Причем кристаллы формы V сначала переходят в полиморфную модификацию III. Форма VI также не стабильна и, со временем, самопроизвольно переходит в самую устойчивую модификацию IV [34].

В метастабильной форме II образуются сильные водородные связи $O-H \cdots O$, которые, по-видимому, обеспечивают ее кинетическую инертность. Между молекулами

формы III образуются только водородные связи N–H···O, которых недостаточно для стабилизации кристаллической структуры. Этот факт объясняет малую устойчивость данной модификации. В самой термодинамически устойчивой при комнатной температуре форме IV каждая молекула H₂TBA образует пять водородных связей: одну O–H···O, две N–H···O и две N–H···S, что приводит к слоистой структуре. Как и в случае формы III, между молекулами формы V наблюдается лишь один тип водородной связи: N–H···O, что также снижает устойчивость этой формы. Молекулы формы VI связаны взаимодействиями N–H···O и N–H···S, но это не обеспечивает стабильность структуры VI [35].

Для 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты пока получена только одна полиморфная модификация I, состоящая из молекул в енольной форме. Это подтверждается данными РСА и ИК-спектроскопии [36]. Хотя, согласно теоретическим расчетам с использованием базиса B3LYP/6-31G(d), наиболее устойчивой в газовой фазе должны быть молекулы кетонного таутомера. Причина данного явления, по-видимому, состоит в стабилизации енольной структуры молекул в I многочисленными межмолекулярными водородными связями. Однако, в хлороформе молекулы HDETBA находятся в кетонной форме (рис. 16), так как в ИК-спектре раствора присутствуют полосы, соответствующие колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы и отсутствует полоса характерная для енольной группы.

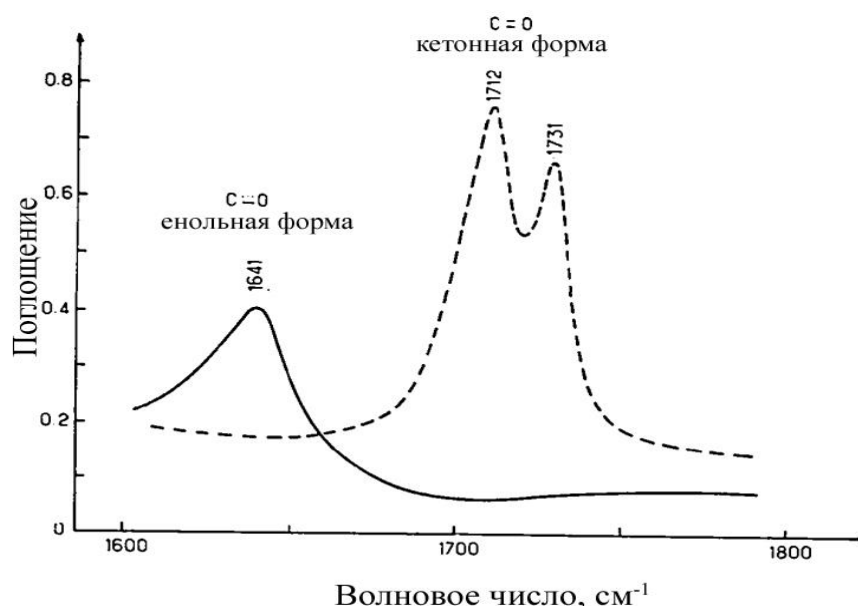


Рис. 16. ИК-спектры в диапазоне 1600-1800 см⁻¹: енольная форма в кристаллическом состоянии; кетонная форма в растворе хлороформа [36]

1.2.2.2. Кислотно-основные свойства

Барбитуровые кислоты H_2BA , H_2TBA и $HDETBA$ проявляют выраженные кислотные свойства за счет способности активированной CH_2 -группы терять один из протонов с образованием однозарядных анионов HBA^- , $HTBA^-$ и $HETBA^-$. При этом пиримидиновое кольцо дополнительно стабилизируется за счет резонансной делокализации заряда, как это показано для барбитуровой кислоты на рис. 17.

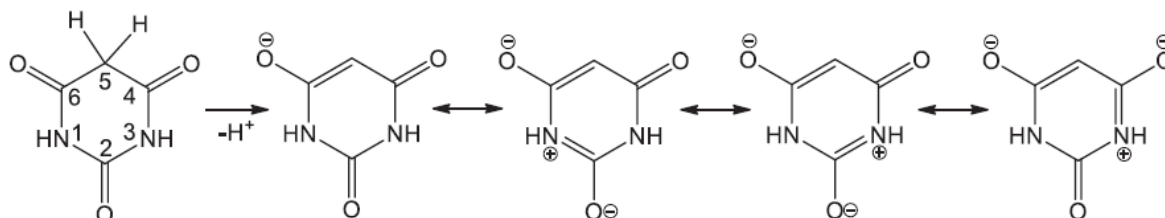


Рис. 17. Резонансные формы иона HBA^- [2]

H_2BA является слабой кислотой, значение $pK_{a1} = 4.03$. По второй ступени H_2BA заметно диссоциирует только в сильнощелочных растворах $pK_{a2} = 12.3$ [37]. При ее кислотной диссоциации по первой ступени образуется плоский карбанион и отрывается ион водорода в положении C5 (рис. 17). Это согласуется с тем, что пиримидиновое кольцо барбитуровой кислоты может быть легко функционализировано именно в положении C5. В то же время атомы водорода имидных групп $>NH$ отрываются и замещаются с большим трудом. Поэтому при комплексообразовании с ионами металлов именно водород в положении 5 должен замещаться в первую очередь. Поскольку сера(-2) способна окисляться, то тиобарбитуровые кислоты проявляют большую реакционную способность, чем оксibarбитуровые [17, 18, 21]. В целом, специфическая биологическая активность тиобарбитуратов обусловлена как раз-таки наличием атома серы в положении 2. Это так же влияет на такие свойства, как липофильность, длительность наркотического эффекта и общие лечебные свойства препаратов [38].

По литературным данным [24, 39], для тиобарбитуровой кислоты значение pK_{a1} изменяется в пределах 1.9-2.3, а значение $pK_{a2} - 10.2-10.8$. К настоящему времени нет единого мнения как о составе и заряде химических форм тиобарбитуровой кислоты во всем интервале pH, так и о природе равновесий, соответствующих величинам pK_{a1} и pK_{a2} . Однако, подавляющее число экспериментальных данных [35] указывает на то, что значение pK_{a1} относится к диссоциации H_2TBA , а pK_{a2} к кислотной диссоциации $HTBA^-$.

Представленные данные свидетельствуют о том, что H_2TBA проявляет более сильные кислотные свойства, чем H_2BA . В то же время по отношению к сильным

минеральным кислотам в некоторых органических растворителях H_2TBA способна проявлять и основные свойства [39]. Реакционную способность молекулы 2-тиобарбитуровой кислоты определяет наличие нескольких активных нуклеофильных центров, таких как 2-тиольный и 5-метиленовый CH_2 -центр (рис. 5), склонных к реакциям конденсации [18, 21].

Также, как и ее 1,3-незамещенные аналоги, HDETBA за счет кислотного характера атома водорода CH_2 -группы проявляет кислотные свойства. Если судить о её силе, то следует учитывать число, а также положение заместителей в пиримидиновом кольце. Так 1-монозамещенные, а также 1,5-дизамещенные и 1,3-дизамещенные барбитураты и тиобарбитураты проявляют выраженные кислотные свойства. В то же время 5,5-дизамещенные и 1,5,5-тризамещенные барбитураты являются слабыми кислотами, что может быть связано с эффектом сверхсопряжения.

Согласно данным работы [40], pK_{a1} HDETBA равно 2.78 при $I = 0.25$ моль/л (KCl) и 298K, что выше, чем для H_2TBA и ниже, чем для H_2BA . По-видимому, снижение силы кислот в ряду H_2TBA -HDETBA- H_2BA суммарно определяется как электронными эффектами, например, положительным мезомерным эффектом этильных групп при атомах азота в HDETBA, так и сольватационными эффектами.

1.2.3. Спектроскопические свойства

1.2.3.1 УФ-спектры поглощения водных растворов

Спектры поглощения в ближней УФ-области зависят от типа заместителей и степени ионизации молекул. Так при увеличении pH полоса поглощения недиссоциированных форм барбитуровых кислот при ~210 нм сдвигается в длинноволновую область до 240-270 нм, что соответствует поглощению ионизированных форм. Вид электронных спектров поглощения (ЭСП) нейтральных барбитуратов, имеющих одинаковые места замещения, а также их ионизированных форм в растворе, мало зависит от природы заместителей [23].

УФ-спектр водного раствора барбитуровой кислоты содержит полосу поглощения с максимумом при 256 нм (рис. 18), интенсивность которой возрастает при подщелачивании ($\epsilon = 20\,000$ при $\text{pH} = 7$) и снижается при подкислении раствора. Кроме того, в спектре водного раствора H_2BA присутствует слабая полоса поглощения при 322 нм ($\epsilon = 15$), которая смещается с увеличением кислотности среды до 328 нм ($\epsilon = 58$). В среде 5M HCl есть полосы относительно большой интенсивности при 208 нм ($\epsilon = 8370$) и 212 нм ($\epsilon = 7370$). В ЭСП водного раствора барбитуровой кислоты также имеется полоса поглощения средней интенсивности при 223 нм, которая проявляется как плечо в растворе $10^{-2}\text{M H}_2\text{SO}_4$ [23].

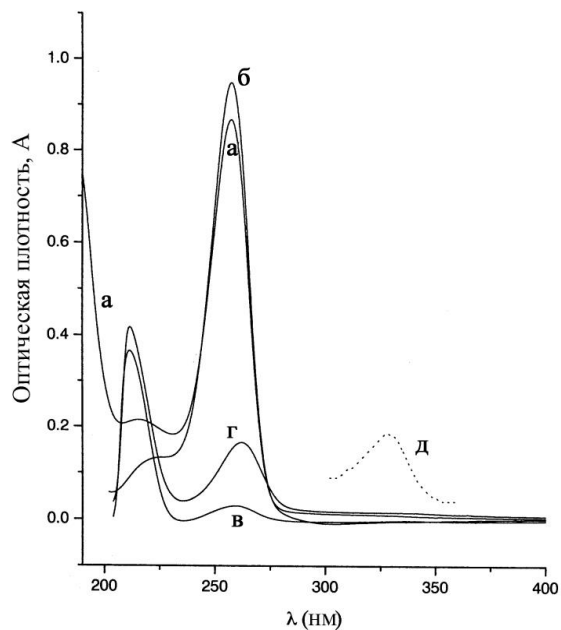


Рис. 18. Электронный спектр поглощения барбитуровой кислоты в водных растворах ($C_{H_2BA} = 5.0 \cdot 10^{-5} M$). Вода (а); фосфатный буфер (рН 7) (б); 5.0M HCl (в); 10M HCl (г); 10M HCl ($C_{H_2BA} = 7.7 \cdot 10^{-3} M$) (д) [23]

По аналогии с барбитуровой кислотой автором предположено, что положение полосы переноса заряда $\pi-\pi^*$ в ЭСП (рис. 19), отнесенной к атомной группировке $O=C(4)-C(5)=C(6)-OH$ енольного таутомера H_2TBA , почти совпадает с положением полосы поглощения аниона $HTBA^-$.

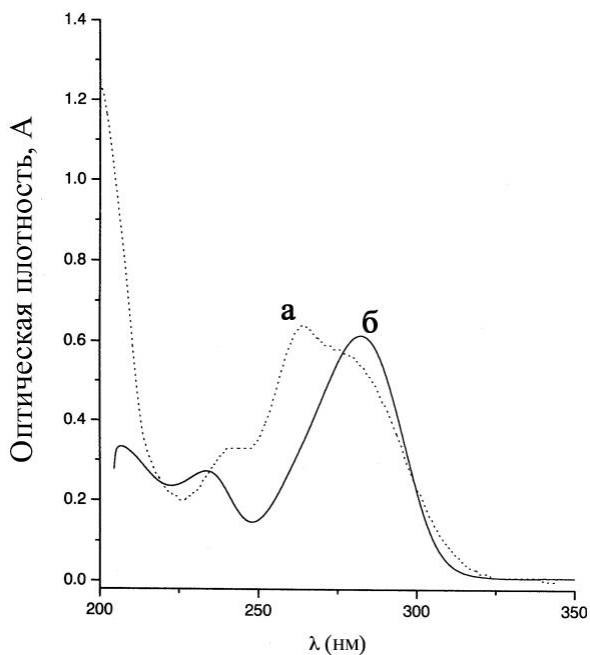


Рис. 19. Электронный спектр поглощения 2-тиобарбитуровой кислоты в водных растворах. Вода ($C_{H_2TBA} = 3.8 \cdot 10^{-5} M$) (а); 2M HCl ($C_{H_2TBA} = 2.9 \cdot 10^{-5} M$) (б) [23]

Отсюда сделан вывод, что асимметрия длинноволновой полосы поглощения в спектре тиобарбитуровой кислоты связана с наложением полос поглощения енолизированного дикарбонильного фрагмента и тиолактамой группы $>C=S$.

В УФ-спектре водного раствора H_2TBA есть широкая полоса поглощения с максимумом при 263 нм ($\epsilon = 16600$) с плечом, появление последнего может быть отнесено к перекрыванию этой полосы с менее интенсивной полосой при 282 нм. Кроме того, в спектре присутствуют две полосы с максимумами поглощения при 243 нм ($\epsilon = 8700$) и 200 нм ($\epsilon = 20000$). В растворе 2 М HCl наблюдаются две полосы при 282 нм ($\epsilon = 21500$) и 235 нм ($\epsilon = 9500$) поглощения нейтральной формы H_2TBA [23].

Введение заместителей в 1,3-положения H_2TBA приводит незначительному смещению максимумов поглощения в пределах 5 нм и понижению молярных коэффициентов экстинкции по сравнению с незамещенной 2-тиобарбитуровой кислотой [40]. Так в УФ-спектре нейтральной формы 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты в 1М HCl (рис. 20) есть широкая полоса поглощения с максимумами при 258 нм ($\epsilon = 9475$) и 288 нм ($\epsilon = 17350$). В 9.5М HCl максимум при 288 нм сохраняется ($\epsilon = 16200$), а при 258 нм интенсивность полосы уменьшается ($\epsilon = 5117$). Депротонирование $HDETBA$ приводит к небольшому смещению полос поглощения в коротковолновую область спектра с появлением максимумов при 244 нм ($\epsilon = 6975$) и 283 нм ($\epsilon = 10650$), что также характерно и для других барбитуровых кислот [40].

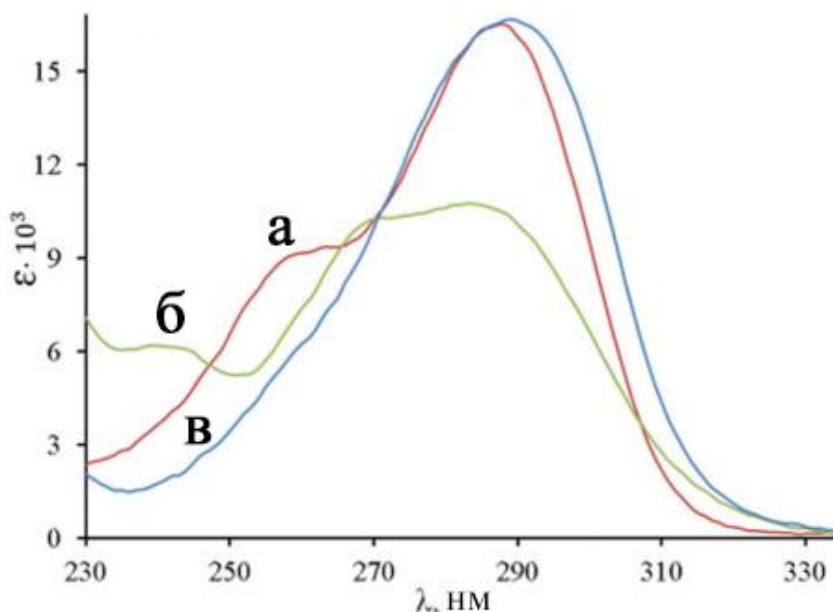


Рис. 20. Электронный спектр поглощения 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты в водном растворе. Нейтральная форма ($C_{HCl} = 1.0M$) (a); анионная форма ($pH = 6$) (б); катионная форма ($C_{HCl} = 9.5M$) (в) [40]

Таким образом, ЭСП соединений HDETBA и H₂BA существенно зависят от pH раствора, что в дальнейшем было учтено при использовании УФ-спектроскопии при определении концентрации барбитуровых кислот в растворах анализируемых комплексов.

1.2.3.2. ИК-спектры

ИК-спектроскопия имеет большое значение при изучении строения, как самих барбитуровых кислот, так и их координационных соединений. К сожалению, полная интерпретация спектров барбитуровых кислот осложнена наличием большого числа перекрывающихся полос, поэтому отнесение большинства из них в литературе неоднозначное и являлось предметом нескольких дискуссий.

Наиболее достоверная интерпретация полос в ИК-спектрах H₂BA касается только полос валентных колебаний аминных N–H и карбонильных C=O групп. Так в ИК-спектре коммерческой барбитуровой кислоты (Aldrich, форма II) две полосы при 3200 и 3090 см⁻¹ отнесены колебаниям $\nu(\text{N-H})$ (рис. 21). Можно предположить, что интенсивности и положение этих полос будут сильно зависеть от степени участия NH-групп в ВС и отличаться для разных кристаллических форм барбитуровой кислоты. В ИК-спектре формы II [41] наблюдаются три полосы колебаний $\nu(\text{C=O})$, расположенные в области 1770–1680 см⁻¹. Полоса с самым высоким значением частоты отнесена к симметричному колебанию $\nu(\text{C}_{4,6}=\text{O})$, средняя полоса – антисимметричному колебанию $\nu(\text{C}_{4,6}=\text{O})$ и самая низкочастотная полоса – колебанию $\nu(\text{C}_2=\text{O})$ карбонильной группы [18].

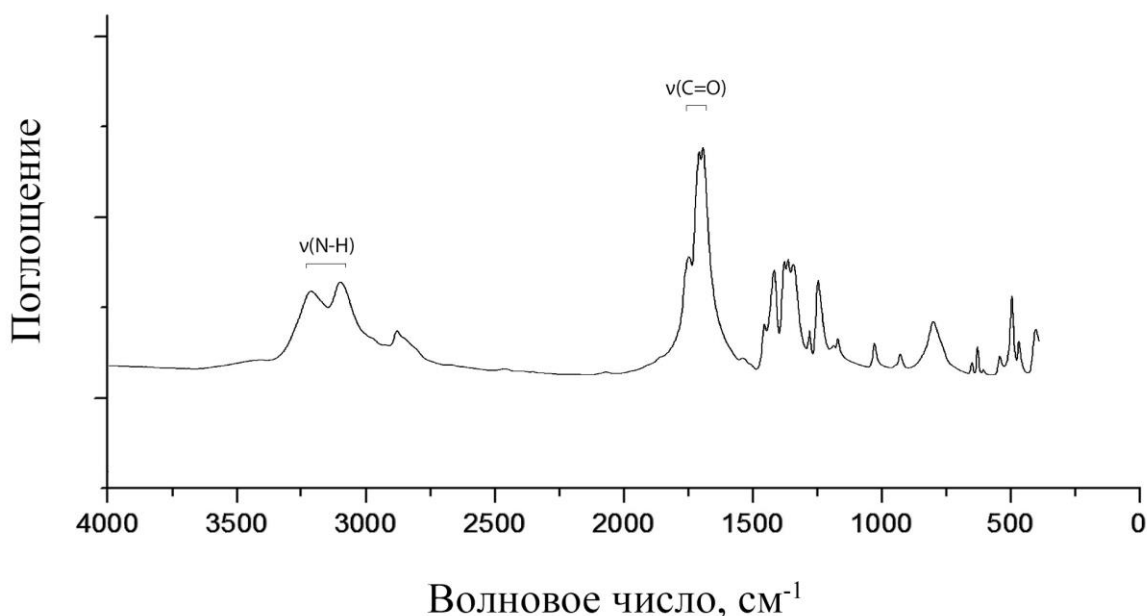


Рис. 21. ИК-спектр барбитуровой кислоты (форма II) [41]

В литературе данные о характеристических частотах колебаний в ИК-спектрах 2-тиобарбитуровой кислоты, а также их отнесение, существенно различаются. Это не является неожиданным, если учесть, что исследователи могли работать с одной из шести полиморфных модификаций H_2TBA , ее гидратом (см. разд. 1.1.2.1) или смесью фаз. Как следует из рис. 22, вид ИК-спектров зависит от фазового и таутомерного состава 2-тиобарбитуровой кислоты, системы ВС в кристаллах. Это указывает на необходимость использования РФА для установления полиморфного состава при анализе ИК-спектров H_2TBA и других барбитуровых кислот [35].

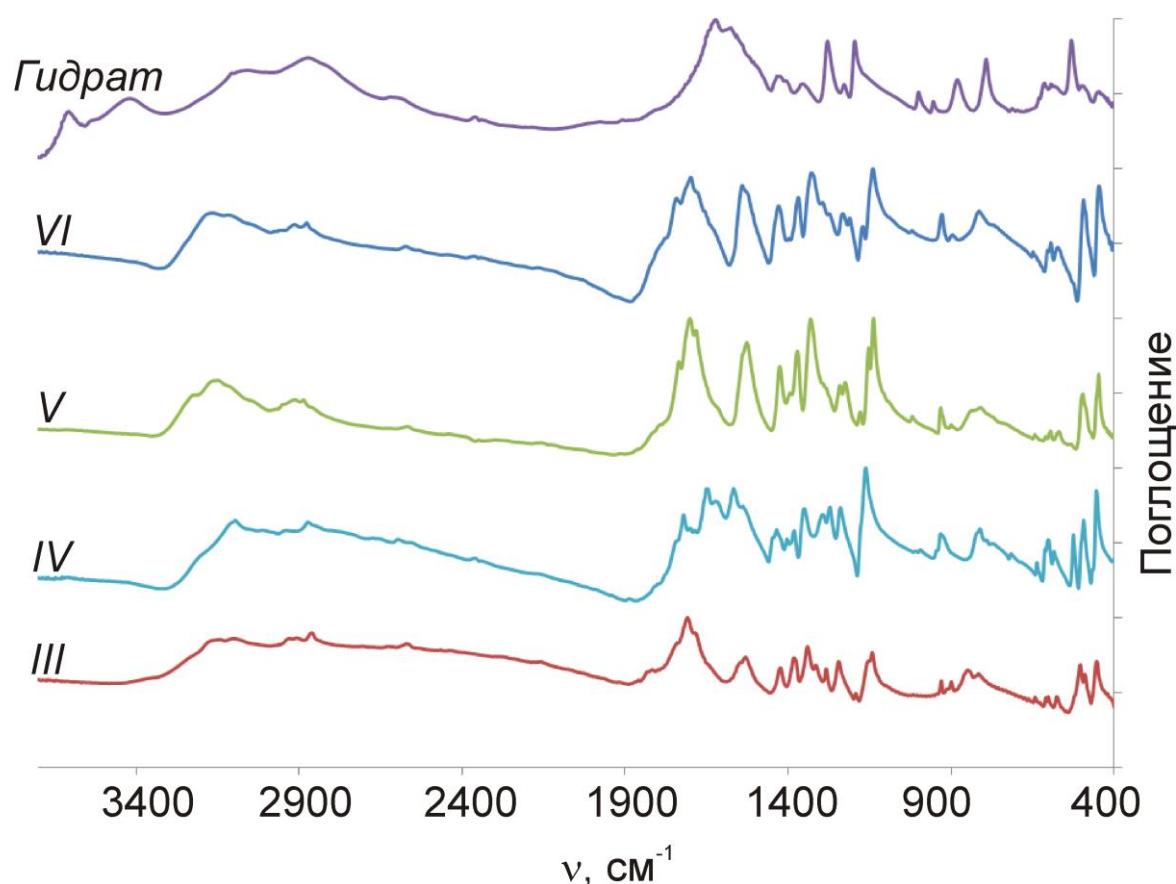


Рис. 22. Совмещенные ИК-спектры полиморфных модификаций H_2TBA [35]

Несмотря на это, сделаны некоторые экспериментально обоснованные предположения об отнесении частот колебаний к важным функциональным группам, способным участвовать в комплексообразовании с ионами металлов. Полосы самых высокочастотных колебаний $\nu(C=O)$ для безводных модификаций H_2TBA расположены в интервале от 1750–1690 cm^{-1} и для гидрата при 1622 cm^{-1} . Значения же частот колебаний для $\nu(C=S)$ лежат в более узком интервале 1145–1165 cm^{-1} . По аналогии с ИК-спектрами барбитуровой кислоты, колебания $\nu(N-H)$ располагаются в пределах 3100–3450 cm^{-1} , однако, как уже отмечалось выше, они обладают малой

информативностью, вследствие участия NH-групп в образовании водородных связей [36].

ИК-спектр HDETBA (Aldrich) приведен на рис. 23.

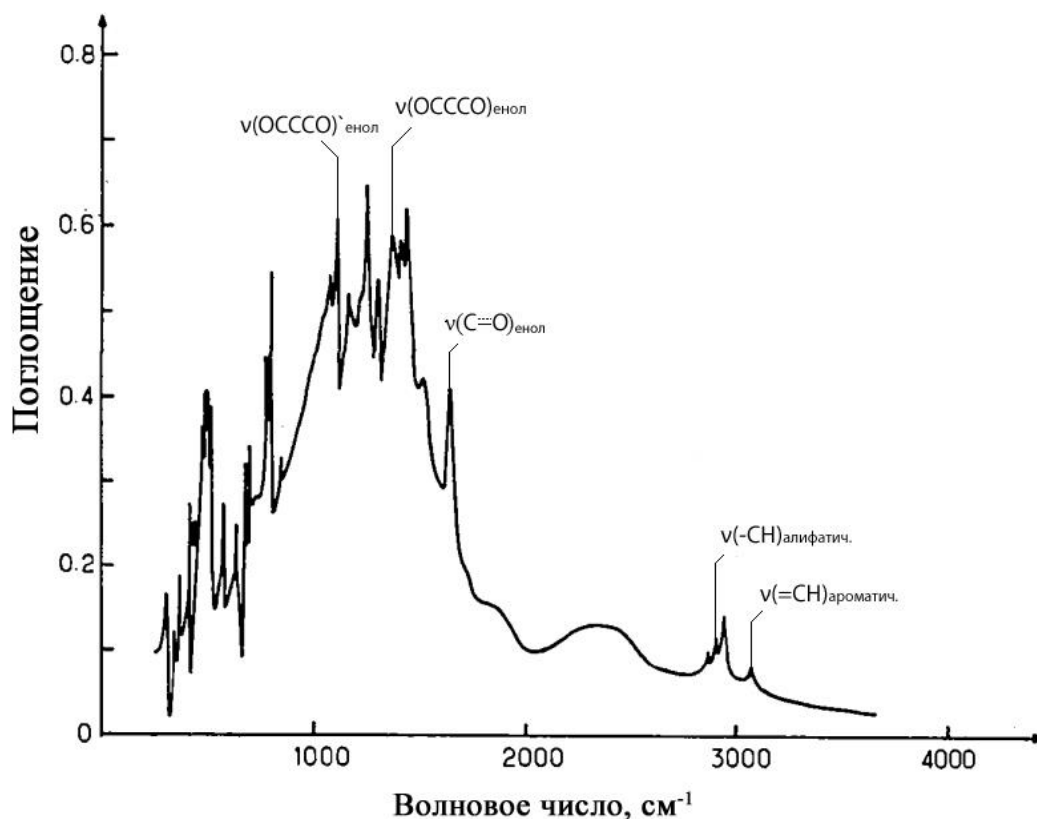


Рис. 23. ИК-спектр 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты в кристаллическом состоянии [36]

Согласно результатам PCA [36] кристаллическая 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота состоит из молекул енольного таутомера, что согласуется с результатами ИК-спектроскопии. Однако, как упоминалось в разд. 1.2.1.1, в растворе хлороформа наблюдается превращение енольного таутомера в кетонный (рис. 15). В ИК-спектре HDETBA полосы в области колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})$ плохо разрешены. Полоса с максимумом при 1700 см^{-1} отнесена к колебанию $\nu(\text{C}-\text{O})$, а полоса при 3070 см^{-1} отнесена к $\nu(=\text{CH})$ колебанию ароматического фрагмента енольного таутомера. Для алифатических групп частоты колебаний $\nu(\text{CH})$ находятся в районе $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ [36].

Таким образом, несмотря на сложность ИК-спектров рассматриваемых барбитуровых кислот, сделанное отнесение полос к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ функциональных групп лиганда позволяет по их положению и интенсивности в ИК-спектрах тиобарбитуратных комплексов металлов судить об участии в координации донорных атомов S и O.

1.3. Комплексные соединения барбитуровых кислот

Барбитураты могут широко применяться для приготовления большого числа комплексов с различными металлами практически всех групп Периодической таблицы. Важно, что комплексы барбитуратов с металлами могут обладать полезными каталитическими, магнитными, люминесцентными свойствами, антибактериальной и противораковой активностью [1-8]. Их полярные кристаллы могут служить перспективными нелинейно-оптическими (НЛО) материалами [9]. Поэтому синтез и характеристика новых комплексов барбитуровых кислот с металлами может иметь практическое значение. Несмотря на впечатляющие успехи в области медицинской химии барбитуратов, роль как барбитуровой кислоты, так и её производных в координационной химии еще недостаточно полно изучена и проанализирована. Более того, на момент начала работы данные о барбитуратных, 2-тиобарбитуратных и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных комплексах с металлами отсутствовали или носили единичный характер. Особенно это относится к их структурной химии, в частности, к информации, содержащейся в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [7]. С учетом полифункциональности барбитуратных лигандов и их способности образовывать большое число ВС, можно ожидать, что их соединения с металлами могут иметь необычные строение и свойства. Поэтому изучение координационной химии барбитуратных комплексов металлов представляется актуальным с фундаментальной точки зрения.

1.3.1. Комплексы металлов с барбитуровой кислотой

1.3.1.1. Комплексы ионов *d*-металлов

Согласно данным КБСД, на момент начала работы были получены и структурно охарактеризованы 5 барбитуратных комплексов *d*-металлов, 4 из которых содержат координированные анионы НВА⁻ [8-11] и один – координированный лиганд ВА²⁻ [12]. Кроме того, описаны комплексы *d*-металлов с внешнесферными анионами НВА⁻ [42-44].

Вначале рассмотрим строение внутрисферных барбитуратных комплексов, которые мы для удобства разделим на однородные и смешаннолигандные. Под однородными здесь и далее будем понимать комплексы, содержащие только один сорт координированных анионов барбитуровых кислот и молекулы воды.

В двух работах разных авторов [9, 45] получен однородный комплекс [Cu(H₂O)₃(НВА)₂]. В одной из них [9] использована реакция между CuSO₄ и NaНВА в водной среде при комнатной температуре. В другой [45] это же соединение получено при взаимодействии Cu(CH₃COO)₂·4H₂O и барбитуровой кислоты в этаноле при 100°С в течение двух дней.

РСА анализ показал, что нейтральный комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HBA})_2]$ кристаллизуется в виде орторомбических кристаллов с полярной пространственной группой $Fdd2$. Как нецентросимметричные кристаллы они могут обладать нелинейными оптическими свойствами, например, генерировать вторую гармонику.

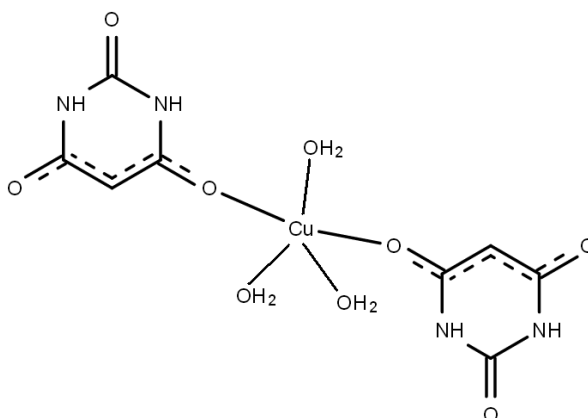


Рис. 24. Строение $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HBA-O})_2]$

Независимая часть ячейки содержит один катион Cu^{2+} , один ион HBA^- и две молекулы воды. Каждый ион меди(II) связан с двумя атомами O от двух барбитурат-ионов и тремя атомами O от трех молекул воды с образованием окружения в форме искаженной квадратной пирамиды (рис. 24). В структуре полиэдры CuO_5 образуют слои, связанные друг с другом ВС $\text{N-H}\cdots\text{O}$ и $\text{O-H}\cdots\text{O}$ через ионы HBA^- .

При взаимодействии H_2BA с $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водно-метанольном растворе получен полимерный комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ [8]. Его независимая часть элементарной ячейки (рис. 25) содержит один катион Mn^{2+} , один ион HBA^- и одну молекулу воды.

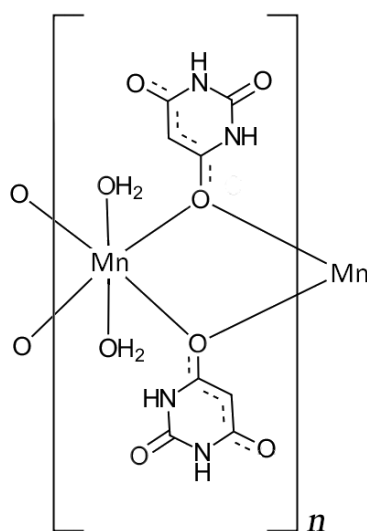


Рис. 25. Химические связи в $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$

Каждый катион Mn^{2+} связан с четырьмя атомами О от четырех мостиковых μ_2 -НВА⁻ и двумя атомами О от двух терминальных молекул H_2O с образованием октаэдра

Октаэдры имеют общие грани из атомов О от барбитурат-ионов и образуют бесконечные 1D линейные цепи в направлении оси *z*. Комплекс обладает слабыми антиферромагнитными свойствами за счет взаимодействия парамагнитных центров $Mn(II)$, связанных мостиковыми лигандами μ_2 -НВА⁻.

Барбитурат-ионы связаны двумя ВС $N-H\cdots O$ в пары с образованием 2D надмолекулярного слоя. ВС типа $N-H\cdots O$ и $O-H\cdots O$ между ионами НВА⁻ и молекулами H_2O параллельных 2D слоев образуют каркасную структуру.

В работе [10] структурно охарактеризован комплекс $[Zn(TP^{Me,Ph})(HBA-O)] \cdot CH_3OH$ (где $TP^{Me,Ph}$ – гидридо-трис(3,5-метилфенилпиразол)борат цинка(II)). Соединение получено при взаимодействии эквимольных количеств гидридо-трис(3,5-метилфенилпиразол)бората цинка(II) и H_2BA в метаноле. В соединении к катиону Zn^{2+} координированы однозарядный анион гидридо-трис(3,5-метилфенилпиразол)бората через три атома N и один ион НВА⁻ через атом О с образованием искаженного тетраэдра (рис. 26). Некоординированные атомы N и О аниона НВА⁻ участвуют в ВС $N-H\cdots O$ с образованием цепей вдоль направления *a*.

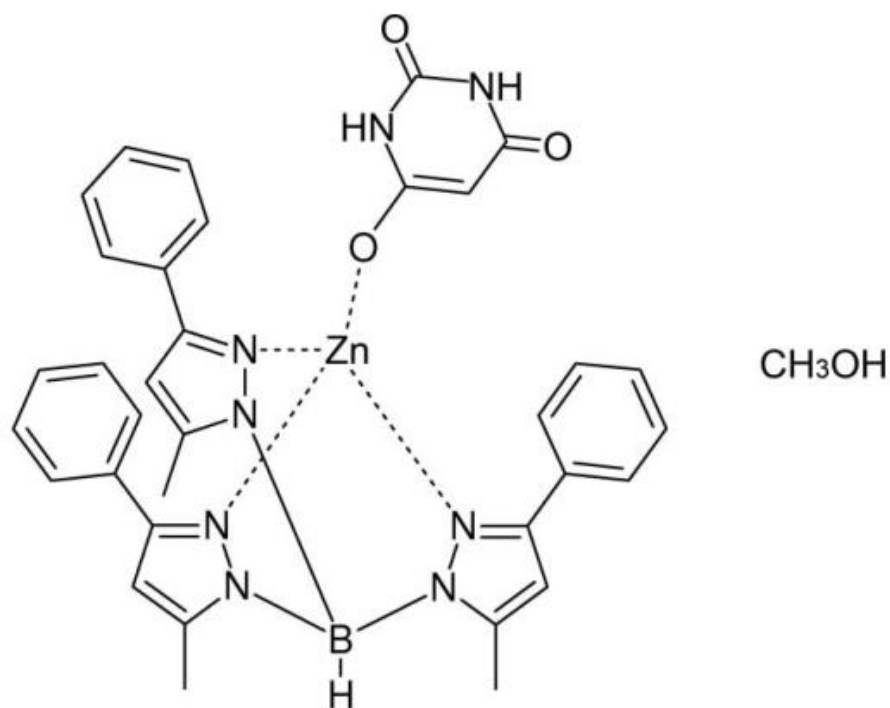


Рис. 26. Строение $[Zn(TP^{Me,Ph})(HBA-O)] \cdot CH_3OH$

Синном и др. [12] при взаимодействии $[\text{Pd}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]$ (en = этилендиамин) и нейтральной H_2BA получены кристаллы $[\text{Pd}(\text{en})(\mu_2\text{-HBA-C,N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 27).

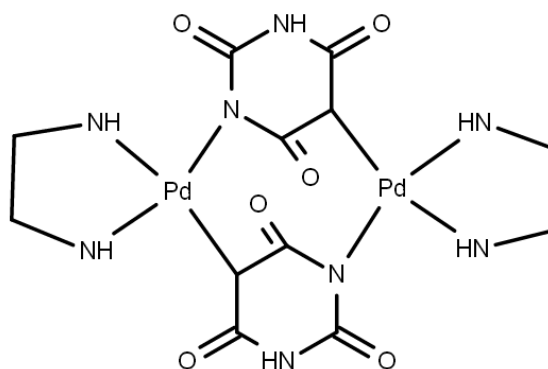


Рис. 27. Строение соединения $[\text{Pd}(\text{en})(\mu_2\text{-HBA-C,N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Это первый пример соединения, содержащего координированный ион BA^{2-} . Независимая часть элементарной ячейки триклинного кристалла содержит два иона BA^{2-} , одну молекулу en, две молекулы воды и ион Pd^{2+} . Катион Pd^{2+} связан с молекулой этилендиамина через два атома N, одним ионом BA^{2-} через атом N и другим BA^{2-} через атом углерода C5 с образованием димера. Координационный полиэдр PdCN_3 имеет форму слегка искаженного плоского квадрата. Структура дополнительно стабилизирована $\text{BC N-H}\cdots\text{O}$ и $\text{O-H}\cdots\text{O}$.

Также известны комплексы, содержащие некоординированные ионы HBA^- . В изоструктурных $[\text{M}(\text{Вру})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$; Вру = 4,4'-дипиридил) [46] ионы HBA^- связаны $\text{BC N-H}\cdots\text{O}$ в четыре типа димеров (мотив $\text{R}_2^2(8)$), которые взаимодействуют через BC с молекулами кристаллизационной воды с образованием различных цепей и циклов. В этой же работе описана структура комплекса $[\text{Co}(5\text{-Вру})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5-Вру = 5,5'-дипиридил). В нем также ионы HBA^- связаны $\text{BC N-H}\cdots\text{O}$ в слой, генерированный супрамолекулярным мотивом $\text{R}_2^2(8)$. Однако это соединение имеет совершенно иную надмолекулярную структуру, чем $[\text{M}(\text{Вру})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HBA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$).

Получены изоструктурные координационные полимеры $\{[\text{M}(\mu_2\text{-Вру-N,N}')(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HBA})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Несмотря на одинаковое строение они кристаллизуются в разных пространственных группах: комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ в P6_522 , комплексы $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ $\text{Zn}(\text{II})$ – P6_522 . Все эти кристаллы являются нецентросимметричными (полярными) и могут обладать нелинейными оптическими свойствами. Ионы HBA^- и молекулы воды связаны $\text{BC N-H}\cdots\text{O}$ с образованием каналов, внутри которых находятся линейные цепи

из катионов $[M(\mu_2\text{-Vру-N,N})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Барбитурат-ионы связаны ВС N–H...O в бесконечные цепи, основанные на супрамолекулярном мотиве $R_2^2(8)$ [42, 43].

В комплексе $[\text{Co}(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Phen = 1,10-фенантролин) межмолекулярные ВС N–H...O, O–H...O и C–H...O образуют 3D сеть [47]. ВС N–H...O объединяют ионы HBA^- в бесконечную цепь, основанную на супрамолекулярном мотиве $R_2^2(8)$. Кроме того, ион HBA^- связан ВС $\text{O}_w\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{HBA}}$ с молекулами воды. Между ионами HBA^- и Phen есть π - π -взаимодействие.

1.3.1.2. Комплексы s-металлов с барбитуровой кислотой

Наряду с ионами HBA^- и BA^{2-} в качестве лиганда в комплексах металлов может выступать сама барбитуровая кислота H_2BA . Полученные и структурно охарактеризованные соединения можно разделить на две группы. Первая из них условно состоит из H_2BA и барбитуратной соли ионов s-металлов, а вторая из H_2BA и галогенидов s-металлов. Такие соединения, состоящие из соли и нейтрального органического соединения, в литературе называют «солевыми со-кристаллами» [48]. Несмотря на общепринятое в литературе название солевые со-кристаллы, рассматриваемые соединения можно отнести к комплексам, так как ионы HBA^- и барбитуровая кислота H_2BA координированы к ионам s-металлов. Конечно, в них взаимодействие «ион щелочного металла – атом кислорода» носит преимущественно ион-дипольный, т.е. электростатический характер.

В работе Чиеротти и др. [48] получены кристаллы трех соединений первой группы. Солевой со-кристалл $\text{NaHBA} \cdot \text{H}_2\text{BA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образовывался при механическом перетирании смеси барбитурата натрия и H_2BA в молярном соотношении 1:1 с добавлением по каплям воды (kneading). Альтернативный способ получения включает в себя перетирание в агатовой ступке избытка барбитуровой кислоты с карбонатом натрия с добавлением по каплям воды. Независимая часть элементарной ячейки триклинного кристалла $\text{NaHBA} \cdot \text{H}_2\text{BA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержит один барбитурат-ион HBA^- , одну молекулу H_2BA , две молекулы воды и ион Na^+ . Атомы O4 и O6 включены в ВС N–H...O, а атом O2 непосредственно связан с ионом натрия. ВС N–H...O образуют бесконечные цепи $\text{H}_2\text{BA}\cdots\text{HBA}^-\cdots\text{H}_2\text{BA}\cdots\text{HBA}^-$. В структуре соединения органические слои чередуются с неорганическими, составленными из ионов натрия и координированных к ним молекул воды.

Солевой со-кристалл $\text{KHBA} \cdot \text{H}_2\text{BA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен при взаимодействии барбитурата калия и барбитуровой кислоты в стехиометрическом соотношении в воде. Он кристаллизуется как орторомбический кристалл с пространственной группой $C2/c$. Молекулы барбитуровой кислоты и ионы HBA^- связаны ВС N–H...O с образованием

бесконечных цепей $\text{H}_2\text{VA}\cdots\text{HVA}^-\cdots\text{H}_2\text{VA}\cdots\text{HVA}^-$. В структуре органические слои чередуются с двумя независимыми неорганическими, один из которых характеризуется разупорядоченным положением иона K^+ . К сожалению, способы координации H_2VA и HVA^- в этом со-кристалле конкретно не указаны.

Перетирание смеси H_2VA и карбоната калия привело к совместному образованию солевых со-кристаллов $\text{KHVA}\cdot\text{H}_2\text{VA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KHVA}\cdot\text{H}_2\text{VA}_{0,5}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Солевой со-кристалл $\text{KHVA}\cdot\text{H}_2\text{VA}_{0,5}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ получен в качестве третьей фракции при низкотемпературной кристаллизации из раствора. Кристаллы орторомбические, пространственная группа $C2/m$. ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ связывают молекулы барбитуровой кислоты и ионы HVA^- с образованием цепей $\text{H}_2\text{VA}\cdots\text{HVA}^-\cdots\text{HVA}^-\cdots\text{H}_2\text{VA}$. В структуре цепи связаны в плоские органические слои, которые чередуются с неорганическими слоями, составленными из ионов K^+ и молекул воды. Как и для предыдущего соединения, способы координации H_2VA и HVA^- в этом со-кристалле не установлены.

Отметим, что во всех трех солевых со-кристаллах водородные связи с участием барбитурат-анионов и барбитуровой кислоты образуют однотипный циклический супрамолекулярный мотив $\text{R}_2^2(8)$.

В [11] взаимодействием H_2VA с карбонатом рубидия в воде при 50°C получено и структурно охарактеризовано соединение $[\text{Rb}(\mu_3-\text{H}_2\text{VA}-\text{O},\text{O},\text{O}')(\text{H}_2\text{O})(\mu_3-\text{HVA}-\text{O},\text{O},\text{O}')]$. Монокристалл $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{VA})(\text{H}_2\text{O})(\text{HVA})]$ получали кристаллизацией из этанольного раствора медленным испарением при комнатной температуре. Независимая часть элементарной ячейки содержит один барбитурат-ион HVA^- , одну молекулу H_2VA , одну молекулу воды и ион Rb^+ . Координационный полиэдр имеет форму промежуточную между квадратной антипризмой и додекаэдром. Чередующиеся молекулы H_2VA , ионы HVA^- и молекулы воды образуют слои, которые связаны находящимися между ними ионами Rb^+ через ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Брага и др. [49] сообщили о получении шести новых ионных со-кристаллов барбитуровой кислоты с галогенидами щелочных металлов. Кристаллизацией из метанольных растворов, содержащих стехиометрические количества реагентов, перетиранием стехиометрических количеств сухих исходных веществ с добавлением по каплям метанола (kneading) и при контакте смеси реагентов с газообразным метанолом были получены три изоморфных солевых со-кристалла с общей формулой $[\text{M}(\text{H}_2\text{VA})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$. Кристаллизацией же из этанольных растворов и путем механического перетирания стехиометрических смесей исходных реагентов получены два изоморфных безводных солевых со-кристалла состава $[\text{M}(\text{H}_2\text{VA})\text{Br}]$, где $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$, а также один структурно отличный от них $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{VA})\text{I}]$.

В изоструктурных соединениях состава $[M(H_2BA)(H_2O)_2]Br$, где $M^+ = K^+, Na^+, Rb^+$, каждый ион металла связан только через атомы O с четырьмя различными мостиковыми молекулами μ_4-H_2BA-O,O,O',O'' , а так же четырьмя μ_2-H_2O молекулами воды с образованием координационного полиэдра в виде двухшапочной тригональной призмы. В структуре соединений молекулы воды связаны ВС с бромид-ионами и катионами щелочных металлов с образованием плоских неорганических слоев, которые чередуются с органическими слоями, составленными из дискретных молекул барбитуровой кислоты. Бромид-ионы участвуют в образовании водородных связей $O-H\cdots Br^-$ и $N-H\cdots Br^-$.

В безводных изоморфных соединениях состава $[M(H_2BA)Br]$, где $M^+ = Rb^+, Cs^+$, а также в структурно отличном от них $[Cs(H_2BA)I]$, каждый катион M^+ связан с пятью лигандами $\mu_5-H_2BA-O,O,O',O',O''$. В этих структурах молекулы H_2BA образуют димеры через ВС $N-H\cdots O$ и связаны с ионами Br^- и M^+ посредством взаимодействий $O\cdots M^+$ и $C-H\cdots Br^-$.

Как отмечают авторы [49], возможность образования гидратных и безводных комплексов зависит от ионного радиуса. В частности, координационная сфера катионов K^+ и Na^+ с меньшим радиусом составлена из молекул воды и барбитуровой кислоты, в то время как крупных ионов Cs^+ – из молекул H_2BA и ионов Br^- . Рубидий же представляет собой пограничный вариант, так для него получены как водное, так и безводное соединение.

В более поздней работе Брага и др. [50] получили три новых безводных соединения $[M(H_2BA)]Br$, где $M = K^+, Na^+$ и $[Rb(H_2BA)_2Br]$. Со-кристаллы калия и натрия образовывались при нагревании при $70^\circ C$ в течение 30 мин гидратов $[M(H_2BA)(H_2O)_2]Br$ (где $M^+ = K^+, Na^+$). Путем кристаллизации при комнатной температуре из раствора H_2BA и $RbBr$ в абсолютном спирте был получен комплекс $[Rb(H_2BA)_2Br]$.

Пространственная группа моноклинного кристалла $[Na(H_2BA)]Br$ определена как $P2_1/c$. Независимая часть ячейки содержит два различных катиона Na^+ , одну молекулу H_2BA и один ион Br^- . Каждый ион Na^+ связан с четырьмя атомами O от четырех различных молекул барбитуровой кислоты и двумя бромид-ионами с образованием окружения в виде октаэдра. Полиэдры обоих катионов Na^+ имеют общие грани из атомов O и ионов Br^- , образуя одномерные цепи вдоль направления b . Структура дополнительно стабилизирована ВС $N-H\cdots Br^-$.

Пространственная группа моноклинного кристалла $[K(H_2BA)]Br$ была определена как $P2_1/n$. Независимая часть ячейки содержит один катион K^+ , одну молекулу H_2BA и один ион Br^- . Каждый ион K^+ связан с четырьмя атомами O от четырех различных молекул H_2BA и двумя ионами Br^- с образованием октаэдрического окружения.

Октаэдры имеют общие грани и образуют параллельные 2D слои, связанные друг с другом разными атомами О мостиковых молекул H₂BA. Структура дополнительно стабилизирована ВС по типу N–H···Br⁻.

В независимой части ячейки орторомбического кристалла [Rb(H₂BA)₂Br] (пространственная группа *Pnma*) содержится один катион Rb⁺, одна молекула H₂BA и один ион Br⁻. Каждый ион Rb⁺ связан с двумя атомами O₂ и четырьмя атомами O₄ от шести молекул μ₃-H₂BA–O, O, O', а также двумя ионами Br⁻ с образованием искаженной двухшапочной тригональной призмы. Призмы связаны общими гранями

и ребрами с образованием бесконечных цепей, которые объединены мостиковыми молекулами H₂BA. Молекулы H₂BA с помощью ВС N–H···O образуют димеры, которые связаны с бромид-ионами посредством ВС N–H···Br⁻.

В работе [51] синтезирован и структурно охарактеризован комплекс CaCl₂·5H₂O·H₂BA. Соединение получено как кристаллизацией из этанольного раствора, содержащего эквимольные количества H₂BA и CaCl₂, так и при перетирании эквимольной смеси реагентов в агатовой ступке с добавлением по каплям этилового спирта (kneading).

Независимая часть ячейки его моноклинного кристалла с пространственной группой *P2₁/n* содержит одну молекулу H₂BA, пять молекул H₂O, два иона Cl⁻ и один катион Ca²⁺. Координационный полиэдр представляет собой двухшапочную тригональную призму. Ион Ca²⁺ окружен восемью атомами О от трех лигандов μ₃-H₂BA–O, O', O'' и пяти молекул H₂O. Призмы образуют пары с общим ребром из атомов О молекул воды. Эти пары связаны ВС O_{H₂O}–H···O_{H₂BA}. Все атомы О и N барбитуровой кислоты участвуют в образовании ВС O–H···O и N–H···Cl⁻, которые стабилизируют 3D структуру.

Кристаллизацией из метанольного раствора и перетиранием смеси твердых CaI₂ и H₂BA с добавлением капель спирта получено соединение CaI₂·5H₂O·H₂BA [52]. Оно кристаллизуется в виде моноклинных кристаллов с пространственной группой *P2₁/n*. В независимой части элементарной ячейки содержится один катион Ca²⁺, одна молекула H₂BA, пять молекул H₂O и два иона I⁻. Три молекулы H₂BA и пять молекул H₂O координированы к иону Ca²⁺ через атомы О с образованием полиэдра в виде квадратной антипризмы. Полиэдры связаны между собой мостиковыми лигандами μ₃-H₂BA–O, O', O'' с образованием 3D-структуры и ВС O–H···O, O–H···I⁻. Каркасная структура соединения дополнительно стабилизирована ВС N–H···I⁻.

1.3.2. Тиобарбитуратные комплексы металлов

Методики получения, структура и свойства 2-тиобарбитуратных комплексов металлов рассмотрены в монографии [35]. Ниже дано только краткое описание строения тиобарбитуратных комплексов металлов, поскольку их изучение не является целью данного исследования. Вместе с тем эти данные в совокупности с результатами настоящей работы позволят судить о влиянии природы барбитуровой кислоты на строение комплексов с металлами.

Комплексы щелочных и щелочноземельных металлов с 2-тиобарбитуровой кислотой получены нейтрализацией H_2TBA карбонатами или гидроксидами соответствующих металлов в водном растворе. Тиобарбитураты щелочноземельных металлов кристаллизовались в виде двух гидратных форм, за исключением Mg(II) . Поиск различных гидратных кристаллических модификаций специально не проводился. В кристаллических 2-тиобарбитуратных комплексах ионов, при движении по группе металлов «сверху вниз», возрастает тенденция к образованию связи «метал – сера». Эта закономерность находит свое объяснение в рамках концепции ЖМКО, Более «жесткий» ион Li(I) в соединении связан только с атомами O аниона HTBA^- , а менее «жесткий» Na(I) в одном комплексе только O -координирован, а в другом, наряду с кислородом, в координации уже принимает участие атом серы. Ионы тяжелых щелочных металлов, таких как K , Rb , Cs , во всех изученных комплексах связаны с HTBA^- через атомы O и S . Подобная закономерность наблюдается и в случае тиобарбитуратов щелочноземельных металлов. Более «жесткие» кислоты Льюиса, такие как Mg^{2+} и Ca^{2+} , связаны только с атомами кислорода иона HTBA^- . В одном комплексе Sr(II) сохраняется исключительно O -координация HTBA^- , а в другом в координации лиганда участвуют атомы O и S . В двух синтезированных комплексах Ba(II) лиганды HTBA^- координируются как через а атомы кислорода, так и серы.

Полимерный комплекс Tl_2TBA со сложной каркасной структурой выделен из сильнощелочного раствора ($\sim 0,3$ моль/л LiOH). Координационное окружение двух независимых атомов таллия показано на рис. 28. Один из независимых атомов таллия связан с монодентатными O - или S -координированными лигандами TBA^{2-} с образованием тригональной призмы, другой связан как с O - и S -монодентатными, так и с двумя N,S -бидентатными лигандами с образованием квадратной антипризмы. Отметим, что подобный тип N,O -координации неизвестен для барбитуровой кислоты.

Изоструктурные комплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{HTBA-O,S})_2]_n$, где $\text{M} = \text{Pb}$ и Sn , образуют полимерные цепи из связанных между собой полиэдров. Как и в Tl_2TBA , полиэдры M^{2+} в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{HTBA-O,S})_2]_n$ представляют собой квадратные антипризмы.

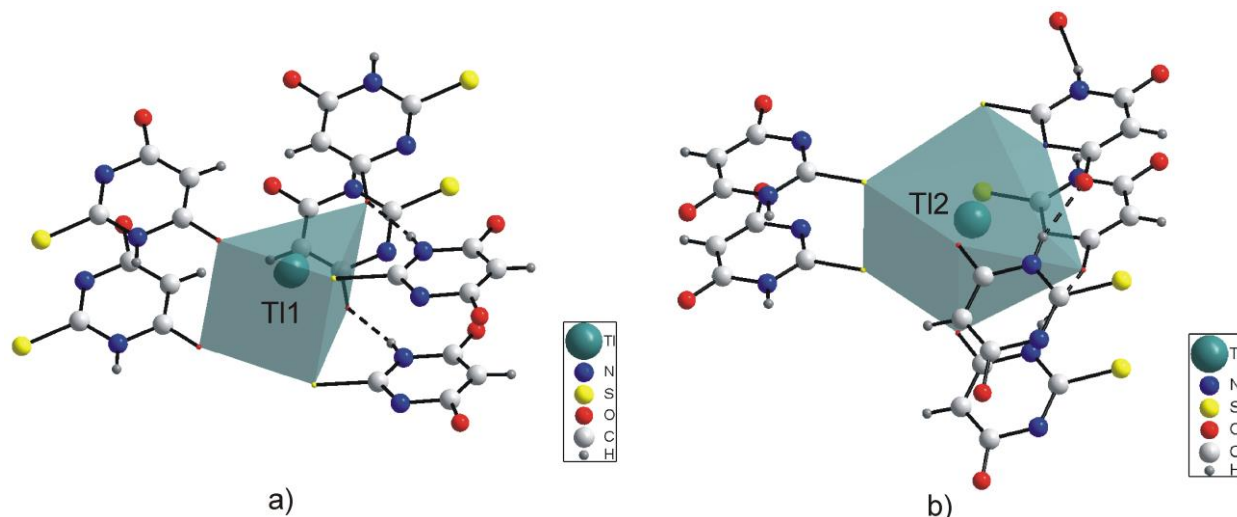


Рис. 28. Координационное окружение ионов: а) TlI; б) TlII.

В Tl_2TBA реализуется только один тип ВС $N-H\cdots O$, а в $M(H_2O)(HTBA)_2$ уже дополнительно есть ВС $C-H\cdots O$. В тиобарбитуратных соединениях три-*n*-бутилакваолова(IV)

и трифенилолова(IV) реализуется тригонально-бипирамидальное окружение Sn(IV). Первый комплекс имеет дискретное строение, второй – полимерное. В них, как и в других тиобарбитуратах, происходит делокализация электронной плотности в атомной группе $O_2=C_4-C_5-C_6=O_3$ (рис. 2). В оловоорганических комплексах, в отличие от комплексов Tl(I), Pb(II) и Sn(II), есть ВС с участием атома S ($O-H\cdots S$, $N-H\cdots S$ и $C-H\cdots S$) и нет π - π -взаимодействия между $HTBA^-$. В 2-тиобарбитуратах Tl(I), Pb(II) и Sn(II) реализуется π - π -взаимодействие лигандов по типу «голова-к-голове».

Синтезированы комплексы тиобарбитуровой кислоты с ионами *d*-элементов: Au(I), Co(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). В трех из пяти структурно охарактеризованных комплексах Au(I) ионы $HTBA^-$ координируются только через атомы S, а в оставшихся - $HTBA^-$ или TBA^{2-} связаны через атомы S и N с образованием 4-членного цикла. Все комплексы Au(I) линейные, кроме $[Au_6(HTBA)_6]$, в котором Au(I) имеет тригональное окружение. Наличие одного депротонированного атома N является особенностью их строения. Этот депротонированный атом либо образует связь $Au-N$, либо участвует в ВС. Только две структуры стабилизированы ауروفильным взаимодействием $Au\cdots Au$ и водородными связями $N-H\cdots O$, $O-H\cdots N$, $C-H\cdots O$. ВС объединяют ионы $HTBA^-$ в пары или непрерывную цепь с формированием 8-членных циклов. В $[Au_2(\mu_2-TBA)\{\mu_2-(PPh_2)(CH_2)_2(PPh_2)\}]\cdot 2,5TGF\cdot 0,5DMFA$ (DMFA – диметилформамид) один из них образован двумя водородными связями $C-H\cdots O$. И только в соединении $[Au_6(\mu_2-HTBA-N,S,S)_6]$ обнаружено π - π -взаимодействие с расположением ионов $HTBA^-$ по типу «голова-к-голове».

В тиобарбитуратных комплексах Co(III) имеет октаэдрическое окружение, а бидентатные N,S-координированные лиганды, как и в комплексах Au(I), замыкают 4-членные циклы. Внутримолекулярная ВС N–H...O между координированными молекулами этилендиамина и TBA²⁻ образует 6-членный цикл.

Синтезированы и охарактеризованы изоструктурные комплексы $[M(H_2O)_2(HTBA)_2]_n$ (M = Fe, Co, Ni, Cd). Образованию $[Ni(H_2O)_2(HTBA)_2]_n$ предшествует кристаллизация неустойчивого прекурсора $[Ni(H_2O)_6](HTBA)_2 \cdot 4H_2O$. Соединения $[M(H_2O)_2(\mu_2-HTBA-O,S)_2]_n$ состоят из полимерной цепи октаэдров MO_4S_2 , которые связаны мостиковыми ионами $HTBA^-$ с образованием 12-членного цикла [35]. Подобное наблюдалось в тиобарбитуратах Ca(II) и Ba(II). ВС N–H...O и O–H...O образуют 3D структуру и надмолекулярные мотивы S(6), R₂²(8), характерные для других тиобарбитуратных комплексов. Ионы $HTBA^-$ участвуют в π - π -взаимодействии типа «голова-к-хвосту». В окислительных условиях термолиз $[M(H_2O)_2(HTBA)_2]_n$, как и тиобарбитуратов Pb(II), Sn(II) и Bi(III), включает стадии дегидратации, окислительной деградации органического лиганда и неорганического остатка.

В полимерных комплексах $[M(H_2O)(\mu_2-HTBA-O,O')]_2 \cdot 2(OC_3H_6)$ (M = Zn, Mn; OC_3H_6 – ацетон) и $[Ni(H_2O)_2(HTBA-O,O')]_2 \cdot 2DMFA$ с октаэдрическим окружением центрального атома есть каналы, внутри которых находятся молекулы растворителя (ацетон, ДМФА). Сделано предположение, что молекулы других растворителей, сравнительно небольшого размера, могут располагаться в порах других 2-тиобарбитуратных комплексов металлов. Такие пористые структуры представляют практический интерес, так как могут применяться в катализе, сорбции и хранении газов. Во всех этих соединениях отсутствует π - π -взаимодействие между ионами $HTBA^-$, а ВС N–H...O связывают ионы $HTBA^-$ и образуют только внутримолекулярный мотив S(6).

Отмеченное выше разнообразие структур тиобарбитуратов металлов комплексов с островной, цепочечной, слоистой и каркасной структурой позволяет предположить, что среди барбитуратных и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных комплексов также найдутся соединения с интересными структурами и потенциально полезными свойствами.

1.3.3. 1,3-Диэтил-2-тиобарбитуратные комплексы металлов

Химия HDETBA и её комплексов мало изучена, о чем свидетельствуют единичные данные об их структуре и свойствах. На момент начала диссертационного исследования установлены структуры 11 комплексов 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты с металлами.

В работе [53] охарактеризованы изоструктурные соединения щелочных металлов с HDETBA состава $[MDETBA]_n$, где $M = Li^+, Na^+$. Они получены при взаимодействии эквимольных количеств HDETBA и гидроксидов соответствующих металлов в воде. Осадки комплексов отделяли фильтрованием, а кристаллы пригодные для монокристалльного РСА выращивали испарением фильтратов при комнатной температуре.

Моноклинные кристаллы $[MDETBA]_n$ ($M = Li^+, Na^+$) с пространственной группой $P2_1/n$ в независимой части ячейки содержат один ион M^+ и один ион $DETBA^-$ (рис. 29). Каждый катион M^+ связан с четырьмя ионами $DETBA^-$, причем с тремя из них через атомы O и одним через атом S с образованием тетраэдра (рис. 30). Тетраэдры связаны в пары общим ребром, составленным из атомов кислорода. Эти пары объединены между собой мостиковыми лигандами $\mu_4-DETBA-O,O,O',S$ и каждый из них связан с тремя парами тетраэдров. Это приводит к образованию бесконечного слоя и 14-, 18-членных циклов. В структуре отсутствуют межмолекулярные ВС и $\pi-\pi$ -взаимодействие, но есть слабые внутримолекулярные ВС $C-H\cdots O$, $C-H\cdots S$, которые образуют четыре пятичленных внутримолекулярных мотива S(5) (рис. 29).

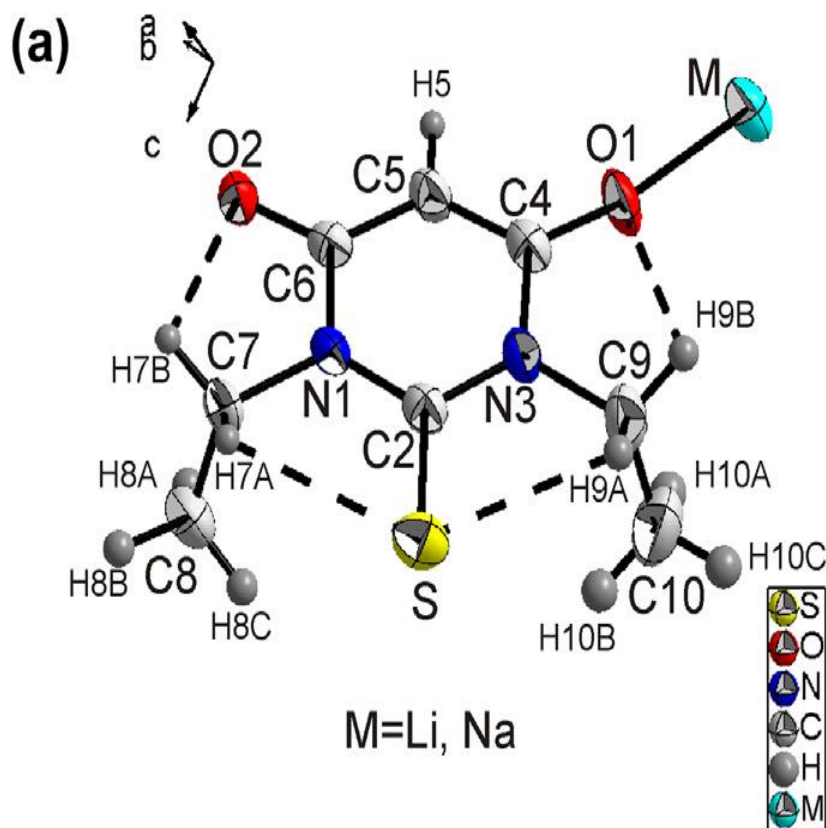


Рис. 29. Независимая часть ячейки $M(DETBA)_n$

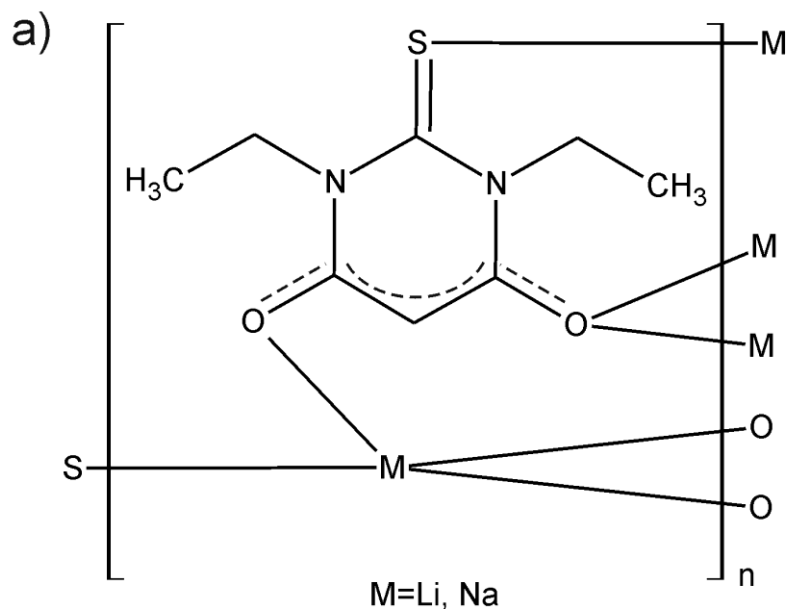


Рис. 30. Химические связи в $M(\text{DETBA})_n$

Получены и охарактеризованы изоструктурные комплексы состава $[M\text{DETBA}]_n$, где $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ [53, 54]. Кристаллические вещества получены нейтрализацией водных растворов HDETBA карбонатами и гидроксидами соответствующих металлов. Кристаллы моноклинные, их пространственная группа определена как $P2_12_12_1$. Независимая часть элементарной ячейки содержит один ион M^+ и один ион DETBA^- (рис. 31).

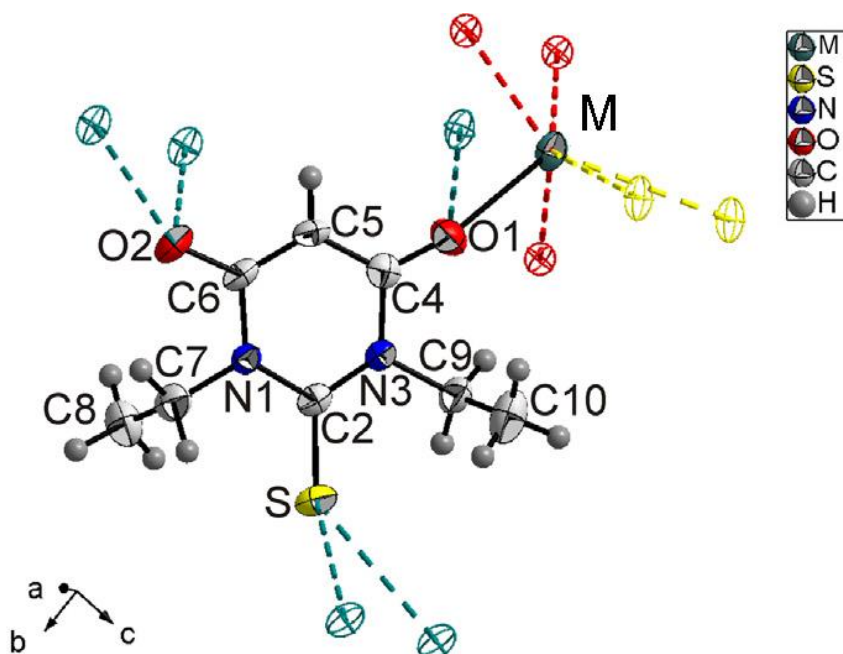


Рис. 31. Независимая часть ячейки $M(\text{DETBA})_n$ ($M = K, Rb, Cs, Tl$) с учетом ближайшего окружения атомов, участвующих в образовании связей

Каждый катион M^+ координирован шестью ионами $DETBA^-$, из них четыре связаны через атомы O и два через атомы S с образованием тригональной призмы (рис. 32). Призмы связаны основаниями граней в бесконечные стержни вдоль направления a . Стержни связаны ионами $DETBA^-$, формируя объемную структуру, в которой можно выделить 14- и 24-членные молекулярные циклы. В структуре есть четыре слабых внутримолекулярных ВС $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots S$ как и в $[MDETBA]_n$ ($M = Li^+, Na^+$).

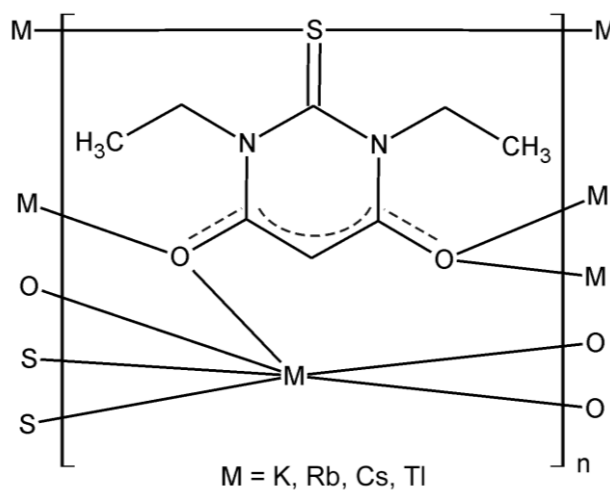


Рис. 32. Структура соединений $M(DETBA)_n$

Таким образом, в рассмотренных выше структурах отсутствует π - π -взаимодействие, так как минимальное расстояние между центрами колец $DETBA^-$ составляет $\sim 4.5 \text{ \AA}$.

Ион $DETBA^-$ в координационных соединениях может существовать в двух различных конформационных состояниях: конформер «А» с меньшим значением торсионного угла $C8-C7-C9-C10$ ($\sim 0 \dots 12^\circ$) и конформер «В» с большим значением этого угла ($\sim 150^\circ$). Комплексы $M(DETBA)$ с радиусами M^+ равными или большими, чем у иона K^+ , имеют тенденцию к образованию соединения, в составе которого присутствует конформер «В», поскольку их кристаллическая упаковка может быть более плотной [53].

Увеличение ионного радиуса в ряду $Li^+ - Na^+ - K^+ - Tl^+ - Rb^+ - Cs^+$ объясняет причину существования конформера «А» в комплексах $[MDETBA]_n$, где $M^+ = Li^+, Na^+$ и конформера «В» в $[MDETBA]_n$, где $M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ (см. ниже). Различие в размерах ионов Li^+ и Na^+ проявляется в изменении моноклинной сингонии $P2_1/n$ кристаллов $[NaDETBA]_n$ на орторомбическую $P2_12_12_1$ кристаллов $[KDETBA]_n$, а также $[MDETBA]_n$, где $M^+ = Rb^+, Cs^+, Tl^+$.

Синтезированы и охарактеризованы два изоструктурных соединения состава $[M(H_2O)_2(DETBA)_2]_n$, где $M^{2+} = Sr^{2+}, Ca^{2+}$ [55]. Комплексы получены нейтрализацией HDETBA карбонатами соответствующих металлов в водном растворе.

Независимая часть элементарной ячейки $[M(H_2O)_2(DETBA)_2]_n$, где $M^{2+} = Sr^{2+}, Ca^{2+}$, включает в себя половину иона M^{2+} , один анион $DETBA^-$ и одну молекулу H_2O (рис. 33). Катион M^{2+} связан с четырьмя ионами $DETBA^-$ через четыре атома O и двумя молекулами воды в *транс*-положении через атомы O с образованием октаэдра (рис. 34). Полиэдры MO_6 связаны друг с другом анионами $DETBA^-$ с образованием 2D слоев.

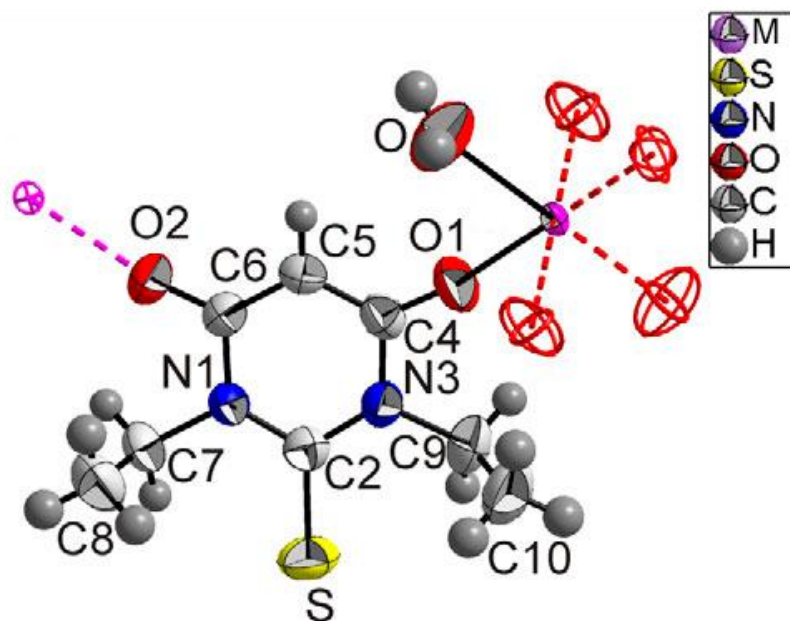


Рис. 33. Независимая часть ячейки $[M(H_2O)_2(DETBA)_2]_n$, где $M = Sr, Ca$

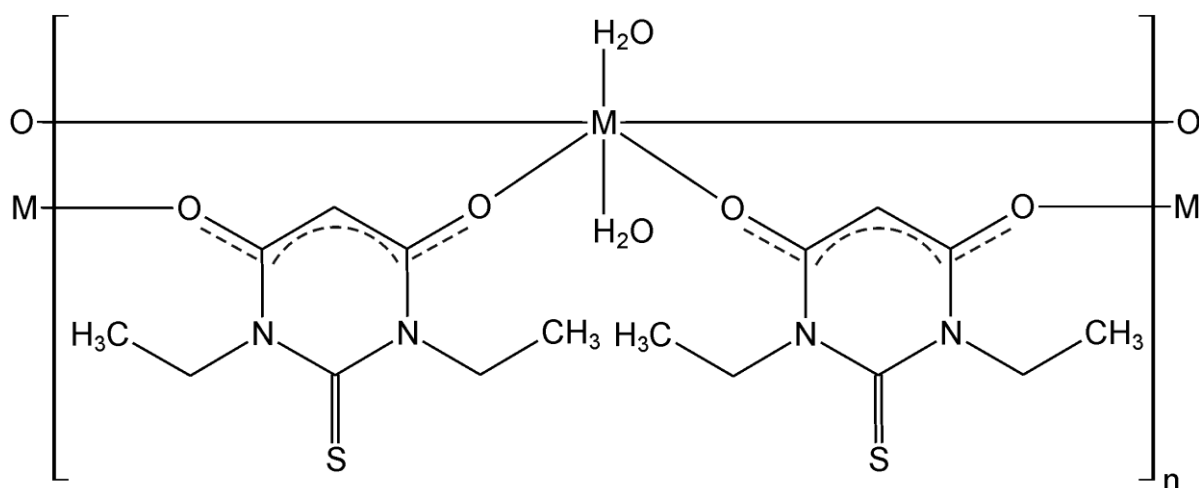


Рис. 34. Структура $[M(H_2O)_2(\mu_2-DETBA-O,O')]_n$, $M = Ca, Sr$

Две межмолекулярные ВС $O-H \cdots S$ создают упорядоченную 3D структуру, в которой можно выделить супрамолекулярные мотивы $C_4^2(12)$, $C(14)$, $R_3^2(12)$, $R_3^2(20)$ и $S(14)$. В структуре отсутствует π - π -взаимодействие между ионами $DETBA^-$. Главным

отличием в строении этих соединений от комплексов щелочных металлов с HDETBA является координация центрального иона только через атомы O.

В работе [56] получено новое соединение серебра(I) с 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой состава $[AgDETBA]_n$. Синтез комплекса проводили в водной среде с использованием эквимольных количеств реагентов $AgNO_3$, HDETBA и NaOH. Структурные исследования проводились методом порошкового РСА. Независимая часть элементарной ячейки (рис. 33) содержит один катион Ag^+ и один ион $DETBA^-$. Каждый ион Ag^+ связан двумя атомами O и двумя атомами S от четырех различных $DETBA^-$ с образованием тетраэдра (рис. 35).

Тетраэдры связаны между собой общими вершинами из атомов S, формируя бесконечные цепи в направлении c (рис. 36). Эти цепи связаны ионами $DETBA^-$ в 3D структуру, в которой можно выделить два кольцевых межмолекулярных мотива $r(12)$ и $r(14)$.

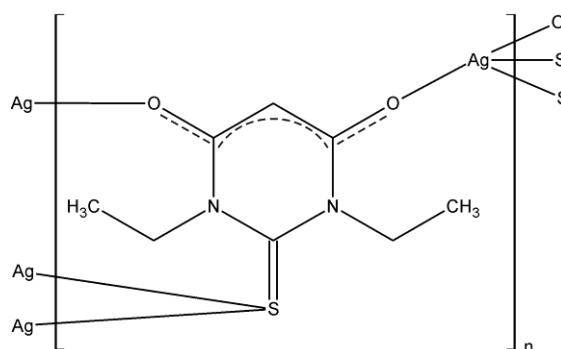


Рис. 35. Химические связи в $[Ag(\mu_4-DETBA-O,O',S,S)]_n$

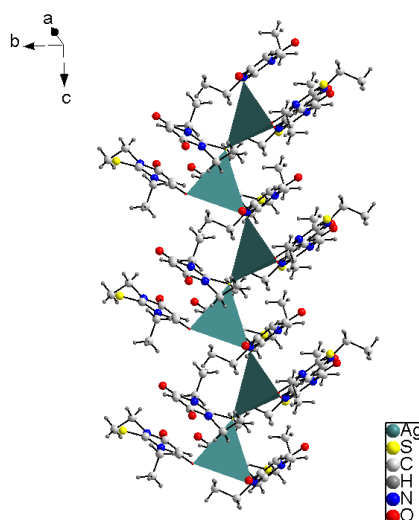


Рис. 36. Цепи тетраэдров AgO_2S_2 вдоль оси c

В структуре отсутствуют межмолекулярные ВС, и образуются две слабых внутримолекулярных ВС $C-N \cdots O$, но есть $\pi-\pi$ -взаимодействие между ионами $DETBA^-$

по типу «голова-к-хвосту». Отсутствие внутримолекулярных ВС в DETBA⁻ с участием атомов S объясняется их участием в координации к Ag(I).

Анион DETBA⁻ в структуре комплекса существует в виде конформера «А», как и в соединениях [LiDETBA]_n и [NaDETBA]_n. [53]. Комплекс [AgDETBA]_n не изоструктурен [MDETBA]_n (M = Li, Na), имеет совершенно другие параметры кристаллической решетки и способ координации лиганда. Однако радиусы ионов Ag⁺ (1.12 Å) и Na⁺ (0.92 Å) отличаются мало, что и приводит к одинаковой конформации DETBA⁻ в соответствующих комплексах.

Авторами [57] получен и охарактеризован полимерный комплекс [Pb(DETBA)₂]_n. Согласно методике синтеза, смесь Pb(NO₃)₂, HDETBA и NaOH, в молярном соотношении 1:2:2, перемешивали в воде в течение 3-4 часов и выдерживали при комнатной температуре в течение одного дня. Структура полученного соединения решена методом порошкового РСА.

В независимой части элементарной ячейки соединения (рис. 37) содержатся два иона Pb²⁺ в частных позициях и один анион DETBA⁻ в общей позиции.

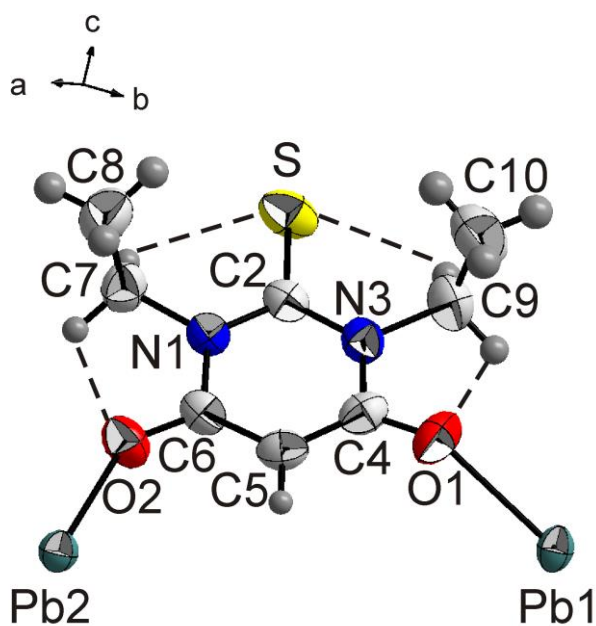


Рис. 37. Независимая часть ячейки [Pb(DETBA)₂]_n

Октаэдрическое окружение катиона Pb(1)²⁺ обеспечено связью с шестью ионами DETBA⁻ через атомы O. Катион Pb(2)²⁺ также окружен шестью ионами DETBA⁻, с тремя из них он связан через атомы кислорода и тремя через атомы S с образованием тригональной призмы (рис. 38). Полиэдры Pb(1)O₆ и Pb(2)O₆ связаны между собой мостиковыми ионами DETBA⁻, образуя бесконечные слои в плоскости перпендикулярной направлению z. В структуре есть четыре слабые внутримолекулярные ВС C–H...O, C–H...S, а также отсутствует π-π-взаимодействие

между ионами DETVA^- , так как расстояние между центрами барбитуратных колец составляет 4.941(2) Å.

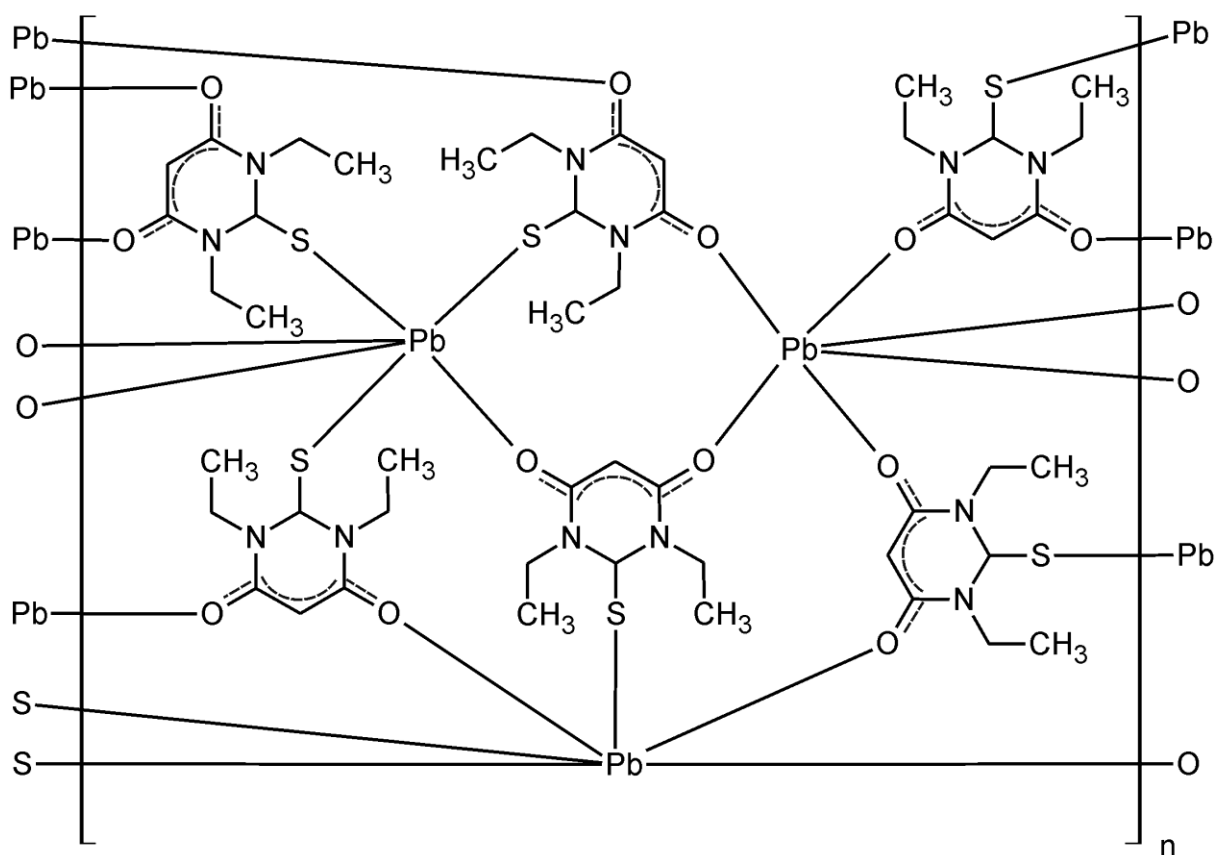


Рис. 38. Химические связи в комплексе $[\text{Pb}_2(\mu_3\text{-DETVA-O,O',S})_4]_n$

В работе [58] при взаимодействии в водном растворе $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нейтрализованной HDETVA получен полимерный комплекс $[\text{Eu}(\text{DETVA})_3]_n$. Монокристаллы выращены при медленном испарении воды при комнатной температуре. Независимая часть элементарной ячейки соединения (рис. 39) содержит один катион Eu^{3+} и три иона DETVA^- , два из которых являются конформерами типа «А», а один – «В». Ионы DETVA^- связаны с центральным ионом Eu^{3+} только через атомы O с образованием октаэдра. Полиэдры связаны друг с другом мостиковыми ионами $\mu_2\text{-DETVA-O,O'}$ с образованием 2D-слоев в направлении плоскости $a-c$ (рис. 40). В структуре полимера есть слабые внутримолекулярные взаимодействия $\text{C-H}\cdots\text{O}$ и $\text{C-H}\cdots\text{S}$ и отсутствует $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействие между ионами DETVA^- .

Из приведенных литературных данных следует, что данных о строении барбитуратных и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных комплексов очень мало. С учетом ожидаемого разнообразия в строении и возможности практического применения этих комплексов, их синтез, изучение структуры и свойств является актуальной задачей.

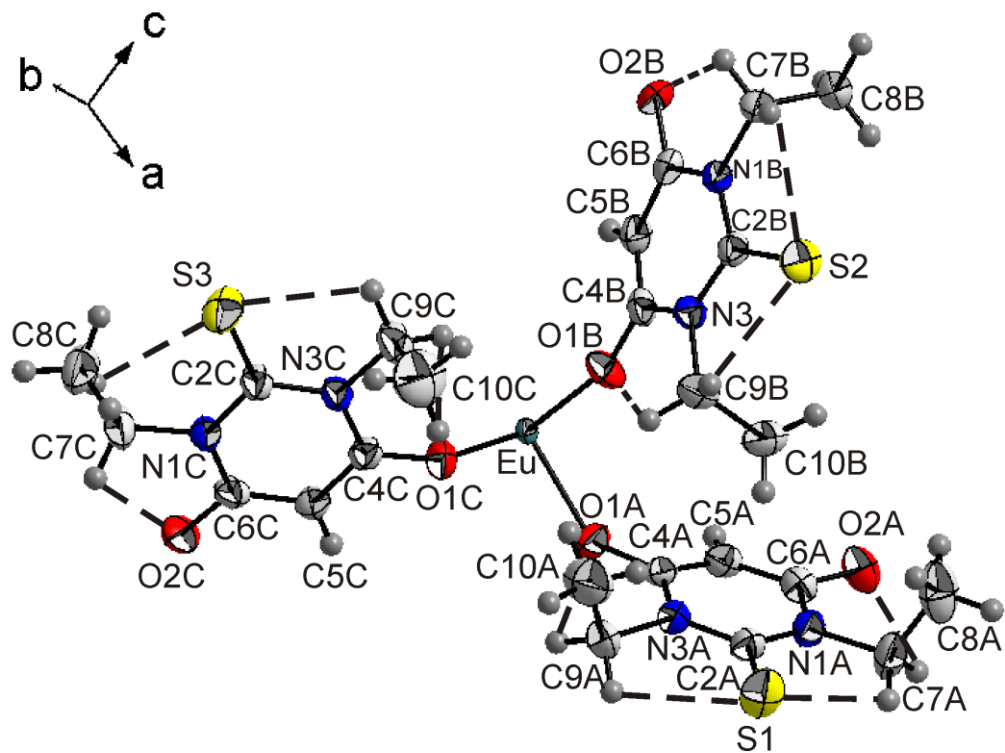


Рис. 39. Независимая часть ячейки кристалла $[\text{Eu}(\text{DETBA})_3]_n$. Внутримолекулярные водородные связи показаны пунктиром

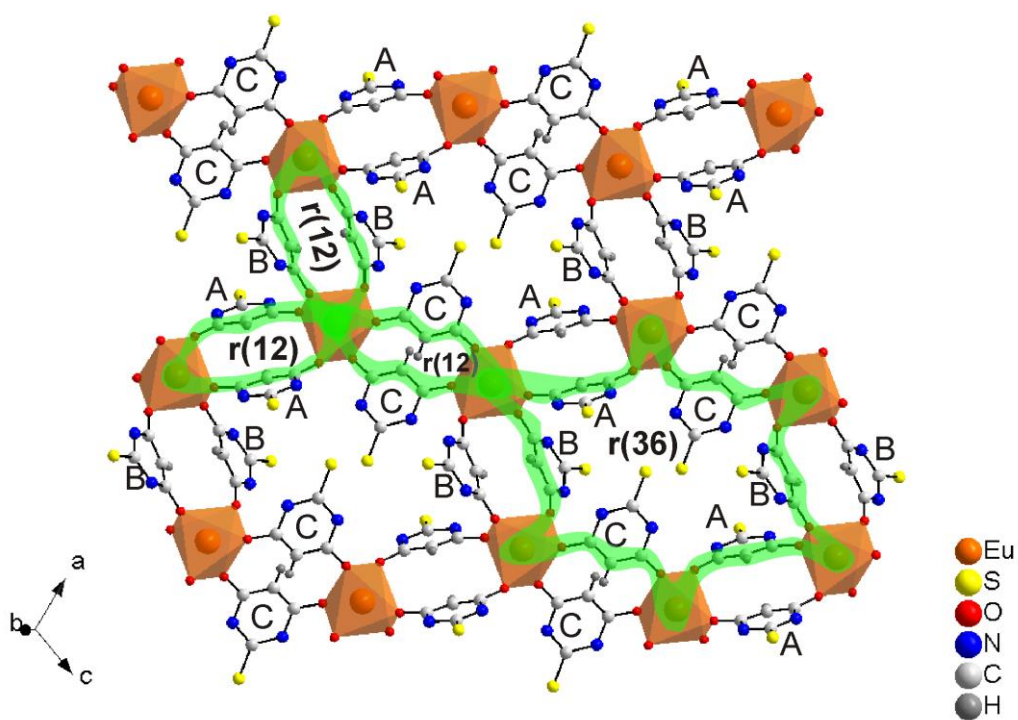


Рис. 40. Фрагмент структуры слоя $[\text{Eu}(\text{DETBA})_3]_n$ в плоскости a - c . Молекулярные циклы обозначены буквой r , а в скобках приведено число атомов в цикле

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы, оборудование и методы исследования

2.1.1. Список использованных реактивов

Барбитуровая кислота H_2BA (Sigma-Aldrich, 99%), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота HDETBA (Sigma-Aldrich, 99 %), гидроксид лития LiOH (х.ч.), хлорид лития LiBr (ч.д.а.), ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Sigma-Aldrich, 99 %), соляная кислота HCl (х.ч.), бромид калия KBr (х.ч.), гидроксид калия KOH (х.ч.), гидроксид натрия NaOH (х.ч.), карбонат цезия(I) Cs_2CO_3 (х.ч.), карбонат кобальта(II) CoCO_3 (х.ч.), хлорид кобальта(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), карбонат бария(II) BaCO_3 (х.ч.), хлорид бария(II) BaCl (х.ч.), 2,2'-дипиридил $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (х.ч.), хлорид меди(II) дигидрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), карбонат меди(II) CuCO_3 (Acros, >99%), гидроксид меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (х.ч.), хлорид марганца(II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), карбонат марганца(II) MnCO_3 (Acros, >99%), карбонат никеля(II) NiCO_3 (Acros, >99%), бутанол-1 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (х.ч.).

Все реагенты были использованы в синтезе без дополнительной очистки.

2.1.2. Методы исследования

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов

Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре D8 Venture (Байкальский ЦКП СО РАН) с CCD детектором (Bruker AXS, MoK_α -излучение). Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [59] методом мультисканирования. Модели структур установлены прямыми методами и уточнены с помощью комплекса программ SHELXTL [60]. Детальное описание PCA исследования содержится в опубликованных работах. Графическое представление кристаллической структуры и молекул построено в программе DIAMOND [61].

Рентгенофазовый анализ

Порошковые дифрактограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC и $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) и PANalytical X'Pert PRO (СФУ) с использованием $\text{Co-K}_{\alpha 1}$ излучения ($\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$). Для соединения $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ использовали детектор PIXcel с Ni фильтром ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучение), а для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ и $[\text{Co}(\text{HBA})_2]_n$ – с Fe фильтром ($\text{Co-K}_{\alpha 1}$ излучение). РФА использовали для первичной характеристики полученных веществ и для установления идентичности исследованных

монокристаллов и порошка объемной фазы. В последнем случае, сравнивали вычисленную из монокристалльных данных рентгенограмму с экспериментальной. Теоретические рентгенограммы рассчитывали с помощью программ XPOW (версия 4) и PCW (версия 2.3).

Рентгеноструктурный анализ порошков

Порошковые рентгенограммы $[\text{KNBA}]_n$ и $[\text{CsHBA}]_n$ сняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC и $\text{Cu-K}\alpha_1$ излучение). В ходе эксперимента выбирали разные размеры щелей первичного пучка: 0.6 мм в диапазоне углов $2\theta = 5\text{--}70^\circ$ и 2 мм в диапазоне $70\text{--}120^\circ$. Шаг сканирования (0.016°) оставался постоянным на всех участках, время экспозиции на каждом шаге 1.5 сек для всех диапазонов углов. Впоследствии вычислены стандартные отклонения интенсивностей всех точек рентгенограммы, затем интенсивности и стандартные отклонения всех точек высокоугловой части умножены на нормирующий коэффициент 0.3. Уточнение Ритвельда, реализованное, например, в программе TOPAS 4.2 [62] учитывает стандартное отклонение каждой точки посредством введения в МНК веса для каждой точки $w_i = 1/\sigma(I_i)^2$. В этой методике происходит выравнивание весов слабых высокоугловых и сильных низкоугловых рефлексов, тогда как в обычном эксперименте веса неравноценны и экспериментальные данные о структуре, содержащиеся в высокоугловой области рентгенограммы имеют меньшее значение.

Положение пиков в рентгенограммах $[\text{KNBA}]_n$ и $[\text{CsHBA}]_n$ определено в программе EVA (2004 release) из программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемого Bruker. Параметры ячейки $[\text{KNBA}]_n$ определены по программе TOPAS 4.2 [62]. Законы погасания однозначно указали на пр. гр. $P2_1/n$. Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим смоделированным отжигом в программе TOPAS 4.2. Смоделированный отжиг дал модель структуры, в которой ион K^+ и все атомы иона HBA^- находятся в общих позициях. Используя эту модель, проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Никакие ограничения на длины связей или углы не налагали, кроме координат атомов Н в ионе HBA^- . Тепловой параметр (ТП) иона K^+ уточнен в анизотропном приближении, у остальных атомов – в изотропном приближении. После уточнения все ТП имели нормальные значения.

Параметры ячейки и пр. гр. $[\text{CsHBA}]_n$ определены по программе TOPAS 4.2. Анализ погасаний рефлексов дал три возможных варианта пр. гр.: $C2$, Cm , $C2/m$. Сначала было решено искать структуру в наиболее высокосимметричной среди них пр. гр. $C2/m$. Структура решена методом моделирования в прямом пространстве с последующим отжигом в программе TOPAS 4.2. Объем ячейки соответствовал

4-5 неводородным атомам в независимой части ячейки, что означает расположение ионов в частных позициях. Сгенерированы один ион $C_4H_3N_2O_3^-$ (HBA^-) и один ион Cs^+ в независимой части ячейки. При этом все атомы имеют динамическую заселенность позиции [62, 63], позволяющую считать несколько атомов, попавших в одну малую область, за один. Смоделированный отжиг дал модель структуры, в независимой части ячейки которой находится половина Cs^+ и половина HBA^- . Используя эту модель, проведено уточнение Ритвельда в TOPAS 4.2. Никакие ограничения на длины связей или углы не налагали, кроме координат атомов Н в ионе HBA^- . ТП иона Cs^+ уточнен в анизотропном приближении, у остальных атомов – в изотропном приближении; после уточнения ТП всех атомов имели обычные значения. Более детально поиск структур $[KHA]_n$ и $[CsHA]_n$ рассмотрен в оригинальной статье [64]. Основные кристаллографические характеристики соединений и параметры эксперимента даны в табл. П2.

Порошковые рентгенограммы сняты на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO. Для соединения $[Ba(H_2O)_2(HBA)_2]_n$ использовали детектор PIXcel с Ni фильтром ($Cu-K_{\alpha 1}$ излучение), а для $[Co(H_2O)_4(HBA)_2]$, $[Co(H_2O)_2(HBA)_2]_n$ и $[Co(HBA)_2]_n$ – с Fe фильтром ($Co-K_{\alpha 1}$ излучение). Параметры решетки определены из положений дифракционных пиков с использованием программы ИТО [65]. Структуры получены с помощью программы FOX [63]. Уточнение структур $[Co(H_2O)_4(HBA)_2]$, $[Co(H_2O)_2(HBA)_2]_n$ и $[Co(HBA)_2]_n$, проведенное с применением программы DDM [67], было стабильным и привело к низким значениям R-фактора. Детали установления структур, координаты атомов и основные длины связей приведены в оригинальных работах [68, 69], а основные кристаллографические характеристики соединений и параметры эксперимента сведены в табл. П6-П7.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ записывались для твердых образцов, перетертых и прессованных в таблетки с KBr, на ИК-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA; ЦКП СФУ).

Элементный анализ

Количественный анализ на элементы С, Н, N, S выполнялся на анализаторе HCNS-0 EA 1112 Flash Elemental Analyser (Perkin-Elmer, Англия; ЦКП СФУ).

Электронные спектры поглощения

ЭСП водных растворов соединений в диапазоне 200-1100 нм регистрировали на спектрометре Evolution 300 (СФУ) при комнатной температуре и толщине кварцевых кювет 1 см. Раствором сравнения служила вода или 0.1 М HCl.

Для спектрофотометрического анализа комплексов на содержание барбитуровой и 1,3'-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты использовали характерное поглощение их водных растворов в УФ-области (рис. 41). Молярный коэффициенты экстинкции (ϵ) для барбитуровой кислоты при рН 6 в точке максимума при 257 нм равен $2.00 \cdot 10^4$, а при рН 2 (HCl) этот максимум практически исчезал ($\epsilon \approx 900$). В УФ-спектре поглощения раствора 1,3'-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты при рН 2 (HCl) есть два максимума при 270 нм ($\epsilon = 1.24 \cdot 10^4$) и 242 нм ($\epsilon = 7.74 \cdot 10^4$).

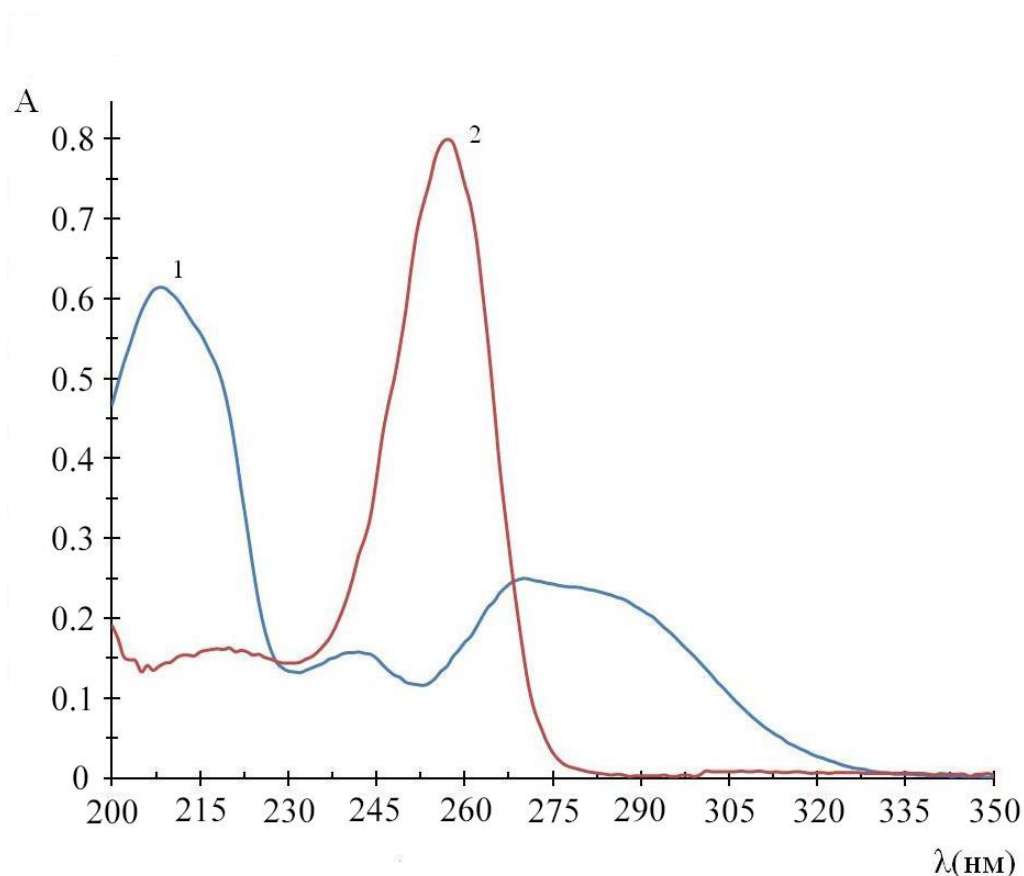


Рис. 41. УФ-спектры поглощения водных растворов: 1 – HDETBA ($C = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, рН=6);
2 – H_2BA ($C = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$, рН=6)

Концентрации кислот находили с помощью калибровочных графиков. При выбранных условиях комплексы металлов практически нацело диссоциировали, а поглощение ионов металлов в условиях спектрофотометрических измерений было незначительным. В случае 2,2'-дипиридил-барбитуратных комплексов меди(II) анализ становился полуколичественным из-за перекрывания полос органических лигандов.

Термический анализ

В основном термическое разложение соединений изучали на синхронном термическом анализаторе SDT-Q600 (TA Instruments, USA; ЦКП СФУ) сопряженным

со спектрометром FT-IR Nicolet380 (Thermo Scientific, USA), последний использовался для качественного анализа отходящих газов. Измерения проводили в платиновых тиглях и воздушной атмосфере (скорость потока 50 мл/мин) в интервале температур 22–850°C со скоростью нагревания 10°C/мин. Синхронный термический анализ также проводился на приборе Netzsch STA Jupiter 449C (ИХХТ СО РАН), который был сопряжен с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C. Эксперименты проводились в потоке смеси 20% O₂–Ar (скорость потока 63 мл/мин) в платиновых тиглях с перфорированными крышками. Температурная программа включала сегмент стабилизации температуры при 40°C в течение 30 мин, за которым следовал нагрев до 900°C со скоростью 10°C·мин⁻¹. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с $m/z = 18$ (H₂O), 28 (N₂, CO), 30 (NO), 32 (O₂), 44 (CO₂), 60 (COS) и 64 (SO₂, SO₃). Во всех опытах масса навески составляла 4–15 мг.

Спектры диффузного отражения

Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали в области 380–720 нм на спектроколориметре Пульсар (НПО Химавтоматика, Россия; ЦКП СФУ). Спектры были представлены в координатах Гуревича-Кубелки-Мунка.

Фотолюминесценция

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) воздушно-сухих образцов сняты на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО, Россия; ЦКП СФУ) при 77 К.

Топологический анализ структуры комплексов

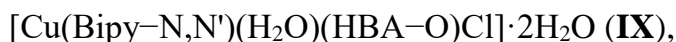
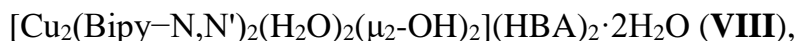
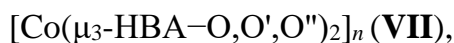
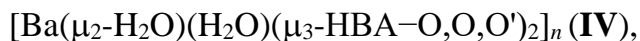
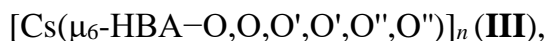
Топологический анализ структур кристаллических решеток проводился по программе ToposPro [70].

Анализ межмолекулярных взаимодействий

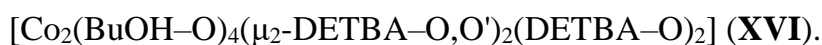
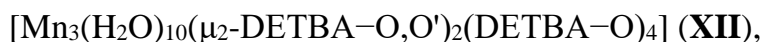
В настоящей работе анализировались два основных типа межмолекулярных взаимодействий, которые могут играть важную роль в стабилизации структуры комплексов металлов с циклическими органическими лигандами. К ним относятся ВС и π - π -взаимодействие. Образование водородных связей и их взаимная ориентация во многом определяют структуру твердого вещества. Изучаемые лиганды НВА⁻, ВА²⁻ и ДЕТВА⁻ содержат большое число акцепторов ВС, которые могут играть определяющую роль в формировании надмолекулярной структуры их координационных соединений. Геометрические характеристики ВС и π - π -взаимодействия находили при помощи программы PLATON [71]. Для описания способа сборки ансамблей из сеток водородных связей использовали *анализ набора графов* [13, 14], кратко рассмотренный в литературном обзоре. Такой подход полезен при идентификации кристаллических форм, топологий и способов ассоциации родственных групп в разнообразных структурах.

2.2. Список синтезированных соединений

Получены 10 новых соединений металлов с барбитуровой кислотой:



и 6 комплексов с 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой:



2.3. Синтез соединений

Как уже было сказано ранее, H_2BA является слабой кислотой, в водных растворах ее диссоциация протекает по двум ступеням. Если первый атом водорода при углероде в положении 5 отрывается сравнительно легко ($\text{pK}_{\text{a}1}=4.03$), то второй (атом водорода иминной группы) только в сильнощелочных средах. На рис. 42 дана диаграмма распределения химических форм барбитуровой кислоты в зависимости от pH, построенная с использованием значений $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.03$ и $\text{pK}_{\text{a}2} = 12.3$ [37]. Как следует из рис. 42, при отсутствии гидролиза иона металла оптимальными для синтеза комплексов металлов с анионом HBA^- являются значения $\text{pH} = 6-9$, так как при более высоких pH возможна координация BA^{2-} .

Поэтому при синтезе барбитуратов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих HBA^- , в настоящей работе поддерживали $\text{pH} = 6-8$. Если ионы металлов заметно гидролизуются при этих условиях, то выбор оптимального pH для синтеза комплексов ионов металлов с HBA^- становится проблематичным. С одной стороны, при $\text{pH} > 6$ достигается максимальная концентрация ионов HBA^- в водном растворе,

что способствует образованию комплекса в растворе и его последующей кристаллизации.

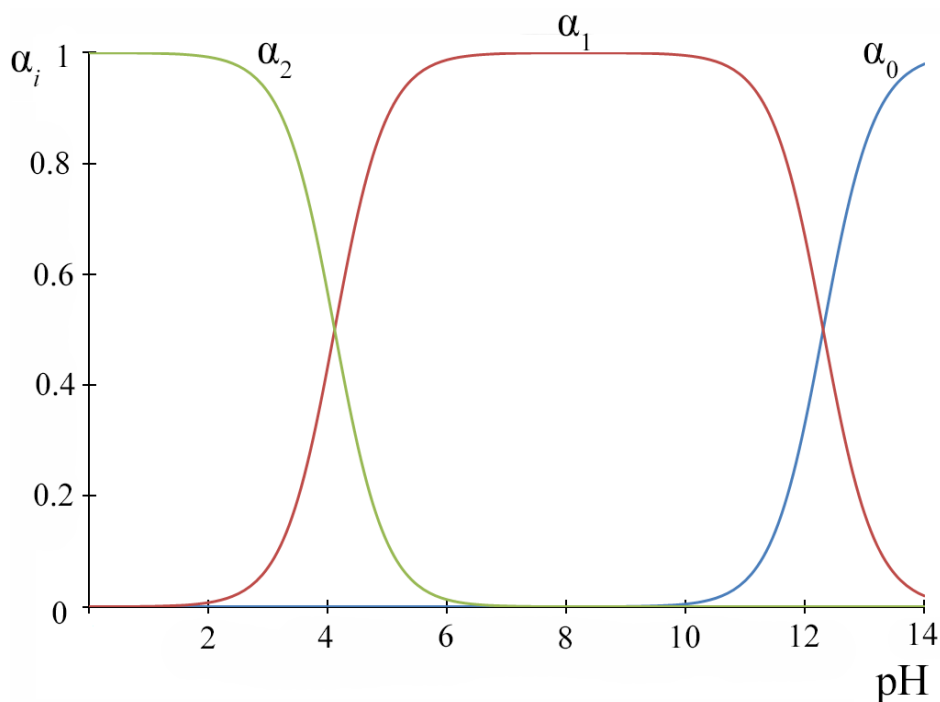


Рис. 42. Диаграмма распределения мольных долей (α_i) форм H_2BA от pH:
 $\alpha_2 - H_2BA$, $\alpha_1 - HBA^-$, $\alpha_0 - BA^{2-}$

С другой стороны, повышается вероятность образования различных гидролизованных форм металлов, снижающих выход или вообще предотвращающих кристаллизацию целевых продуктов. В этом случае значение pH подбирали опытным путем, основным критерием являлась фазовая чистота соединения.

Наибольшая концентрация ионов BA^{2-} в воде достигается при $pH > 14$ (рис. 42). При синтезе комплексов ионов металлов, потенциально содержащих в качестве лиганда BA^{2-} , значение pH варьировали в диапазоне 10-14. В этой области pH при взаимодействии водорастворимых солей металлов с H_2BA не удалось получить устойчивые кристаллические соединения *s*- и *d*-металлов, содержащие лиганды BA^{2-} . Введение в реакционную смесь 2,2'-дипиридила, связывающего ионы *d*-элементов в устойчивые комплексы, позволило получить при $pH = 10-11$ кристаллы 2,2'-дипиридил-барбитурата меди(II). При $pH = 14$ это соединение было загрязнено побочными продуктами.

Подобные рассуждения применимы и при планировании условий синтеза комплексов металлов с HDETBA. 1,3-Диэтил-2-тиобарбитуровая кислота в воде диссоциирует только по первой ступени ($pK_a=2.78$ [40]). Согласно рис. 43, наибольшей концентрации ионов $DETBA^-$ приблизительно соответствует $pH > 4$.

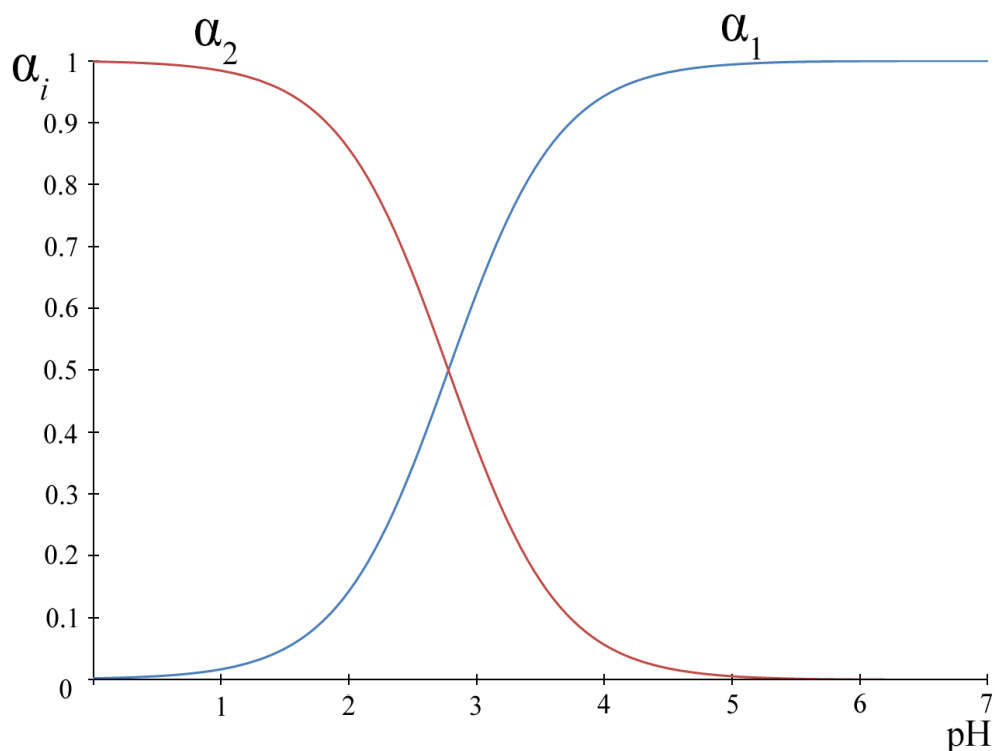


Рис. 43. Диаграмма распределения мольных долей форм HDETBA: α_1 – DETBA⁻, α_2 – HDETBA

2.3.1. Барбитураты металлов

Комплекс $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')_n$ (I). Кристаллы соединения **I** получены путем кристаллизации из водного раствора при комнатной температуре. К смеси 0.10 г (0.8 ммоль) H_2BA в 2 мл воды добавляли 0.030 г (1.25 ммоль) твердого LiOH и перемешивали смесь в течение 30 минут до полного растворения барбитуровой кислоты. Затем 0.1М HCl доводили pH раствора до 7. Фильтрат оставляли при комнатной температуре. Через неделю отфильтровывали прозрачные розовые кристаллы **I**, промывали их ацетоном и сушили до постоянной массы. Выход 30%. Монокристалл **I** пригодный для PCA выбирали из общей массы полученного вещества.

В более поздних сериях опытов при кристаллизации насыщенного раствора LiBr, согласно данным РФА, нами был получен кристаллический порошок новой фазы, отличной от **I**. Однако, нам не удалось получить монокристаллы новой фазы пригодные для PCA, так как независимо от времени и других условий кристаллизации всегда получались монокристаллы соединения **I**.

Основные полосы в ИК-спектре: 3366 см^{-1} $\nu(\text{O}-\text{H})$, 1682 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1616 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$.

Соединение $[\text{K}(\mu_6\text{-HBA}-\text{O},\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'')_n$ (II). Навеску барбитуровой кислоты 0.2 г (1.6 ммоль) растворяли в 3 мл воды при нагревании ($\sim 90^\circ\text{C}$), затем к горячему раствору добавляли эквимолярное количество KOH 0.09 г (1.6 ммоль). Полученный

прозрачный раствор ($\text{pH} = 6$) медленно охлаждали до комнатной температуры. Через сутки наблюдали образование белого мелкокристаллического осадка. Его отфильтровали, промыли сначала 1 мл воды и затем 1 мл ацетона, сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 66%.

Соединение $[\text{Cs}(\mu_6\text{-HBA-O,O,O',O',O'',O''})]_n$ (III) получали по методике аналогичной описанной для соединения II, но вместо KOH использовали Cs_2CO_3 в молярном соотношении $\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{BA} = 1:2$. Конечный продукт – белый мелкокристаллический порошок. Выход 49%.

Комплекс $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-HBA-O,O,O'})_2]_n$ (IV). Навеску 0.2 г (1.6 ммоль) H_2BA растворяли при нагревании в 10 мл H_2O . К полученному раствору добавляли избыток BaCO_3 (2-3 ммоль), смесь нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Наблюдали выделение углекислого газа. Не прореагировавший остаток BaCO_3 отделяли фильтрованием. Объем полученного фильтрата доводили водой до 400 мл, нагревали до 90°C и оставляли испаряться при этой температуре. По истечении 5 часов при выпаривании раствора до объема 20 мл ($\text{pH} = 6$) выделялся светло-оранжевый осадок, который затем отфильтровали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход по H_2BA 63%.

В альтернативном способе получения был использован хлорид бария(II). Навеску 0.2 г (1.6 ммоль) H_2BA растворяли в 10 мл H_2O , добавляли эквимольное количество (0.062 г, 1.6 ммоль) NaOH для нейтрализации H_2BA . К полученному раствору добавляли 0.162 г (0.8 ммоль) BaCl_2 . Доводили pH раствора до 6 разбавленным 0.1M раствором NaOH. Наблюдали осаждение бесцветного объемного осадка, который отфильтровывали, промывали ацетоном и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 70%.

Найдено, %: C 22.8; H 2.20; N 13.4.

Для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BaN}_4\text{O}_8$ вычислено, %: C 22.5; H 2.36; N 13.1.

Основные полосы в ИК-спектре: 3392 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1692 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}_2=\text{O})$, 1651 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$.

Соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA-O})_2]$ (V). К 5 мл воды добавляли 0.10 г (0.78 ммоль) барбитуровой кислоты и 0.046 г (0.39 ммоль) карбоната кобальта(II). Смесь нагревали до 90°C и оставляли при этой температуре в течение 15 мин для полного растворения реагентов. Мелкокристаллический розовый осадок соединения V образовывался

при медленном охлаждении до комнатной температуры, его отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили до постоянной массы. Выход 80-90%.

Альтернативная методика получения **V** дана ниже. К 25 мл воды добавляли соль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) и H_2BA (2 ммоль), затем доводили pH до 6 раствором 0.1 М NaOH. Полученный розовый порошок отделяли фильтрованием, промывали ацетоном и сушили до постоянной массы. Выход 90%.

Найдено, %: С 25.4; Н 3.87; N 14.2.

Для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CoN}_4\text{O}_{10}$ (**V**) вычислено, %: С 25.0; Н 3.66; N 14.6.

Основные полосы в ИК-спектре: 3379 см^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1669 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1604 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$.

Комплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA-O,O})_2]_n$ (**VI**) получали испарением такого же раствора как в синтезе соединения **V** при 90°C в течение 5 час до объема ~2-3 мл. Красновато-розовый мелкокристаллический порошок отделяли фильтрованием, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход: 80-90%.

Найдено, %: С 27.1; Н 2.70; N 15.8.

Для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{CoN}_4\text{O}_8$ (**VI**) вычислено, %: С 27.5; Н 2.89; N 16.1.

Основные полосы в ИК-спектре: 3375 см^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1713 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1639 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$.

Соединение $[\text{Co}(\mu_3\text{-HBA-O,O',O'')}_2]_n$ (**VII**) получали нагреванием **V** и **VI** до 260°C с последующим выдерживанием образцов веществ при этой температуре в течение 15 минут. Комплекс **VII** представляет из себя темно-коричневый порошок.

Найдено, %: С 30.2; Н 1.78; N 17.6.

Для $\text{C}_8\text{H}_6\text{CoN}_4\text{O}_6$ (**VII**) вычислено, %: С 30.7; Н 1.93; N 17.9.

Основные полосы в ИК-спектре: 3309 см^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1661 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_2=\text{O})$, 1621 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1585 см^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$.

Соединения **V-VII** устойчивы в течение нескольких месяцев. Дегидратация соединения **V** с образованием продукта **VI** не происходит при комнатной температуре в условиях длительного выдерживания образца. Установлено, что в течение, как минимум 6 месяцев, соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA-O,O'})_2]_n$ при контакте с водой не переходит в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$. То же самое наблюдается для комплекса **VII**: при длительном контакте с водой происходит частичное растворение соединения, однако при испарении наблюдается обратное выделение темно-коричневого порошка. Таким образом, процессы гидратации/дегидратации для них необратимы.

Димер $[\text{Cu}_2(\text{Vipy}-\text{N},\text{N}')_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2](\text{HVA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII). К 0.10 г (0.8 ммоль) барбитуровой кислоты добавляли 5 мл воды и избыток (0.08 г) свежесозданного гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Смесь нагревали до 90°C и оставляли при этой температуре в течение 30 минут. В процессе нагревания объем раствора ~ 5 мл поддерживали добавками воды. Наблюдали выделение зеленого осадка. Затем к ещё горячей смеси при перемешивании добавляли 0.122 г (0.8 ммоль) 2,2'-дипиридила. Наблюдали постепенное растворение зеленого осадка и изменение цвета раствора со светло-зеленого на темно-зеленый. При перемешивании смесь выдерживали при 90°C в течение 20 мин, затем отфильтровывали остатки непрореагировавшего гидроксида меди(II). Темно-зеленый фильтрат охлаждали и оставляли при комнатной температуре ($\text{pH} = 6.8$). В течение 30 минут образовался синий крупнокристаллический осадок, его отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход по H_2VA 40%. Пригодный для РСА монокристалл VIII выбирали из общей массы полученного вещества.

Первый образец соединения был получен с использованием карбоната меди CuCO_3 . Однако попытки воспроизвести синтез чаще всего были безуспешными, так как обычно образовывался кристаллический продукт другого цвета и с отличной от VIII формой кристаллов. Попытки варьирования pH приводили к осаждению смеси соединения с побочными не идентифицированными методом РФА продуктами.

Основные полосы в ИК-спектре: 3396 cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{H})$, 1685 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1671 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{C})/\nu(\text{C}-\text{N})$.

Соединение $[\text{Cu}(\text{Vipy}-\text{N},\text{N}')(\text{H}_2\text{O})(\text{HVA}-\text{O})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IX). К 0.10 г (0.8 ммоль) H_2VA добавляли 2 мл воды и эквимолярное количество 0.031 г (0.8 ммоль) NaOH для нейтрализации кислоты. Смесь нагревали до полного растворения H_2VA . Раствор охлаждали до комнатной температуры (раствор № 1). Затем в отдельной пробирке растворяли 0.066 г (0.4 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды и добавляли к полученному раствору при перемешивании 0.122 г (0.8 ммоль) 2,2'-дипиридила. Цвет раствора изменялся с синего на зеленый и образовывался зеленый осадок. К полученной смеси добавляли 2 мл раствора № 1 и перемешивали её в течение 30 минут при комнатной температуре до полного растворения осадка. Цвет раствора изменялся с зеленого на темно-зеленый. В течение суток ($\text{pH} \sim 4$). Через один день образовывались темно-зеленые кристаллы. Выход 70%. Пригодный для РСА монокристалл VIII выбирали из общей массы полученного вещества.

Основные полосы в ИК-спектре: 3431 cm^{-1} $\nu(\text{O}-\text{H})$, 1685 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1671 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{C})/\nu(\text{C}-\text{N})$.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{Віру}-\text{N}_2\text{N}')_2(\text{ВА}-\text{N})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X). К 0.1 г (0.8 ммоль) барбитуровой кислоты добавляли 5 мл воды, 0.038 г (0.4 ммоль) свежеприготовленного гидроксида меди(II) и 0.122 г (0.8 ммоль) 2,2'-дипиридила. Смесь перемешивали в течение 15 минут. Наблюдали постепенное растворение реагентов и изменение цвета с бесцветного на зеленый. Полученный раствор с не растворившейся частью реагентов нагревали до 80°C и выдерживали при этой температуре 15 минут до полного растворения осадка. Цвет раствора изменялся с зеленого на темно-зеленый. Его охлаждали до комнатной температуры, доводили до pH 10 раствором 0.1M NaOH и оставляли испаряться. Спустя 5 дней образовывались темно-зеленые кристаллы, которые отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход ~50%. Пригодный для РСА монокристалл VIII выбирали из общей массы полученного вещества.

2.3.2. 1,3-Диэтил-2-тиобарбитураты металлов

Катена- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-ДЕТВА}-\text{O},\text{O}')_2]_n$ (XI). К 0.2 г (1 ммоль) HДЕТВА добавляли 5 мл воды и 0.04 г NaOH (1 ммоль) для нейтрализации раствора (pH = 4). Затем добавляли 0.099 г (0.5 ммоль) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смесь нагревали до 80°C до полного растворения реагентов смесь и затем полученный раствор упаривали при 80°C на водяной бане до объема ~1 мл. Горячий раствор сразу помещали в морозильную камеру с температурой -3°C на 5 мин. Образовавшийся бесцветный мелкокристаллический осадок XI отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 16%. Пригодный для РСА монокристалл VIII выбирали из кристаллической массы полученного вещества.

Найдено, %: С 38.7; Н 5.26; N 11.1; S 12.7.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{MnN}_4\text{O}_6\text{S}_2$ (XI) вычислено, %: С 39.3; Н 5.35; N 11.4; S 13.1.

Комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ДЕТВА}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIII). К 0.2 г (1 ммоль) HДЕТВА добавляли 10 мл воды и избыток MnCO_3 0.18 г (~1.5 ммоль). Смесь нагревали до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение 7 час. Остатки не прореагировавшего карбоната марганца(II) отфильтровывали. Полученный фильтрат оставляли испаряться при комнатной температуре. В течение несколько дней из небольшого объема раствора (~0.5 мл) осаждались бледно-розовые кристаллы XIII, которые затем отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход по HДЕТВА 34%. Пригодный для РСА монокристалл VIII выбирали из общей массы полученного вещества.

Найдено, %: С 35.0; Н 5.73; N 9.97; S 11.4.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{MnN}_4\text{O}_9\text{S}_2$ (XIII) вычислено, %: С 35.4; Н 5.93; N 10.3; S 11.8.

Трехъядерный комплекс $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_2\text{-DETBA-O,O'})_2(\text{DETBA-O})_4]$ (**XII**). Розовый кристалл соединения **XII** пригодный для РСА вручную отобран из общей массы смеси соединений, полученной при медленном испарении такого же фильтрата, как и в синтезе **XIII**. Концентрирование фильтрата осуществлялось путем медленного испарения воды из сосуда, покрытого тонкой полимерной пленкой с небольшими отверстиями, в течение 6 месяцев до объема ~ 0.2 мл. Несмотря на попытки получить достаточное для изучения физико-химических свойств количество соединения **XII**, нам это сделать не удалось.

Внешнесферные комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XIV**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**XV**). К 1.0 г (5 ммоль) HDETBA добавляли 20 мл воды и избыток CoCO_3 или NiCO_3 (0.6 г, 5 ммоль). Смесь нагревали до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение 7 час. Бледно-розовые и зеленые кристаллы **XIV** и **XV** соответственно осаждались из малого объема раствора (0.2–0.4 мл) при комнатной температуре. Кристаллы были отделены от маточного раствора и высушены между листами фильтровальной бумаги. Выход **XIV** и **XV** по HDETBA 60-70%. Пригодные для РСА монокристаллы выбирали непосредственно из кристаллической массы полученных веществ.

Найдено, %: Н 6.45; С 32.2; N 9.26; S 10.5.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{CoN}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$ (**XIV**) вычислено, %: Н 6.37; С 31.9; N 9.31; S 10.7.

Найдено, %: Н 6.35; С 32.1; N 9.17; S 10.6.

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{NiN}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$ (**XV**) вычислено, %: Н 6.37; С 32.0; N 9.32; S 10.7.

Основные полосы в ИК-спектре **XIV**: 3430 см^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1415 см^{-1} $\nu_s(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1161 см^{-1} $\nu(\text{C-S})$.

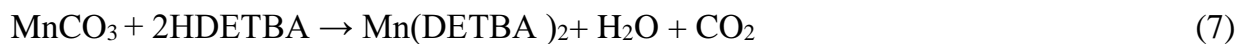
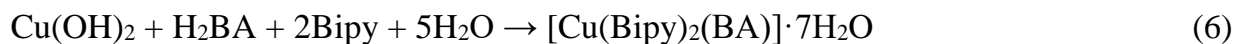
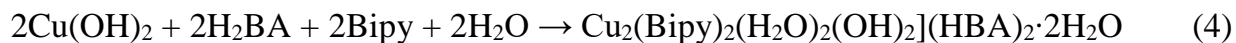
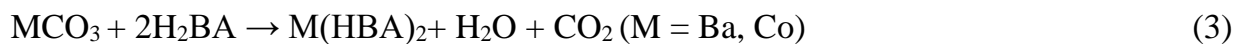
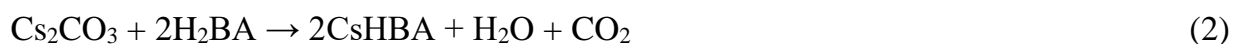
Основные полосы в ИК-спектре **XV**: 3422 см^{-1} $\nu(\text{O-H})$, 1583 см^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1402 см^{-1} $\nu_s(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1164 см^{-1} $\nu(\text{C-S})$.

Димер $[\text{Co}_2(\text{BuOH-O})_4(\mu_2\text{-DETBA-O,O'})_2(\text{DETBA-O})_2]$ (**XVI**). Смесь 0.059 г (0.50 ммоль) CoCO_3 и 0.20 г (1 ммоль) HDETBA в 3 мл BuOH нагревали при $70\text{-}80^\circ\text{C}$ до полного растворения реагентов с образованием интенсивно окрашенного сине-фиолетового раствора. В результате испарения раствора при комнатной температуре в течение 2-3 недель почти досуха получался фиолетовый кристаллический осадок, который сушили между листами фильтровальной бумаги. Выход: 90 %.

Найдено, %: С 48.3; Н 7.23; N 9.55; S 10.9.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{Co}_2\text{N}_8\text{O}_{12}\text{S}_4$ вычислено, %: С 47.6; Н 6.99; N 9.25

Реакции синтеза комплексов можно представить уравнениями:



РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и свойства однородных барбитуратов металлов

3.1.1. Катена-диаквабарбитурат лития, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')]_n$

Под однородными обычно понимают комплексы, содержащие в первой координационной сфере лиганды одного сорта и, кроме них, возможно молекулы воды. Из однородных барбитуратов щелочных металлов нам удалось получить монокристаллы только комплекса лития, $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')]_n$ (**I**) [72]. Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры представлены в табл. П1.

В независимой части ячейки **I** содержатся один ион Li(I) в общей позиции, один ион HBA^- и две молекулы воды в общих позициях (рис. 44).

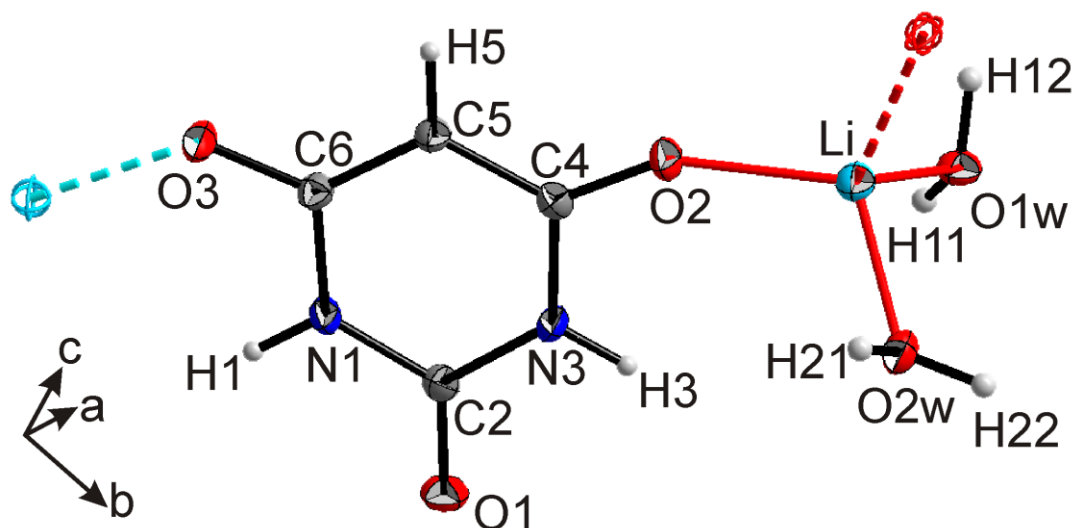


Рис. 44. Независимая часть ячейки **I**

Каждый Li(I) связан с двумя мостиковыми μ_2 - HBA^- и двумя терминальными молекулами воды с образованием тетраэдрического окружения (рис. 45). Тетраэдры LiO_4 связаны мостиковыми лигандами μ_2 - HBA^- с образованием зигзагообразных полимерных цепей вдоль направления $a + c$ (рис. 46). Длины связей $\text{Li}-\text{O}$ (1.912(3)–1.956(3) Å) типичны для комплексов Li(I) [73].

Анализ структуры показал наличие шести водородных связей (**ВС**) (табл. 2) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, в которых участвуют все ионы HBA^- и все молекулы воды. **ВС** образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить слой, в плоскости перпендикулярной направлению $a + c$ и супрамолекулярные мотивы $\text{R}_2^2(8)$, $\text{S}(6)$, $\text{R}_4^4(12)$, $\text{R}_2^2(16)$, $\text{R}_4^4(14)$, $\text{R}_5^4(14)$, $\text{C}_2^1(6)$, $\text{C}(12)$, $\text{C}_2^2(16)$ (рис. 47) [2]. Структура также стабилизирована π - π -взаимодействием между ионами HBA^- .

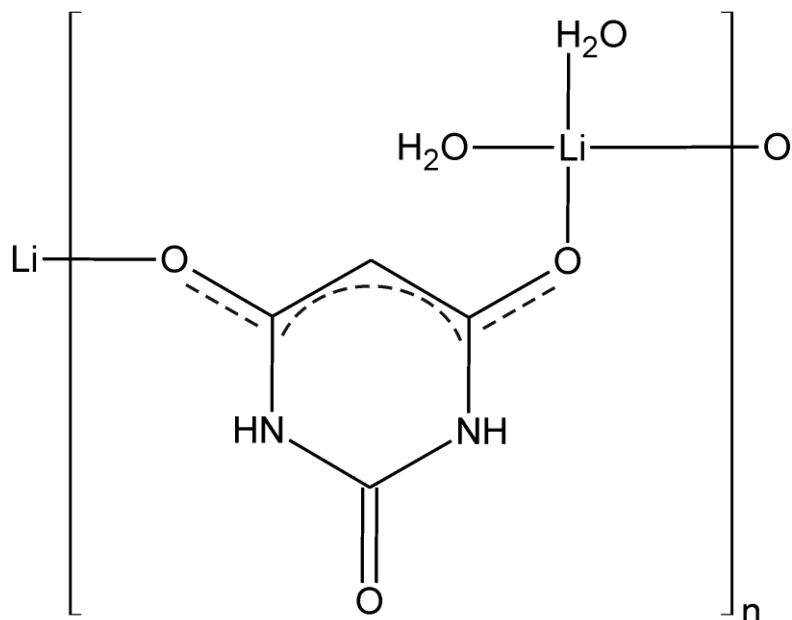


Рис. 45. Строение комплекса $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')]\text{n}$. Здесь и далее штриховые линии в графических формулах анионов барбитуровых кислот показывают делокализацию заряда

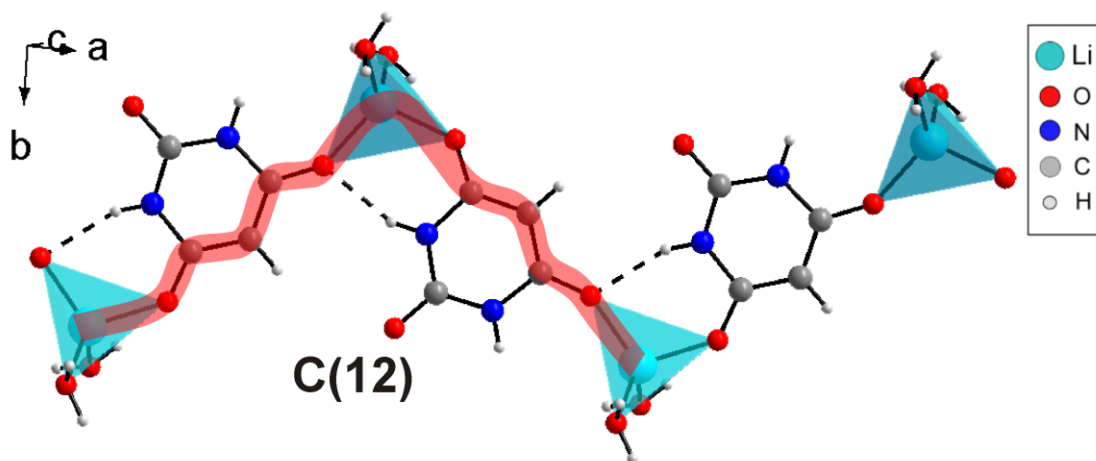


Рис. 46. Строение цепочки из тетраэдров вдоль направления $a + c$. Трансляционный фрагмент структуры C(12) выделен полосой. Водородные связи показаны штриховыми линиями

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H···A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование для 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)	$1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$

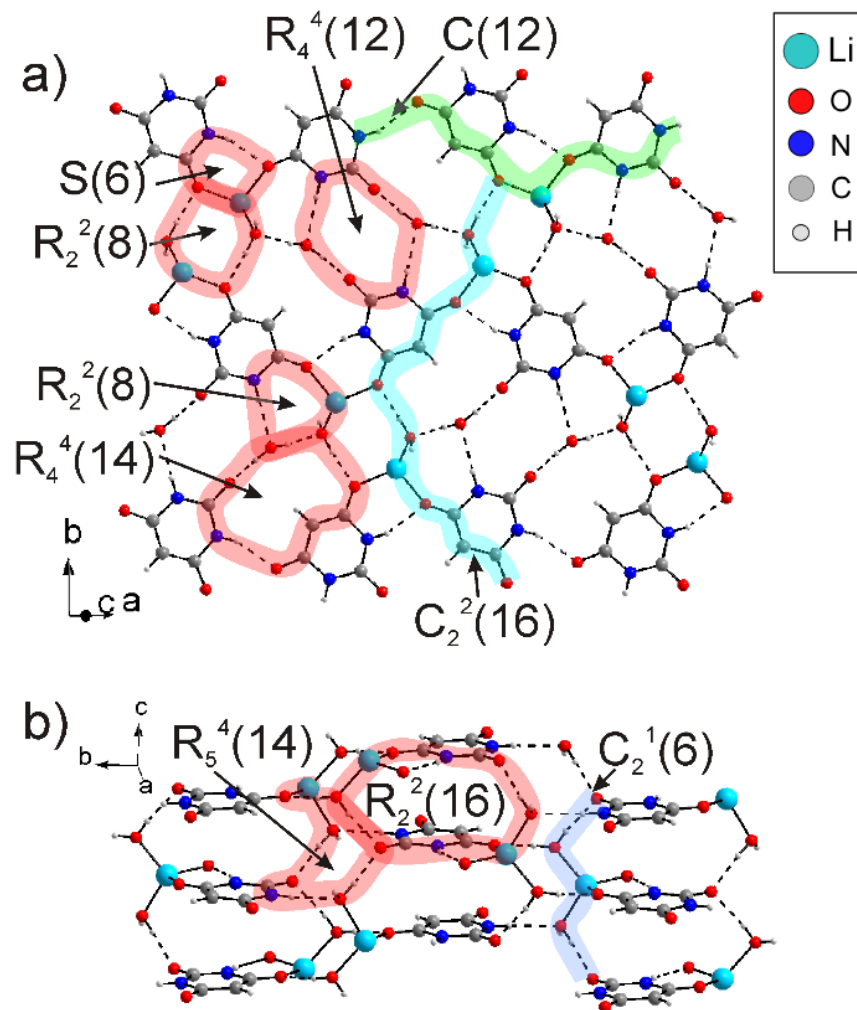
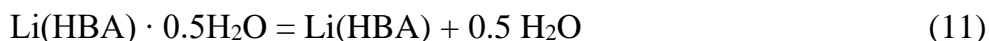
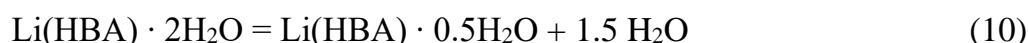


Рис. 47. Слой в **I**, образованный водородными связями в плоскости перпендикулярной направлению $a + c$ в двух проекциях. Супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены [13, 14]

Отнесение полос в ИК-спектре H_2BA (ν , cm^{-1}): 1752 $\nu(\text{C}_2=\text{O})$, 1710 $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$, 1695 $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{4(6)}=\text{O})$ [18, 41]. Вместо них в ИК-спектре **I** есть полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при более низких частотах 1682 и 1616 cm^{-1} , что согласуется с координацией HBA^- через атомы O. Широкая полоса с максимумом при 3366 cm^{-1} относится к колебанию $\nu(\text{O}-\text{H})$ координированных молекул воды.

На кривых ТГ и ДСК до 250°C (рис. 48) 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:



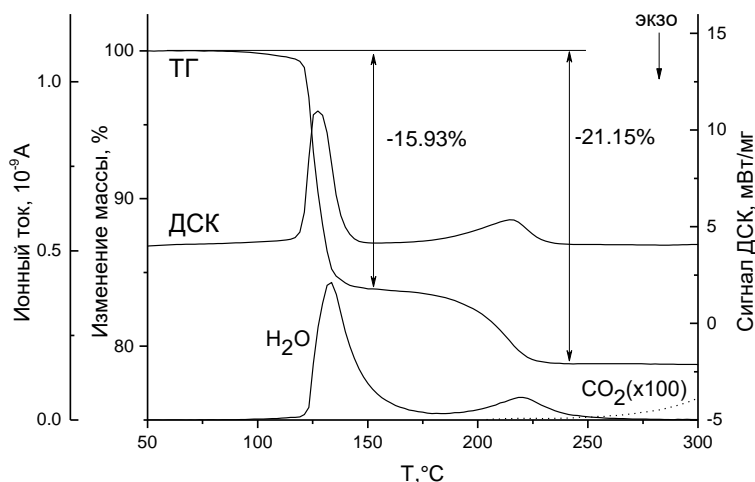


Рис. 48. Кривые ТГ, ДСК и интенсивности в масс-спектре ионного тока молекулярных ионов воды ($m/z=18$) и CO_2 ($m/z=44$) при окислительном термоллизе **I**

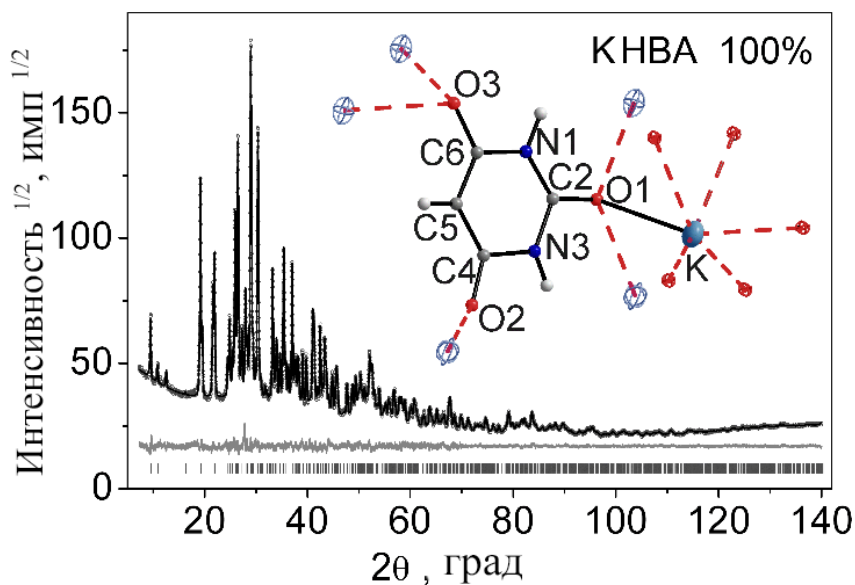
Экспериментальная потеря массы на стадиях (1) и (2) совпадает с теоретически рассчитанными значениями (соответственно 15.88% и 21.17%). Можно предположить, что на стадии (1) образуется соединение $\text{Li}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{HBA})_2$. Окисление HBA^- в **I** с образованием CO_2 и воды начинается при $\sim 300^\circ\text{C}$, а H_2BA плавится с разложением при 253°C [20], т.е. полученный на стадии (2) безводный комплекс более устойчив к нагреванию, чем H_2BA .

3.1.2. Полимерные барбитураты калия и цезия

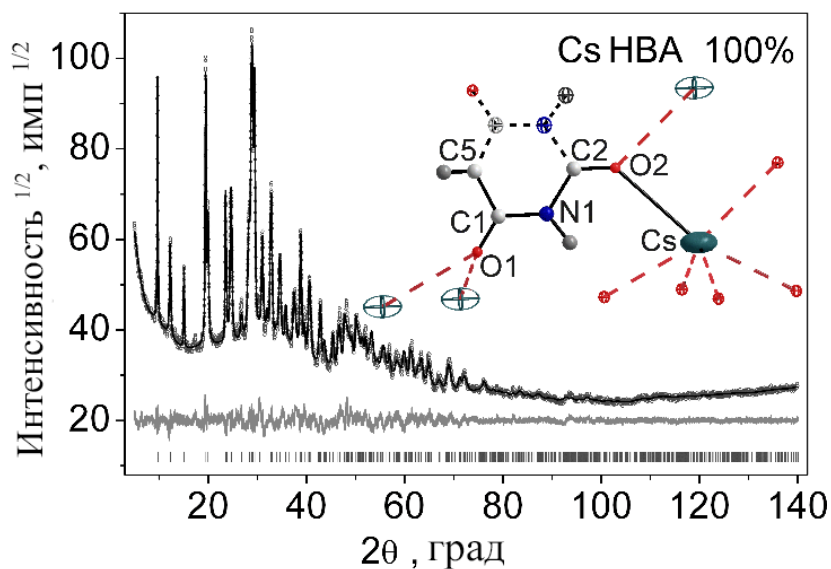
Комплексы $[\text{K}(\mu_6\text{-HBA-O,O,O,O',O',O'')}]_n$ (**II**) и $[\text{Cs}(\mu_6\text{-HBA-O,O,O',O',O'',O''})]_n$ (**III**) получены нейтрализацией H_2BA соответственно водными растворами KOH и Cs_2CO_3 [64]. Основные кристаллографические характеристики соединений и детали рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. П2.

Независимая часть ячейки **II** содержит катион K^+ и анион HBA^- (рис. 49a). Атом O1 иона HBA^- связан с тремя ионами K^+ , атом O2 – с одним ионом K^+ , а атом O3 – с двумя ионами K^+ (диапазон длин связей $2.741(4)\text{--}2.935(4)$ Å). Ионы K^+ находятся в центре искаженных октаэдров, которые объединены в пары общим ребром (рис. 50a, б). Эти пары связаны между собой мостиковыми HBA^- с образованием трехмерного каркаса. В этом каркасе можно выделить кольца $r(4)$ и $r(12)$, которые также характерны для комплексов металлов с тиобарбитуровой кислотой [35]. В соединении **II** ион K^+ связан с 6 ионами HBA^- и каждый ион HBA^- связан с 6 ионами K^+ . Межмолекулярные ВС $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (табл. 3) образуют 6- и 8-членные циклы. Супрамолекулярные мотивы $\text{R}_2^2(8)$ связывают ионы HBA^- в цепи вдоль оси c (рис. 50a).

Независимая часть ячейки **III** содержит половину иона Cs^+ и половину аниона HBA^- . Плоскость симметрии m проходит через атомы C2 и C5, размножает атомные позиции N1, C1, O1 и таким образом формирует полный ион HBA^- (рис. 49б). Длины связей C–O, C–N, и C–C и соответствующие валентные углы в HBA^- совпали с найденными в **II** и в других соединениях [8-11, 73]. Подобно **III**, в этом комплексе ион Cs^+ связан с 6 ионами HBA^- и каждый ион HBA^- связан с 6 ионами Cs^+ .



a)



б)

Рис. 49. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия), и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристаллов **II**(a) и **III**(б). Вставка показывает независимую часть ячейки. Незакрашенные эллипсоиды – соседние атомы, а штриховые линии – связи с ними. Здесь и далее эллипсоиды тепловых параметров тяжелых ионов показаны на уровне 50% вероятности

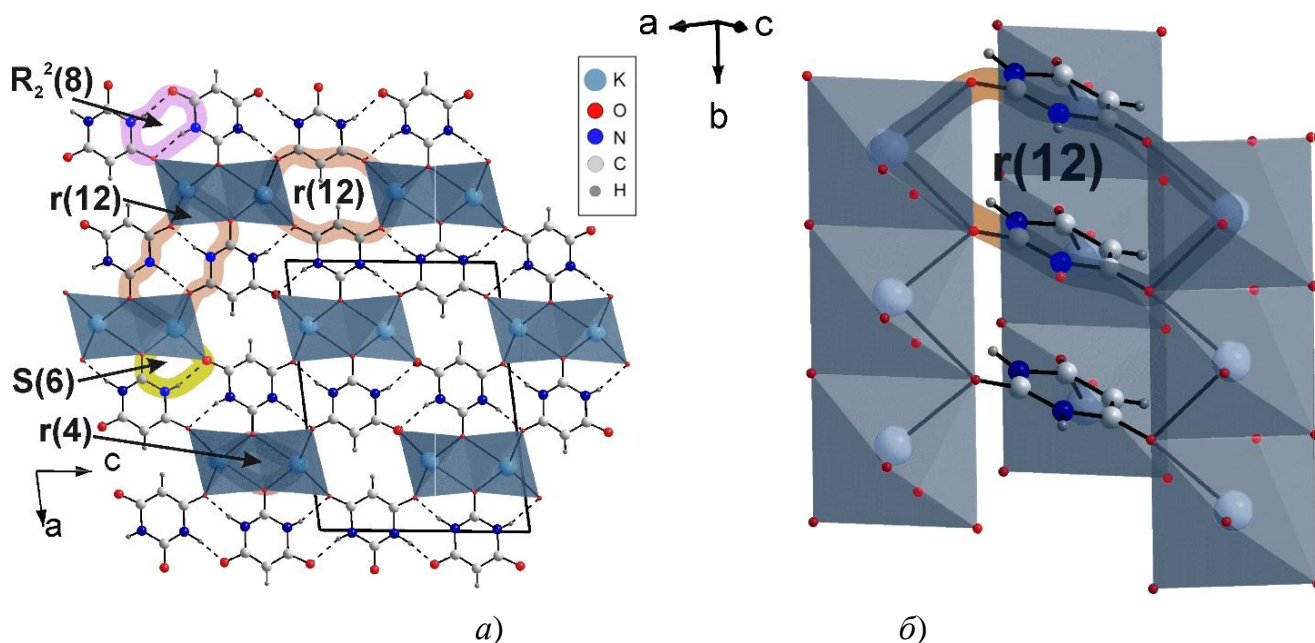


Рис. 50. Строение КНВА в двух проекциях: а) вдоль оси c , б) вдоль оси $a+c$

В отличие от **II**, в соединении **III** каждый атом О иона HBA^- связан с двумя катионами металла. Длины связей $\text{Cs}-\text{O}$ лежат в пределах $3.05(2)\text{--}3.14(2)$ Å, что согласуется с литературными данными [73]. Как и в соединении **II**, октаэдры CsO_6 общим ребром объединены в пары, которые связаны между собой мостиковыми HBA^- в трехмерный каркас (рис. 51а, б).

Как и в **II**, в кристалле **III** ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 3) между ионами HBA^- формируют бесконечные цепочки, но вдоль оси b , а также замыкают 6- и 8-членные циклы ($\text{S}(6)$ и $\text{R}_2^2(8)$). Структуру **III** и **II** стабилизируют π - π -взаимодействия между анионами HBA^- по типу «голова-к-голове» [15], его параметры даны в табл. 4.

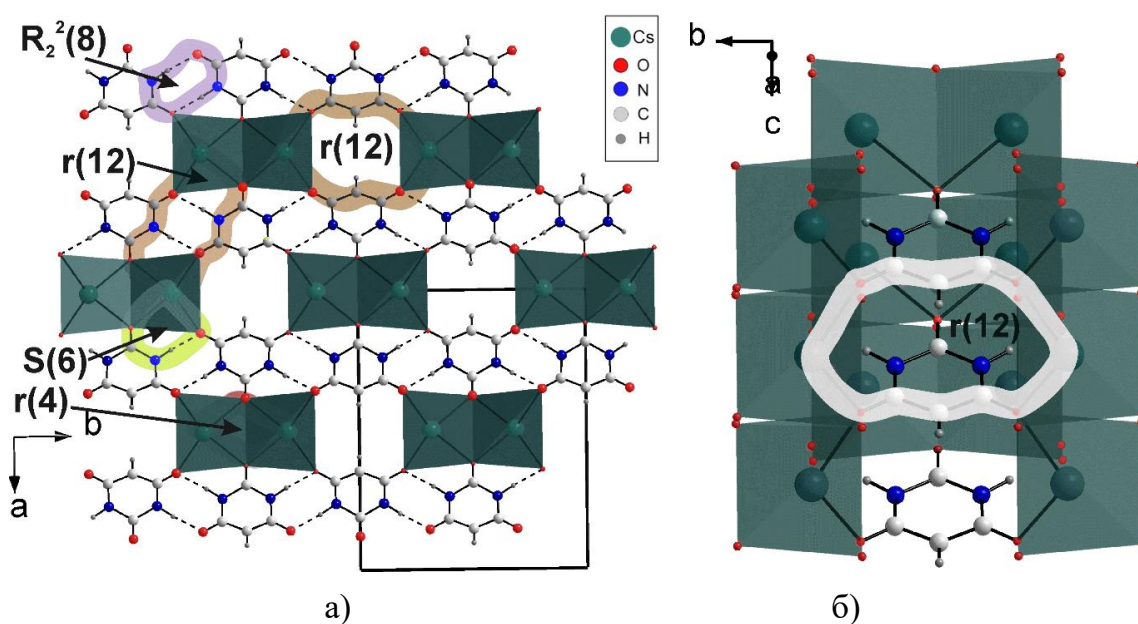


Рис. 51. Строение CsHBA в двух проекциях: а) вдоль оси b , б) вдоль оси $b-c$

Геометрические характеристики водородных связей в структурах II и III

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование для атома A
	D–H	H...A	D...A		
Соединение II					
N1–H1...O3	0.99(6)	1.81(5)	2.785(6)	168(4)	-x, -y, 1-z
N3–H3...O2	0.88(6)	2.01(6)	2.795(5)	149(6)	-x, 1-y, -z
Соединение III					
N1–H1...O1	1.03(3)	1.80(2)	2.83(2)	173(2)	1/2-x, 1/2-y, 1-z

Параметры π - π -взаимодействия ионов НВА⁻ в структурах II и III

Cg _i –Cg _j	d(Cg–Cg), Å	α , град	β , град	γ , град	Cg _i -p, Å	Сдвиг, Å
Структура II						
Cg ₁ – Cg' ₁	3.690(3)	0	22.36	22.36	3.412(2)	1.404
Структура III						
Cg ₁ – Cg' ₁	3.81(2)	0	31.00	31.00	3.27(1)	1.962

Структура I: Cg₁ – плоскость кольца N1, C2, N3, C4, C5, C6. Cg'₁ получено из Cg₁ преобразованием [x, -1+y, z]. Структура II: Cg₁ – плоскость кольца N1, N1', C1, C2, C2', C5. Cg'₁ получено из Cg₁ преобразованием [x, y, -1+z]

Общим в молекулярной структуре соединений II и III является образование однотипных 4-, 12-членных циклов из связанных химическими связями атомов. В комплексах ионы НВА⁻ связаны ВС в такие же цепи и реализована одинаковая π - π упаковка лигандов. Различие проявляется в числе ионов металлов, связанных с атомами O1 и O2.

Согласно кривым ТГ и ДСК комплексы II и III (рис. 52) являются безводными. В воздушной атмосфере КНВА начинает разлагаться при ~320°C (рис. 52, кривая 1), а CsНВА немного менее устойчив и подвергается окислительному разложению уже при ~300°C (рис. 52, кривая 3). Оба соединения более термически устойчивы, чем Н₂ВА, которая плавится с разложением при 253°C [20]. Окислительное разложение КНВА и CsНВА сопровождается соответственно экзотермическими эффектами при T > 360°C и при ~330°C.

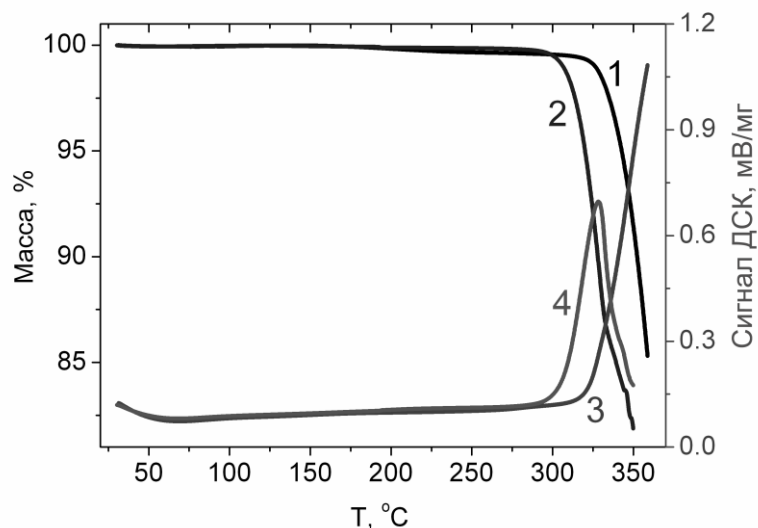


Рис. 52. Кривые ТГ (1), ДСК (3) и ТГ (2), ДСК (4) для II и III соответственно

3.1.3. Комплекс $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-HBA-O,O,O'})_2]_n$

Из барбитуратов щелочноземельных металлов решена структура только комплекса Ва(II) [68], полученного при взаимодействии H_2BA и BaCO_3 в водной среде. Детали рентгеноструктурного эксперимента и основные кристаллографические характеристики соединения приведены в табл. П2.

Независимая часть элементарной ячейки $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-HBA-O,O,O'})_2]$ (IV) содержит ион Ba^{2+} , два иона HBA^- , одну терминальную молекулу H_2O и одну мостиковую $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 53).

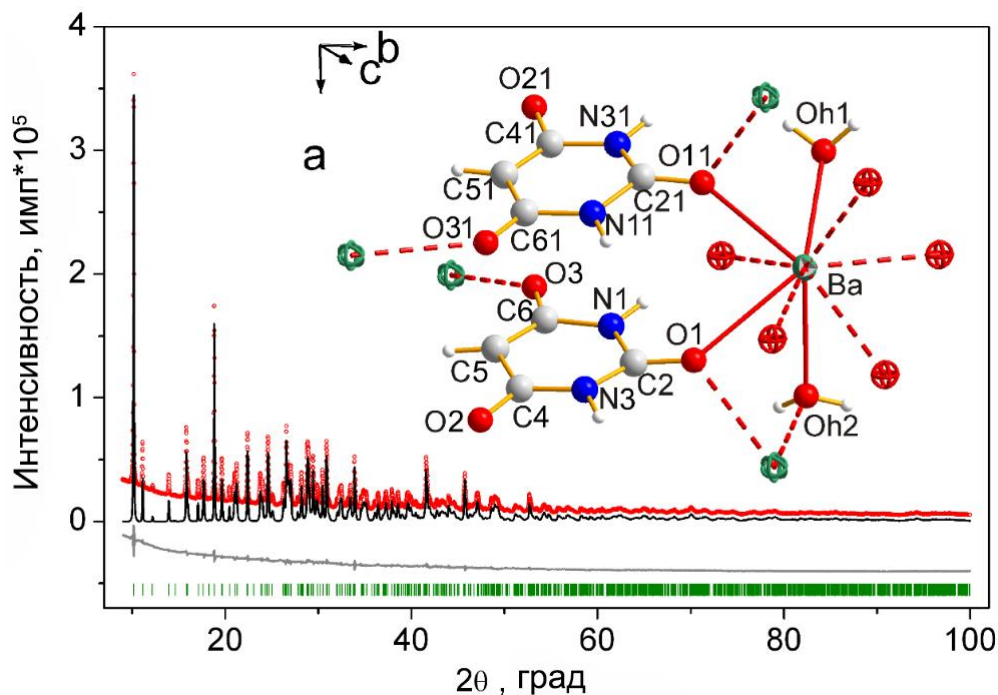


Рис. 53. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия), и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристаллов IV

Ион Ba^{2+} окружен девятью атомами О с образованием трехшапочной тригональной призмы, которые связаны общими ребрами и гранями (рис. 54). Благодаря мостиковым лигандам в структуре 3D образуются 4- и 12-членные циклы (рис. 55), как и в II-III. Все ионы HBA^- лежат в параллельных плоскостях (рис. 55а), и в этих плоскостях они связаны ВС с образованием цепей. Цепи, в свою очередь, связаны друг с другом ионами Ba^{2+} (рис. 55b).

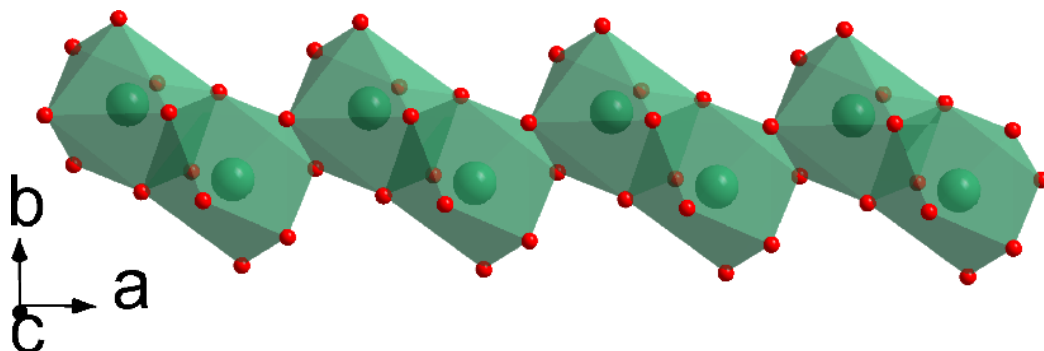


Рис. 54. Цепь многогранников BaO_9 вдоль оси a

Четыре $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и четыре $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ межмолекулярных ВС (табл. 5) образуют трехмерную сеть, где можно выделить 2D-слои из ионов HBA^- (рис. 56). Все атомы Н всех молекул воды и NH-групп участвуют в Н-связывании с образованием циклических супрамолекулярных мотивов $S(6)$, $R_2^2(8)$, $R_4^2(8)$ и $R_4^2(14)$. π - π -взаимодействие в структуре отсутствует.

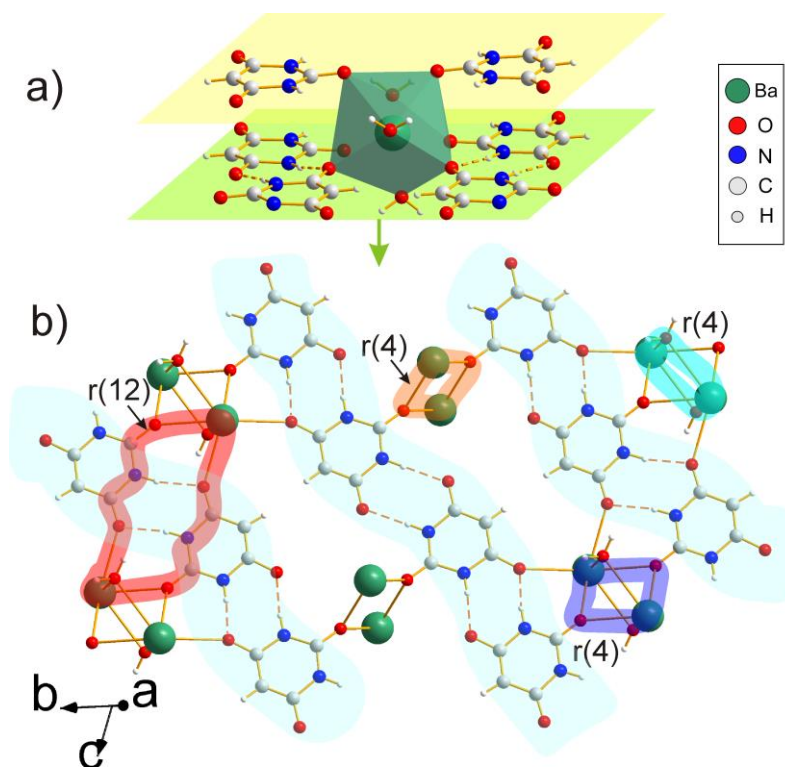
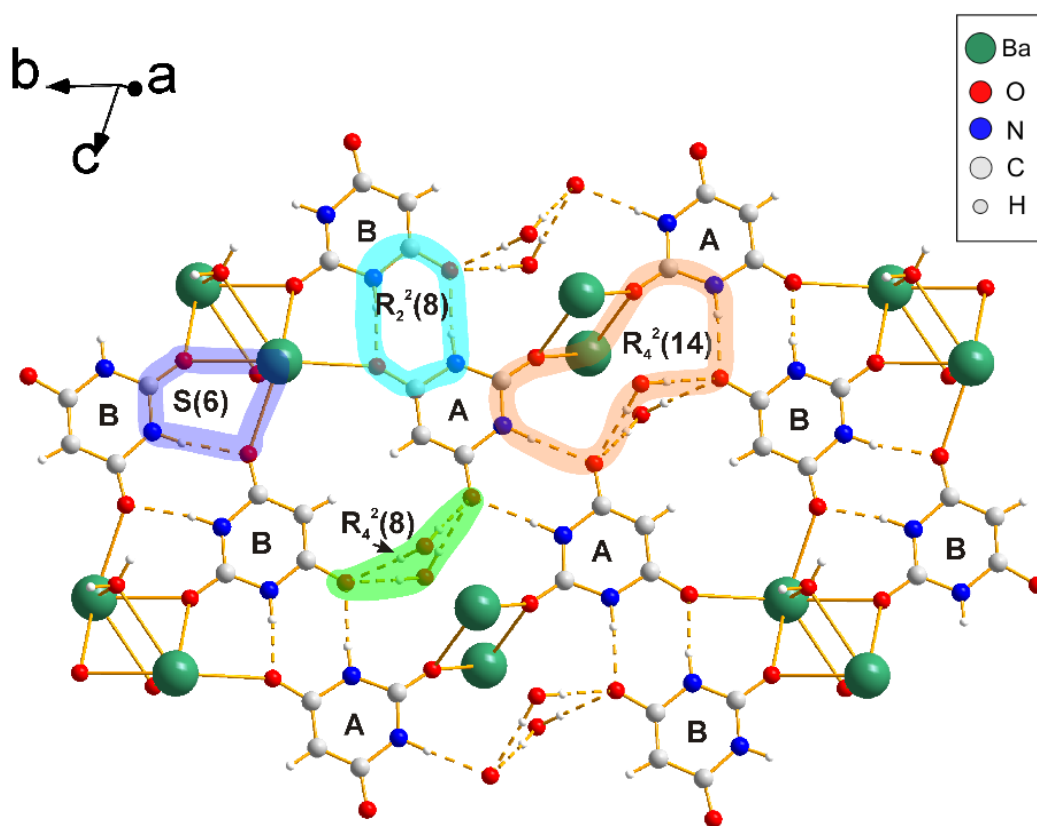


Рис. 55. Структура IV (а). Цепи HBA^- , связанные ионами Ba^{2+} (b)

Параметры водородных связей (Å, град) в IV

D–H	$d(D-H)$	$d(H\cdots A)$	$\angle D-H\cdots A$	$d(D\cdots A)$	A	Преобразование для A атома
N1–H1	0.90	1.93	170	2.818 (11)	O11	$-x+1, -y+1, z$
N3–H3	0.91	1.91	170	2.809 (10)	O1	$-x+1, -y, -z+1$
N11–H5	0.90	1.99	174	2.892 (10)	O3	$-x+1, -y, -z+1$
N31–H6	0.90	1.95	177	2.847 (11)	O31	$-x, -y+1, z$
OH1–H7	0.85	1.97	178	2.825 (10)	O3	$x-1, y+1, z$
OH1–H8	0.87	1.93	174	2.795 (9)	O31	$-x, -y+1, z$
OH2–H9	0.87	1.93	175	2.800 (10)	O3	$x, y+1, z$
OH2–H10	0.88	1.93	177	2.808 (8)	O31	$-x+1, -y+1, z$

Рис. 56. Слой, образованный водородными связями. А и В – независимые ионы НВА⁻

ИК-спектр поглощения IV (рис. 57, кривая 2) сильно отличается от ИК-спектра Н₂ВА (рис. 57, кривая 1). Широкая полоса в ИК-спектре IV центрированная при 3392 см⁻¹ с плечом при ~3500 см⁻¹, отсутствующая в спектре Н₂ВА, соответствует колебаниям $\nu(\text{OH})$ молекул воды. Сильные полосы поглощения при 1692 см⁻¹ и 1651 см⁻¹, отнесенные к $\nu(\text{C}=\text{O})$, сдвинуты в сторону более низких частот по сравнению со спектром Н₂ВА [18, 41], что согласуется с координацией НВА⁻ через атомы О.

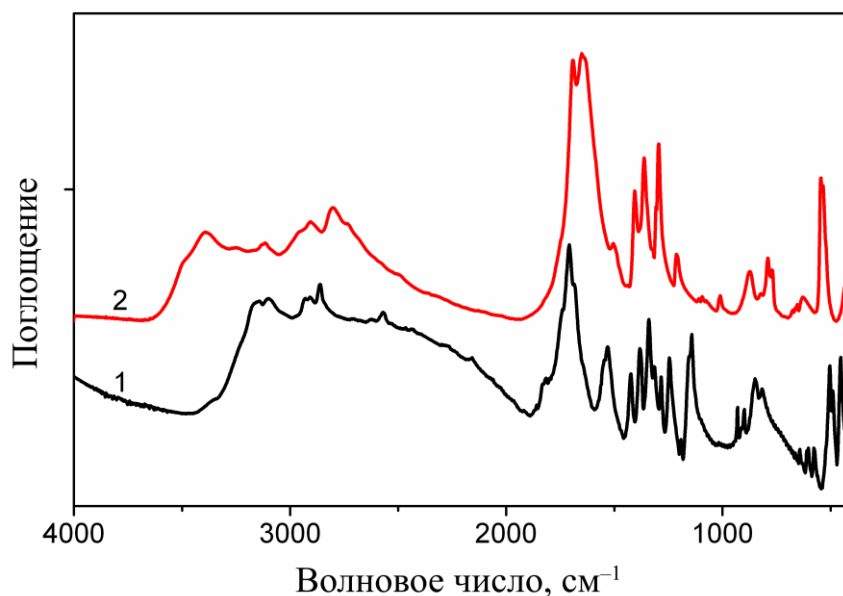


Рис. 57. ИК-спектры H_2VA (1) и соединения **IV** (2) в KBr

Согласно кривой TG (рис. 58) снижение массы **IV** происходит в две стадии: при 180°C потеря массы (Δm) составляет $\sim 2.5\%$, а при 280°C – 3.8% . Она сопровождается двумя эндотермическими эффектами при 129 и 252°C . Значение Δm при 280°C (6.3%) согласуется с потерей $1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{выч}} = 6.31\%$) на формульную единицу **IV**. Исходя из этого, можно предположить, что терминальная вода и половина мостиковой воды удаляются на первой стадии разложения, а остальная удаляется только при $\sim 350^\circ\text{C}$.

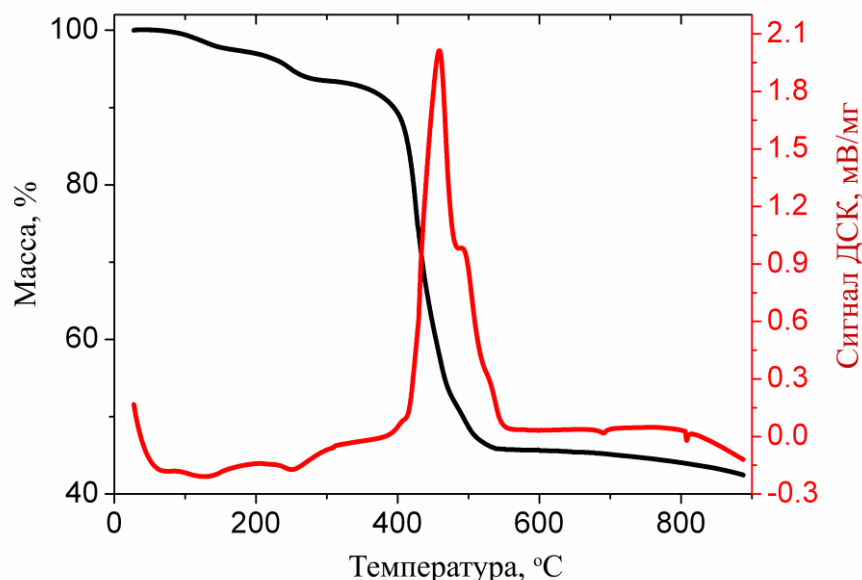


Рис. 58. Кривые ТГ/ДСК разложения соединения **IV**

Суммарная Δm при 350°C (8.3%) близка к рассчитанной в предположении полной дегидратации **IV** (8.43%). В дальнейшем повышение температуры приводит

к окислению иона HBA^- , которое сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при 458°C и плечом при 492°C . Конечный продукт термического разложения при $\sim 550^\circ\text{C}$ в соответствии с данными РФА представляет BaCO_3 . Общая потеря массы при 550°C (53.8%) также совпадает с рассчитанной в предположении образования BaCO_3 (53.9%), что указывает на отсутствие примесей в образце.

3.1.4 Гидратированные и безводный барбитураты кобальта(II)

Порошкообразные гидраты $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ (V) и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ (VI) кристаллизуются из водного раствора при комнатной температуре и 90°C , соответственно [69]. Таким образом, повышение температуры кристаллизации приводит к образованию барбитурата кобальта(II) с меньшим количеством координированных молекул воды. Коричневые кристаллы безводного $[\text{Co}(\text{HBA})_2]_n$ (VII) получены нагреванием кристаллов V и VI при 260°C в течение 15 мин.

Экспериментальные, теоретические и разностные рентгенограммы результата уточнения Ритвельда кристаллов V-VII показаны на рис. ПЗ-П5. Параметры эксперимента и результаты уточнения структур представлены в табл. П6.

Ионы HBA^- в V-VII координированы к $\text{Co}(\text{II})$ только через атомы O. Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ лежат в диапазоне $2.034(8)-2.122(1)$ Å (табл. П7), что является типичным для октаэдрических комплексов $\text{Co}(\text{II})$ [2, 73]. В моноядерном комплексе V каждый ион $\text{Co}(\text{II})$ связан с четырьмя терминальными молекулами воды и двумя барбитурат-ионами, расположенными в *транс*-положении (рис. 59).

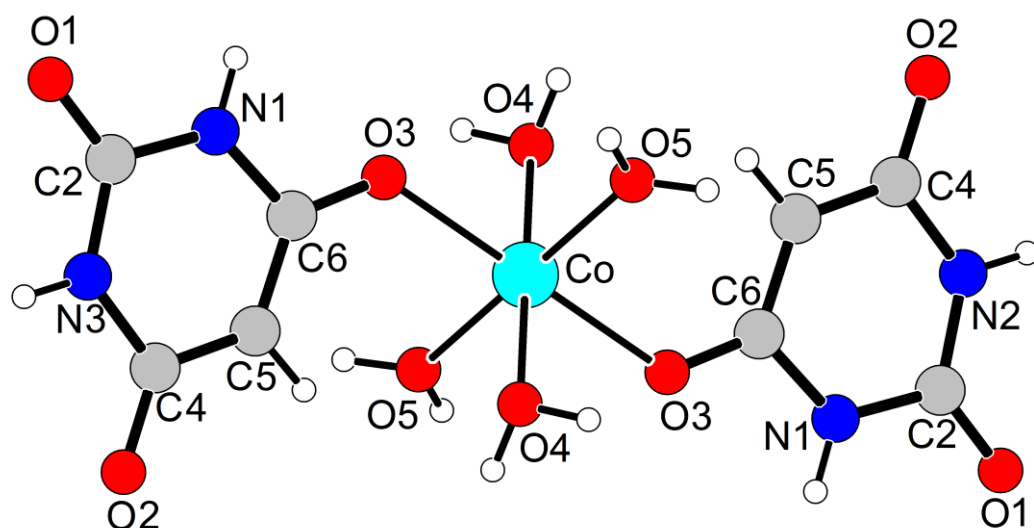


Рис. 59. Координационное окружение $\text{Co}(\text{II})$ в V

Межмолекулярные ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. П8, рис. 60) и два типа $\pi-\pi$ -взаимодействий с межцентроидным расстоянием (l) $3.315(3)$ Å, двугранным углом

между плоскостями (α) равным $3.3(3)^\circ$, сдвигом 0.27 \AA и $l = 3.714(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 3.3(3)^\circ$, сдвигом 1.34 \AA стабилизируют трехмерную структуру. ВС образуют цепи, основанные на супрамолекулярном мотиве $R_2^2(8)$, и циклические мотивы $R_8^4(16)$ и $R_4^4(24)$.

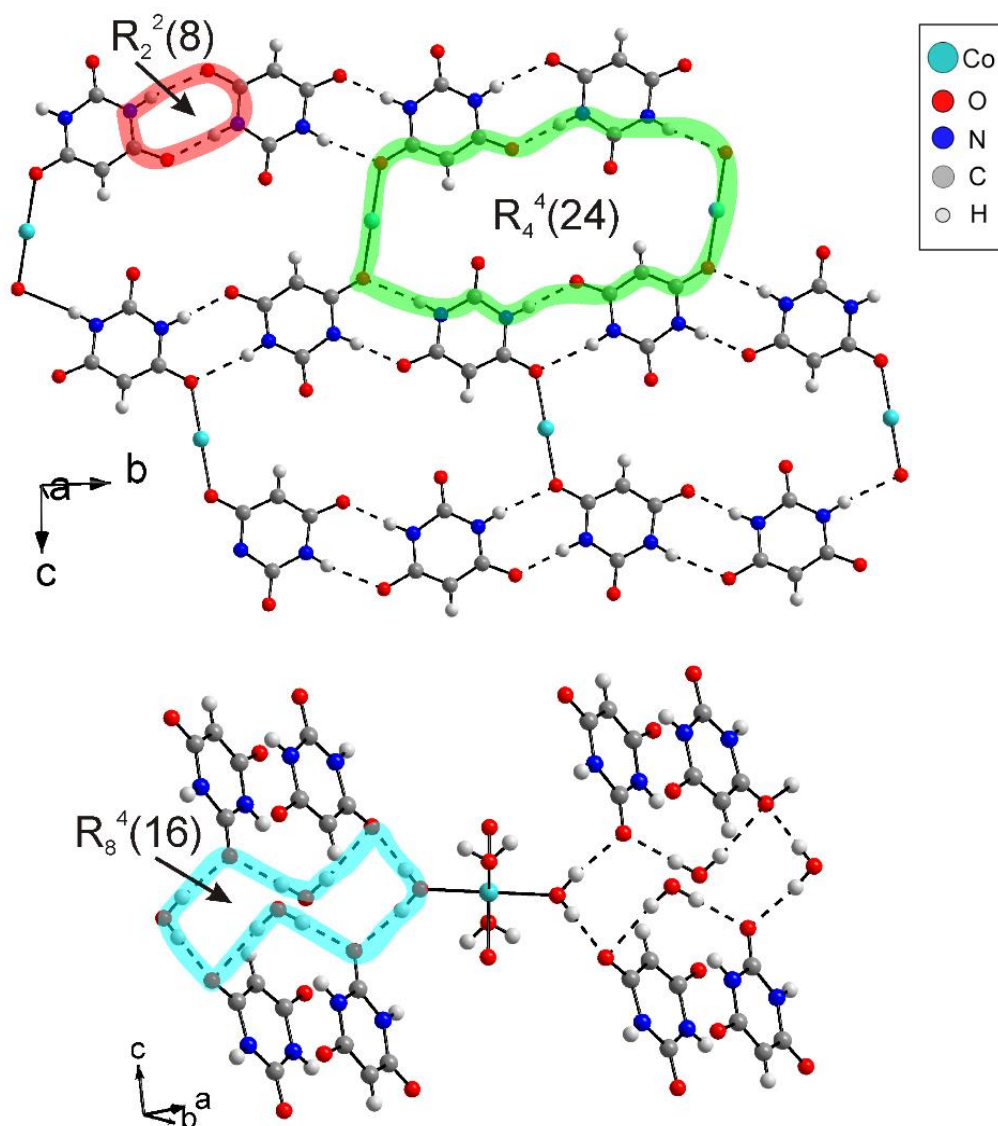


Рис. 60. Водородные связи в комплексе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ (V)

В соединении VI катион Co^{2+} находится в центре инверсии, предполагая его осевую октаэдрическую координационную геометрию (рис. 61а). Он связан с двумя терминальными молекулами воды и четырьмя мостиковыми ионами μ_2 -HBA⁻ с образованием одномерных (1D) бесконечных цепей (рис. 61б). Соседние атомы кобальта связаны двумя симметрично расположенными барбитурат-ионами. Четыре HBA⁻ находятся в экваториальной плоскости, а аксиальные позиции занимают молекулы воды. Ближайшее расстояние между двумя атомами $\text{Co} \cdots \text{Co}$ в линейной цепи составляет 3.28 \AA .

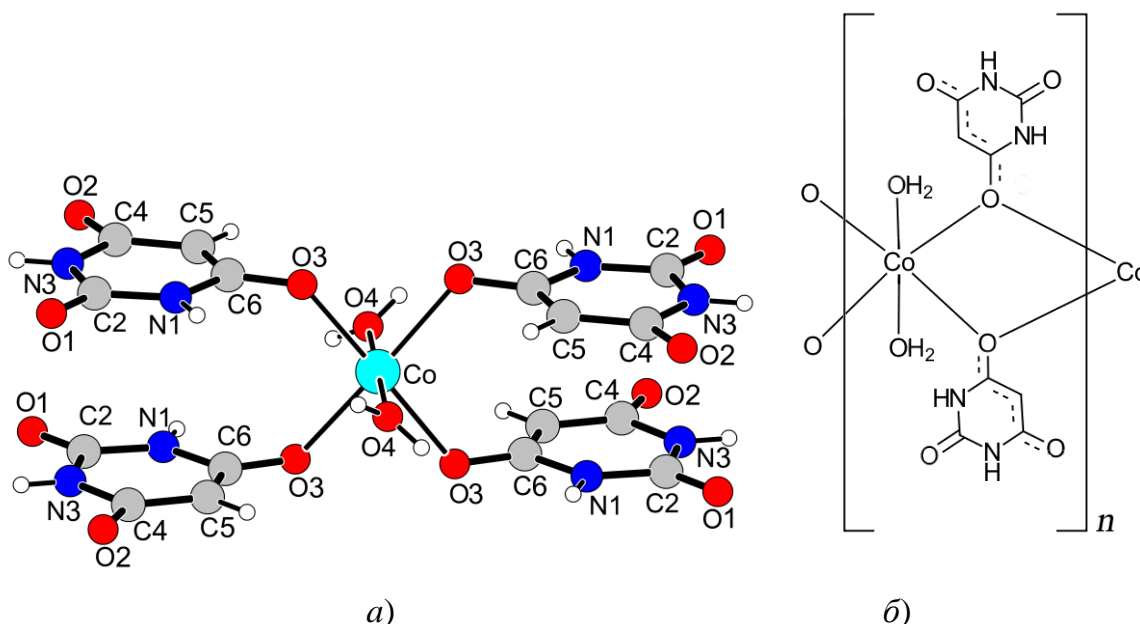


Рис. 61. (а) Координационное окружение Co(II) и (б) полимерная цепь в VI

В работе [76] синтезированы и исследованы физико-химическими методами соединения, которым приписан состав $\text{Co}(\text{BA})_3\text{Cl}$, $\text{Ni}(\text{BA})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{BA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. В них предположена N,O,O'-координация барбитуратного лиганда. Следует отметить, что, с учетом условий синтеза, предложенные формулы для первых трех соединений не соответствуют реальным степеням окисления металлов. Барбитуратные комплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})_2(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]$, $[\text{Zn}(\text{HBA})_2]$, $[\text{Cd}(\text{HBA})_2]$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BA})(\text{OH})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы и охарактеризованы различными методами в работе [77]. Авторами предположена бидентантная координация иона HBA^- через атомы O и N, однако для комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]$ рентгеноструктурным методом установлена координация иона HBA^- через атомы O [8]. В комплексах $[\text{Zn}(\text{HBA})_2]$ и $[\text{Cd}(\text{HBA})_2]$ на основании анализа ИК-спектров также предположена N,O-бидентантная координация барбитурат-иона [78]. Последние два комплекса показали ингибирующее действие на активность ферментов.

С учетом условий синтеза, строение этих комплексов, предложенное преимущественно на анализе ИК-спектров, требует дополнительного подтверждения, например методом РСА.

Две межмолекулярные ВС $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ объединяют ионы HBA^- в пары ($R_2^2(8)$), которые связаны между собой одной водородной связью $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ (рис. 62). Атом O молекулы воды является донором в двух ВС $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. ВС и π - π -взаимодействие ($l = 3.4813(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 0^\circ$, сдвиг 1.17 \AA [71]) стабилизируют структуру VI.

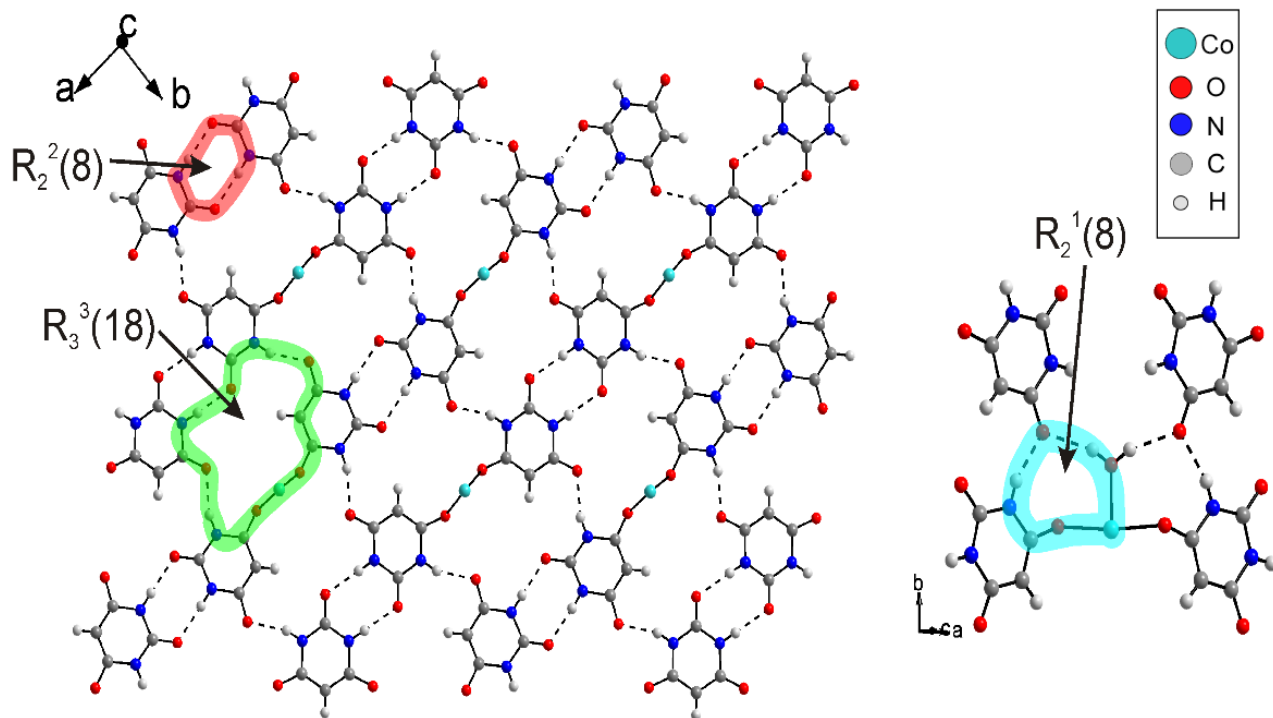


Рис. 62. Водородные связи в *катена*-[Co(H₂O)₂(HBA)₂] (VI)

В отличие от V и VI, в безводном соединении бис(μ_3 -барбитурато-О,О',О'')кобальта(II) (VII) в координации участвуют все атомы О лиганда HBA⁻ (рис. 63a). Каждый мостиковый лиганд μ_3 -HBA⁻ связан с тремя ионами Co(II) с образованием трехмерной структуры (рис. 63б). В соединении VII два из шести ионов HBA⁻ связаны с Co(II) через атом О1 карбонильной группы, расположенной между атомами азота. В V и VI этот атом О не принимает участие в координации. Сохранение октаэдрического окружения Co(II) с уменьшением количества координированных молекул воды вызывает изменение типа координации барбитурат-иона от терминального в V до μ_2 в VI и, далее, до μ_3 в VII. Все расстояния C–O в V–VII больше, чем в свободной H₂BA (табл. П7), что указывает на делокализацию заряда в HBA⁻, как в случае соединений I–IV и тиобарбитуратов металлов [35]. Длины связей C–O находятся между вычисленными значениями для одинарной C–O (1.43 Å) и двойной связи C=O (1.22 Å). Углы C4–C5–C6 (118.6(3)–121.0(5)°) в V–VII соответствуют sp^2 -гибридации атома углерода C5. Кроме того, расстояния C6–C5 и C5–C4 (1.363(9)–1.389(5) Å) близки к значениям типичным для ароматических колец (табл. П7). В свободной барбитуровой кислоте значения $d(C–O)$ (1.214–1.219 Å) и $\angle C4–C5–C6$ (116.4°) [28] хуже соответствуют sp^2 -гибридации атома C4.

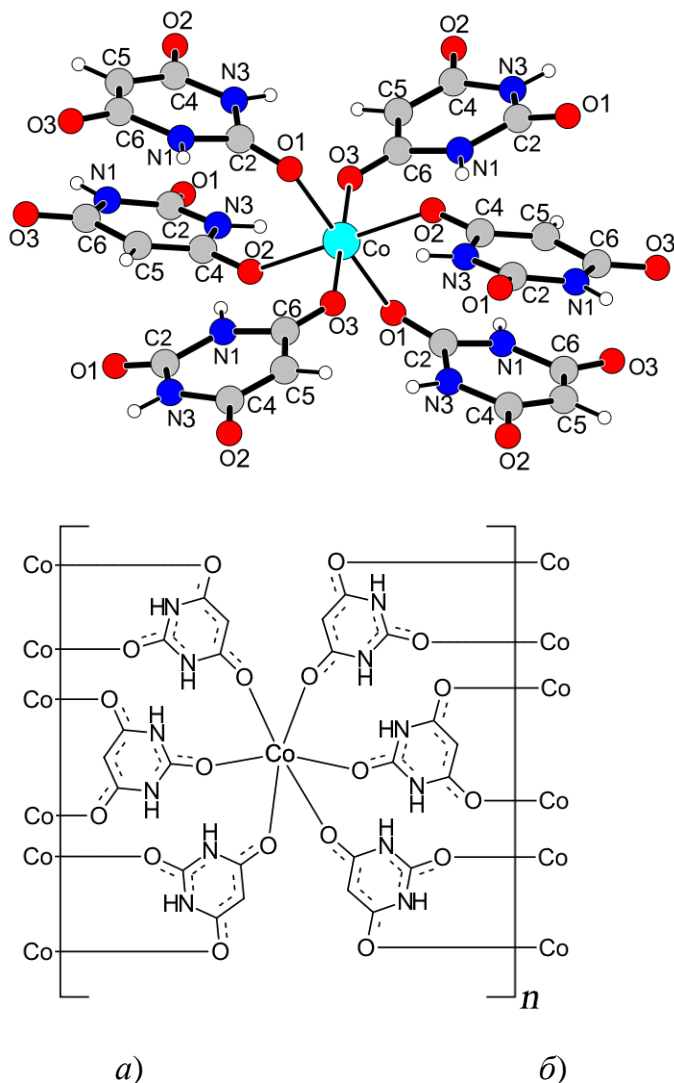


Рис. 63. (а) Координационное окружение Co(II) и (б) 3D-структура в VII

Структура VII дополнительно стабилизирована межмолекулярными водородными связями N1–H1...O2 и N3–H3...O3 (табл. П8, рис. 64) и π - π -взаимодействием между ионами НВА⁻ ($d = 3.560(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 9.0(5)^\circ$, сдвиг 1.26 \AA). В структуре VII ионы НВА⁻ с помощью ВС образуют бесконечную цепь и циклический мотив S(6), который отсутствует в V и VI.

В ИК-спектрах (рис. П9, табл. 6) V-VII полосы поглощения, относящиеся к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ для барбитуровой кислоты, смещены в сторону более низких частот. Изменения положения и интенсивности полос валентных колебаний карбонильных групп указывает на O-координацию лиганда НВА⁻ к Co(II). Широкие полосы при 3379 и 3375 см^{-1} в ИК-спектрах V и VI соответственно обусловлены колебаниями $\nu(\text{OH})$ молекул воды, участвующих в водородных связях.

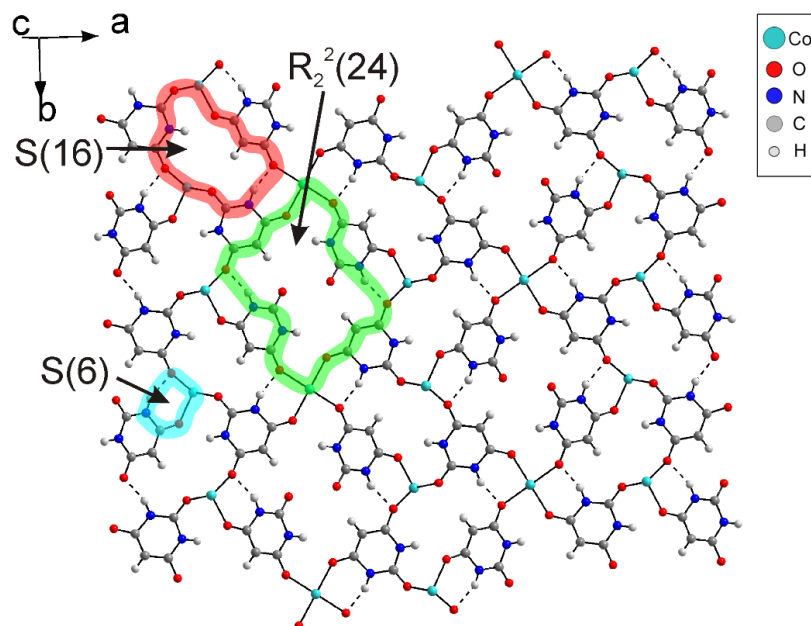


Рис. 64. Водородные связи в $[\text{Co}(\text{HBA})_2]_n$ (VII)

Т а б л и ц а 6

Характеристические полосы в ИК-спектрах V-VII (cm^{-1})

Колебания	H ₂ BA	V	VI	VII
$\nu(\text{O-H})$	–	3379	3375	–
$\nu(\text{N-H}), \nu(\text{C-H})$	3096–2871	3217–2819	3105–2922	3309–2751
$\nu_s(\text{C=O}_{4,6})$	1752	1669	1713	1666
$\nu_{as}(\text{C=O}_{4,6})$	1710	1604	1639	1621
$\nu_{as}(\text{C=O}_2)$	1695	1659	1590	1585

Для подтверждения данных о статусе и количестве молекул воды в **V** и **VI** было изучено их термическое разложение. Комплекс **V** устойчив ниже 110°C (рис. 65). Дегидратация протекает в две ступени в области $110\text{--}220^\circ\text{C}$ и $220\text{--}290^\circ\text{C}$. Потеря молекул воды при высоких температурах подтверждает их координацию к $\text{Co}(\text{II})$. Экспериментальная потеря массы ($\Delta m_{\text{эксп}}$) при 290°C (19.10%) находится в удовлетворительном согласии с рассчитанной ($\Delta m_{\text{выч}}$) в предположении полного удаления воды (18.70%):



Небольшое отличие вызвано частичным разложением барбитуратного фрагмента с выделением CO_2 при 290°C (рис. 65, кривая 3 для $m/z = 44$). Интенсивное разложение/окисление барбитурат-ионов начинается при $\sim 370^\circ\text{C}$ ($T_{\text{макс, ДСК}} = 420^\circ\text{C}$), а основным конечным продуктом является оксид кобальта Co_3O_4 с небольшой примесью

CoO. Суммарная потеря массы составляет 78.59%, что немного меньше расчетного для перехода от V до 1/3 Co₃O₄ ($\Delta m_{\text{выч}} = 79.37\%$).

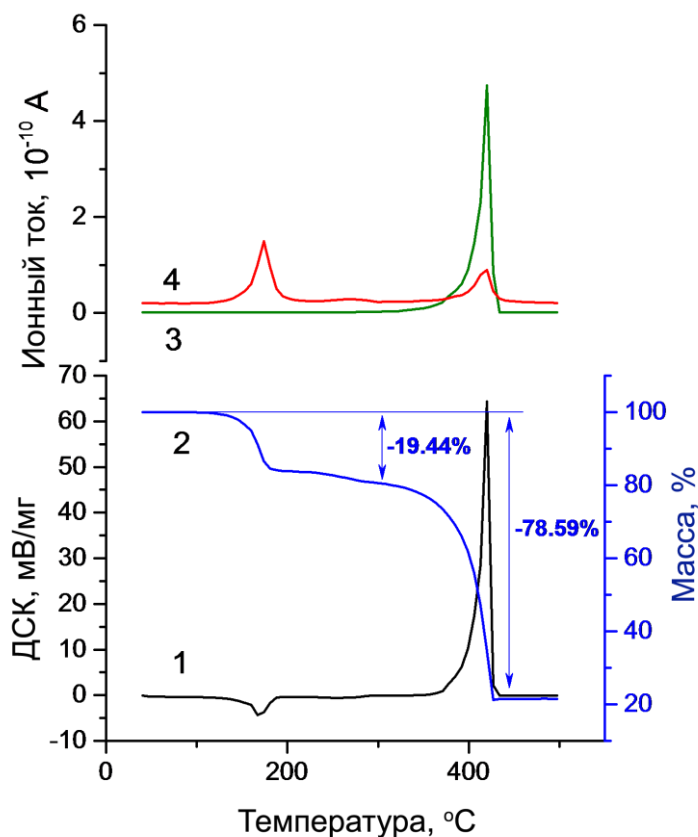
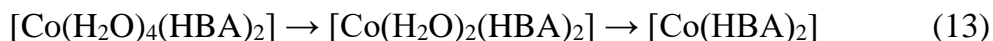


Рис. 65. Окислительное термическое разложение V. ДСК (1), ТГ (2), интенсивность ионного тока $m/z = 44$ (CO₂, 3) и $m/z = 18$ (H₂O, 4)

Кривые ДСК и ТГ для VI показаны на рис. П9. Соединение VI является термически устойчивым в окислительных условиях, по меньшей мере, до 180°C. Процесс разложения/окисления начинается при ~200°C и может быть разделен на две основные стадии, которым согласно кривой ДСК соответствуют эндотермический пик в области 220–300°C ($T_{\text{макс}} = 273^\circ\text{C}$) и острый экзотермический пик при $T_{\text{макс}} = 403^\circ\text{C}$. Эндотермический эффект при 273°C, соответствует процессу дегидратации. Следует отметить, существенное расхождение между экспериментальными и теоретически вычисленными значениями Δm в предположении полной дегидратации: $\Delta m_{\text{эксп}} = 13.58\%$ и $\Delta m_{\text{выч}} = 10.31\%$. Это объясняется тем, что дегидратация сопровождается разложением/окислением барбитурата с выделением газообразных продуктов, в частности CO₂ (рис. П9). При $T > 350^\circ\text{C}$ происходит интенсивное окисление органического компонента (HBA⁻) с образованием газообразных CO₂, H₂O и NO. Аналогично V, конечный продукт термолиза VI состоит в основном из Co₃O₄

с небольшим количеством примеси CoO. Экспериментальное значение общей потери массы ($\Delta m_{\text{эксп}} = 77.04\%$) совпадает с теоретически вычисленным, $\Delta m_{\text{выч}} = 77.01\%$.

Для соединения VI температурный интервал второй стадии удаления воды совпадает с тем, который найден для V. Этот факт можно отнести к последовательной трансформации V до VI, а затем VI до VII:



На воздухе при комнатной температуре обратное поглощение воды комплексами VI и VII не обнаружено, по меньшей мере, в течение 10 недель.

Спектры диффузного отражения (СДО) V-VII в области 380-720 нм были представлены в координатах Гуревича-Кубелки-Мунка [79, 80] (рис. П11). Спектральные положения основных полос приведены в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Основные полосы в спектрах диффузного отражения V-VII

Соединение	Волновое число (см ⁻¹)				
	[Co(H ₂ O) ₄ (HBA) ₂]	24100	21740	20000	18870
[Co(H ₂ O) ₂ (HBA) ₂] _n	-	21740	20410	18870	-
[Co(HBA) ₂] _n	-	21740	20410	18870	-

Спектр диффузного отражения VII содержит интенсивную полосу переносу заряда с максимумом при 24096 см⁻¹. СДО комплексов V-VII имеют полосы с максимумами при 21700, 20000-20400 и 18900 см⁻¹. Для ионов Co²⁺_{Oh} существуют три возможных *d-d*-перехода: ⁴T_{1g}→⁴T_{2g}, ⁴T_{1g}→⁴A_{2g}, ⁴T_{1g}(F)→⁴T_{1g}(P) [81], но область частот, используемая в наших измерениях, охватывает только переход ⁴T_{1g}(F)→⁴T_{1g}(P) при ~19000 см⁻¹. Наличие полосы при 18900 см⁻¹ в ДСО всех трех комплексов подтверждает октаэдрическое окружение Co(II). Плечо при ~17240 см⁻¹ для VII можно отнести к ν₃-переходу ⁴T_{1g}→⁴A_{2g} [82].

3.2. Дипиридил–барбитуратные комплексы меди(II)

Во всех охарактеризованных выше барбитуратных комплексов ион HBA⁻ связан с ионами металлов только через атомы кислорода. Как следует из диаграммы распределения химических форм H₂BA (рис. 42), заметное депротонирование NH-группы происходит только при высоких pH. Все попытки получить однородные барбитуратные комплексы при pH > 10 оказались безуспешными. Поэтому в реакционную смесь ввели дополнительный лиганд – 2,2'-дипиридил (Віру). В результате были получены и структурно охарактеризованы три смешаннолигандных

комплекса меди(II), биядерный $[\text{Cu}_2(\text{Vipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**VIII**), моноядерные $[\text{Cu}(\text{Vipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IX**) [83] и $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**X**) [84]. Комплексы Cu(II) с барбитуровой кислотой образуются уже при $\text{pH} > 5$ [37], что может иметь значение в биологических системах. Соединения **VIII** и **IX** кристаллизуются из водного раствора при $\text{pH} = 5-6$ как продукты взаимодействия Vipy, H₂BA с CuCO₃ или CuCl₂·2H₂O соответственно. Схема синтеза (**VIII**) и (**IX**) показана на рис. 66. Таким образом, состав продуктов зависит, от того какая соль меди используется в синтезе.

Комплекс **X** получен кристаллизацией из водного раствора при $\text{pH} = 10-11$ и комнатной температуре при стехиометрическом соотношении реагентов.

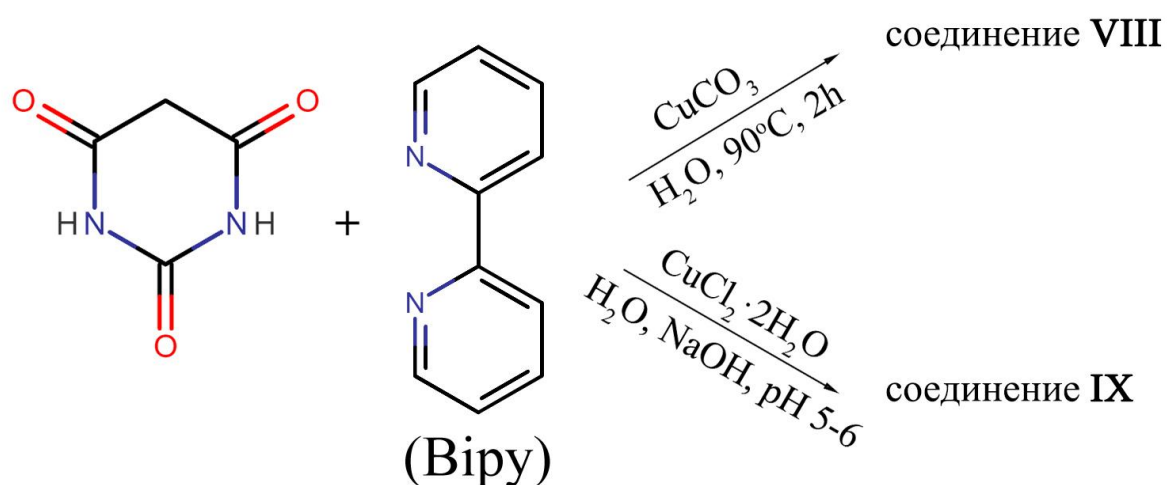


Рис. 66. Схема синтеза соединений VIII и IX

3.2.1. Биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Vipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Независимая часть ячейки **VIII** содержит два катиона Cu^{2+} , две мостиковые гидроксо-группы, две молекулы Vipy, два иона HBA^- и три молекулы H_2O (рис. 67). Параметры структуры и результаты уточнения представлены в табл. П12. Экспериментальная рентгенограмма **VIII**, представленная на рис. П12, подтверждает фазовую идентичность исследованного монокристалла и порошка. К каждому катиону Cu^{2+} координируется молекула Vipy через два атома N с $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2.0023(1)-2.0100(1)$ Å, два иона OH^- с $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{OH}}) = 1.9272(1)-1.9441(1)$ Å и одна молекула H_2O с образованием искаженной квадратной пирамиды. Расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{\text{HBA}}$ (2.9278(2) и 3.0725(3) Å) достаточно большое и может рассматриваться как короткий контакт (табл. П14) [85]. В экваториальной плоскости Cu(II) связана с двумя атомами кислорода групп $\mu_2-\text{OH}^-$ и двумя атомами азота молекул Vipy с образованием атомного фрагмента CuN_2O_2 . Пара атомов Cu(II) образует четырехугольное плоское ядро Cu_2O_2 . Две

молекулы *Віру* *транс*-ориентированы относительно центра Cu_2O_2 , образуя пятичленные хелатные кольца с $\text{Cu}(\text{II})$.

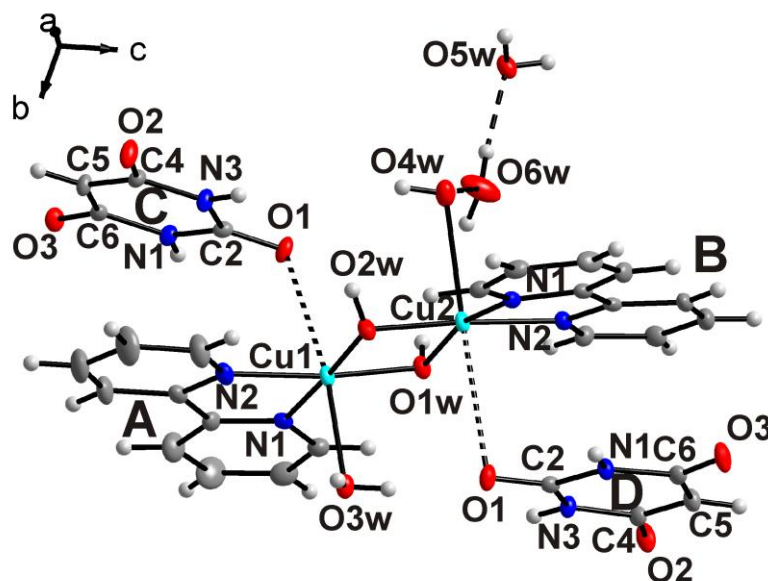


Рис. 67. Независимая часть ячейки **VIII**. А, В, С, D – независимые молекулы и ионы. Пунктирной линией обозначены короткие контакты $\text{Cu}-\text{O1}$

Аксиальная позиция занята координированной молекулой воды. Аксиальные $d(\text{Cu}-\text{O}_w)$ (2.356(2) и 2.4665(2) Å) длиннее, чем экваториальные $d(\text{Cu}-\text{O})$ (1.9272(1)–1.9441(1) Å), что указывает на более сильные связи в атомной группировке $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ (табл. П14). Как в **VIII**, увеличение длины аксиальной связи ранее наблюдалось и для других комплексов меди(II) с *Віру* [86, 87]. В **VIII** расстояние $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ (2.8644(5) Å и углы $\text{Cu1}-\text{O1w}-\text{Cu2}$ (95.10(9)°), $\text{Cu1}-\text{O2w}-\text{Cu2}$ (95.99(9)°) близки к установленным в $[\text{Cu}_2(\text{Vіру})_2(\text{OH})_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [86] и $[\text{Cu}_2(\text{Vіру})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [87]. Для двух кристаллографически независимых атомов меди углы $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ в **VIII** составляют 80.86(9)° и 80.73(9)°, что согласуется с ранее полученными для 2,2'-дипиридилных комплексов меди(II). Основные длины связей и валентные углы в ионах HBA^- и молекулах *Віру* (табл. П14) практически совпадают с полученными ранее в других барбитуратных [9, 45, 52, 68, 69] и 2,2'-дипиридилных комплексах [86-91]. Исходя из значений торсионных углов $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$, равных 2.2(3)° и -0.4(4)°, можно сделать вывод, что молекулы *Віру* являются практически плоскими. Для обеих молекул отклонение атомов от соответствующих плоскостей составляет 0.036 Å. Расстояния $\text{C}-\text{O}$ в соединении **VIII** больше, чем в свободной H_2BA , что свидетельствует о делокализации электронной плотности в HBA^- , как и в случае иона HTBA^- в тиobarбитуратных комплексах [35].

Шестнадцать межмолекулярных ВС $O-H\cdots O$, $N-H\cdots O$ и $C-H\cdots O$ (табл. П15) образуют 2D-слои, объединенные в трехмерную сеть (рис. 68).

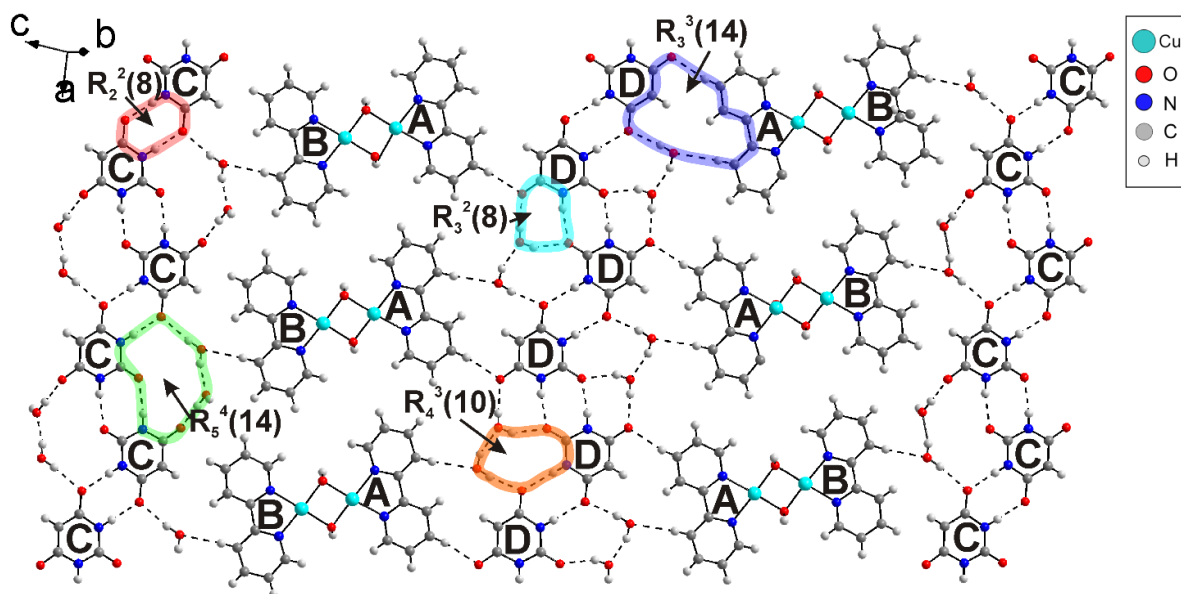


Рис. 68. Слой в VIII. А, В, С, D – независимые молекулы и ионы

В двумерном слое можно выделить несколько надмолекулярных циклических мотивов $R_2^2(8)$, $R_3^2(8)$, $R_4^3(10)$, $R_3^3(14)$ и $R_5^4(14)$. Каждый из ионов μ_2-OH^- образует межмолекулярную ВС с атомом О от не участвующего в координации иона НВА⁻ (С) с образованием бесконечной цепи вдоль оси *a*, в которой можно выделить цепочечный супрамолекулярный мотив $C_2^2(10)$ (рис. 69).

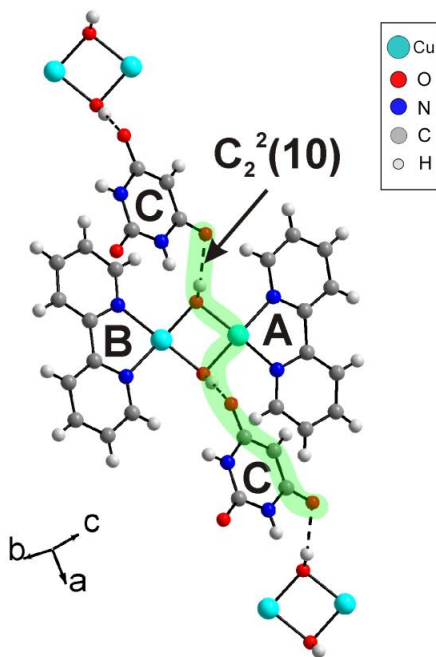


Рис. 69. Формирование цепи в направлении оси *a* в VIII

Барбитуратные цепи связаны с катионами $[\text{Cu}_2(\text{Viry})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ посредством ВС $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ с образованием 2D-слоев в плоскости $a-c$. Эти слои связаны между собой ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ вдоль оси b , в которых принимают участие атомы $\text{O}4\text{w}$ молекул воды. В четырех ранее полученных внешнесферных комплексах с общей формулой $[\text{M}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HBA})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ и $\text{bpy} = 4,4'$ -дипиридил) также есть подобные ВС как и в **VIII** [43]. Дополнительно к ВС, в **VIII** π - π -взаимодействия между Viry , HBA^- образуют бесконечные цепи $\dots-\text{HBA}-\text{HBA}-\text{Viry}-\text{Viry}-\text{HBA}-\text{HBA}-\dots$ вдоль оси b (табл. П16, рис. 70).

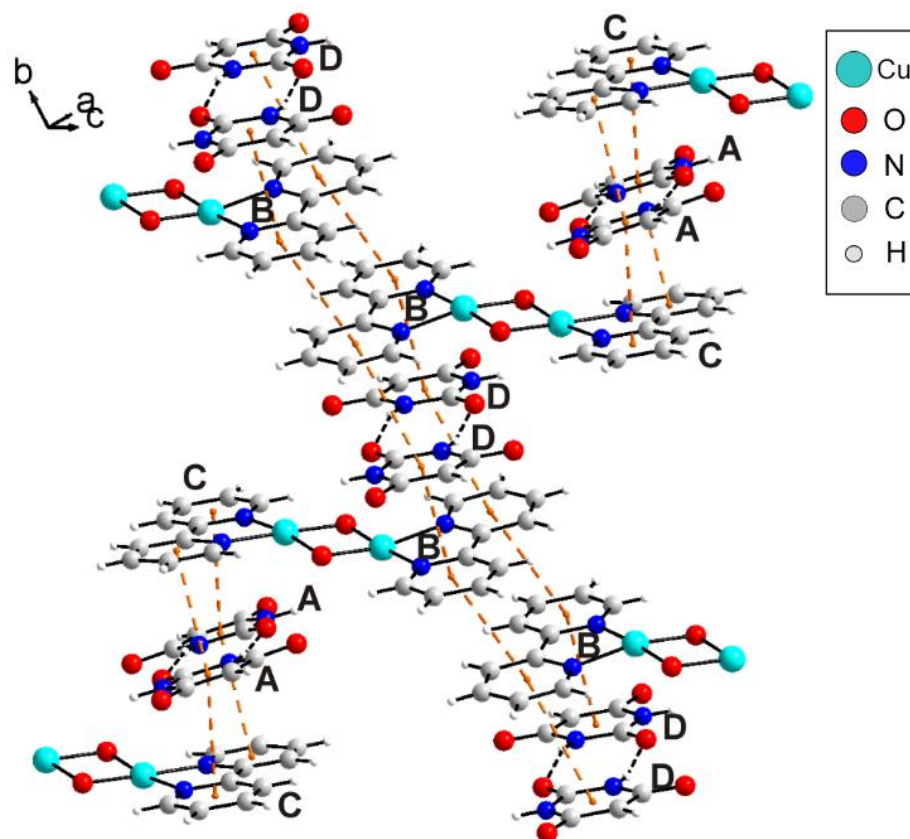


Рис. 70. π - π -взаимодействия 2,2'-дипиридила и барбитурат-ионов в **VIII**

Электронный спектр поглощения водного раствора **VIII** содержит широкую неразрешенную полосу, центрированную при ~ 620 нм, что согласуется с наличием в комплексе хромофора $\text{Cu}(\text{II})$ с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией [85]. Эта полоса соответствует переходу ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ для $\text{Cu}(\text{II})$ (d^9).

Отличие ИК-спектров соединения **VIII** и исходных веществ (рис. 71) указывает на образование нового соединения. Сильные полосы при 1671 и 1685 cm^{-1} (рис. 71, кривая 3), отнесенные к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ [18, 41, 74], подтверждают присутствие HBA^- в комплексе. Интенсивная полоса при 1600 cm^{-1} соответствует $\nu(\text{C}-\text{C})/\nu(\text{C}-\text{N})$ пиридинового кольца [92]. Широкая полоса с центром в 3396 cm^{-1} связана

с колебаниями $\nu(\text{OH})$ μ_2 -гидроксогрупп и молекул воды. Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами РСА.

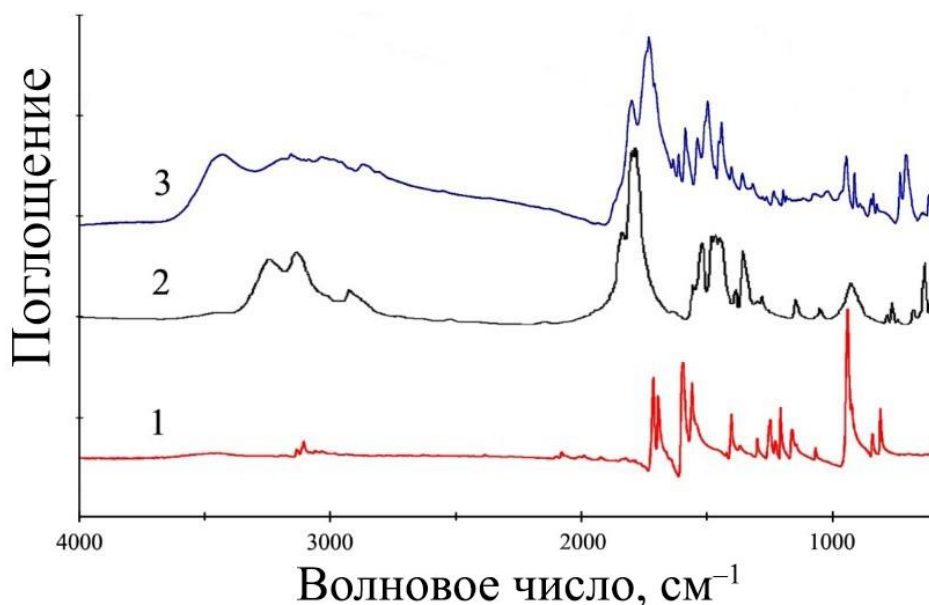


Рис. 71. ИК-спектры Виру (1), H_2VA (2) и VIII (3)

Термическое разложение соединения VIII начиналось с удаления молекул воды, что подтверждено результатами ИК-спектроскопического анализа выделяющихся газов. Кривые ДСК и ТГ (рис. 72) показывают двухступенчатую дегидратацию с двумя эндоэффектами при 111°C и 131°C.

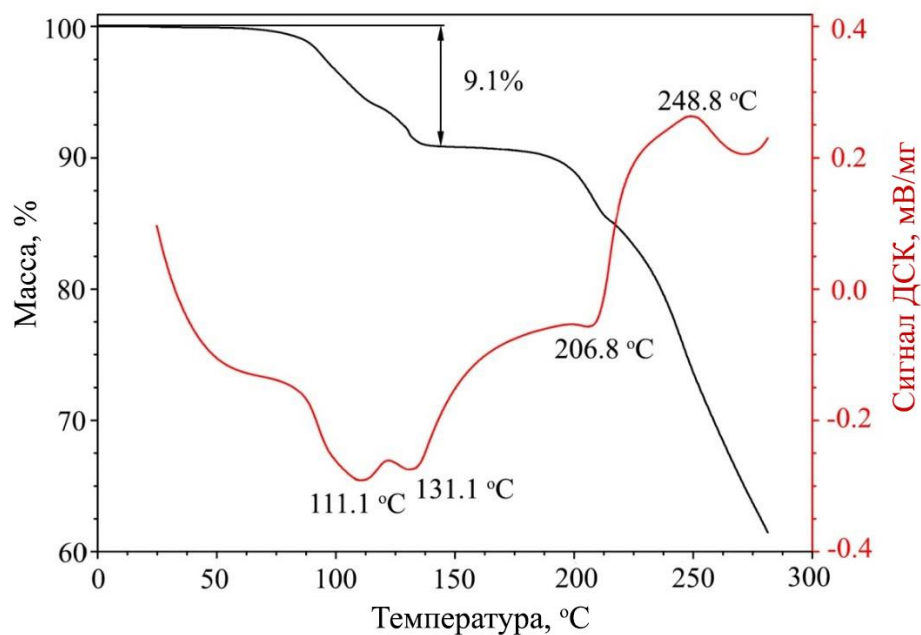


Рис. 72. Кривые ТГ/ДСК термического разложения соединения VIII

Экспериментальная потеря массы в интервале 65–150°C составляет 9.1%. Это соответствует удалению всех координированных и некоординированных молекул воды ($-4\text{H}_2\text{O}$, $\Delta m_{\text{выч}} = 9.0\%$). Затем масса не изменяется до $\sim 175^\circ\text{C}$, и на кривой ДСК ниже этой температуры нет пиков. Комплекс **VIII** плавится с разложением при $T > 175^\circ\text{C}$. Этот процесс сопровождается слабым эндо-эффектом при 207°C и сильным экзо-эффектом при 249°C . Продуктами окисления, согласно анализу ИК-спектров отходящих газов, являются CO_2 , H_2O и NO .

3.2.2. Моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{Vipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HVA})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Независимая часть элементарной ячейки **IX** [83] содержит один катион Cu^{2+} , одну молекулу Vipy , один анион HVA^- , один ион Cl^- и три молекулы воды (рис. 73). Параметры структуры **IX**, а также результаты ее уточнения представлены в табл. П12. Каждый атом $\text{Cu}(\text{II})$ связан с молекулой Vipy через атомы N с $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2.008(1)\text{--}2.027(1)\text{ \AA}$, с одним ионом HVA^- через атом O с $d(\text{Cu}-\text{O}_{\text{HVA}}) = 1.952(1)\text{ \AA}$, одним хлорид-ионом с $d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.2763(6)\text{ \AA}$ и одним аксиальным атомом кислорода молекулы H_2O с $d(\text{Cu}-\text{O}_{1\text{w}}) = 2.222(1)\text{ \AA}$ с образованием квадратной пирамиды.

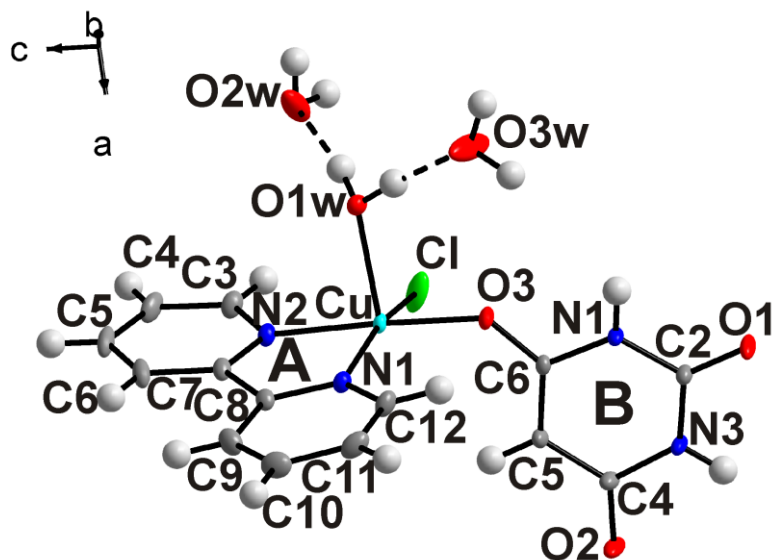


Рис. 73. Независимая часть ячейки **IX**. Независимая молекула Vipy и ион HVA^- соответственно обозначены символами **A** и **B**

Расстояние $\text{Cu}-\text{O}_{1\text{w}}$ длиннее по сравнению с $\text{Cu}-\text{O}_{\text{HVA}}$ (табл. П14). Длина аксиальной связи в комплексе **IX** сопоставима с установленной в **VIII** и других 2,2'-дипиридилных комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ [86-88]. В ранее полученном и структурно охарактеризованном комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HVA})_2]$ [9, 45] катион Cu^{2+} также находится

в искаженном квадратно-пирамидальном окружении. Основные длины связей и валентные углы для HVA^- и Viру в **IX** близки к аналогичным параметрам в соединении **VIII** и других родственных 2,2'-дипиридинных [86-91] и барбитуратных комплексах [9, 45, 52, 68, 69]. В соединении **IX** расстояния $\text{C}-\text{O}$ длиннее, чем в свободной H_2VA , что типично для других комплексов барбитуровой кислоты [8-11, 64]. Большее значение $d(\text{O3B}-\text{C6B}) = 1.2834(17) \text{ \AA}$ (рис. П14) по сравнению с $d(\text{O1B}-\text{C2B}) = 1.2393(18) \text{ \AA}$ и $d(\text{O2B}-\text{C4B}) = 1.2567(19) \text{ \AA}$ можно объяснить координацией лиганда HVA^- к Cu(II) через атом O3B . Угол $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ равен $80.67(5)^\circ$. Отклонение атомов от соответствующих плоскостей составляет 0.030 \AA . Торсионный угол $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}$ в Viру равен $5.7(2)^\circ$, т.е. молекулы Viру в **IX** практически плоские.

В структуре **IX** десять межмолекулярных ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (табл. П15, рис. 74) образуют 3D-сеть, в которой можно выделить двумерную сеть, располагающуюся в плоскости, основанной на векторах c и $a-b$, с выделенными в ней супрамолекулярными мотивами $\text{R}_2^2(8)$, $\text{R}_3^2(8)$, $\text{R}_3^2(10)$ и $\text{R}_2^2(12)$. Как и в **VIII**, здесь $\pi-\pi$ -взаимодействия (рис. П19, табл. П16) образуют бесконечные цепи $\dots-\text{HVA}-\text{Viру}-\text{Viру}-\text{HVA}-\dots$, но вдоль плоскости $a-b$.

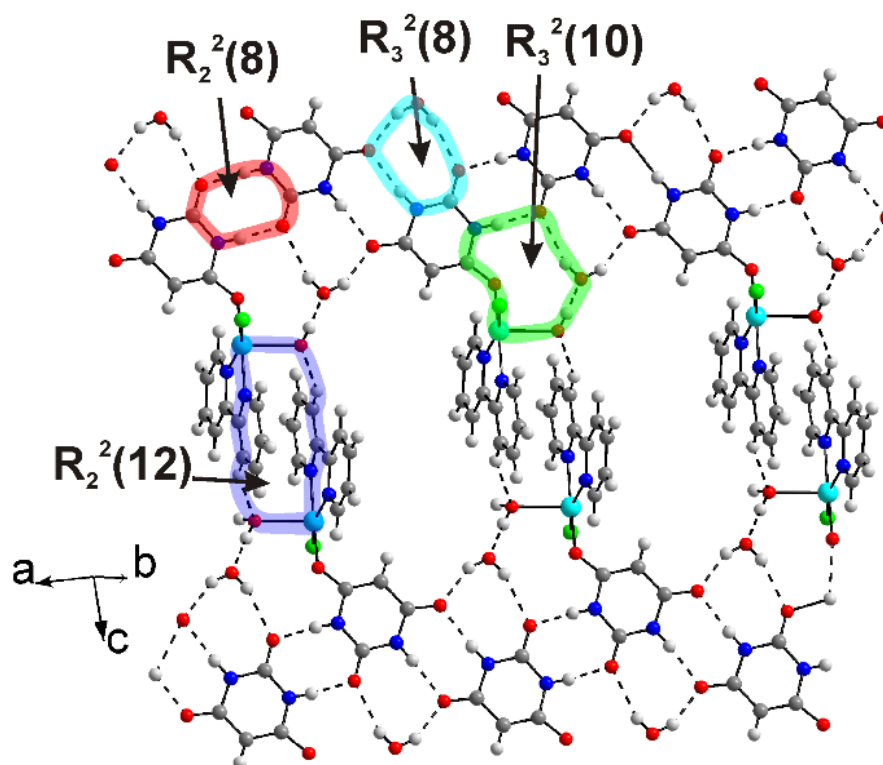


Рис. 74. Слой, образованный водородными связями в **IX**

Порошковая рентгенограмма основного осадка **IX** совпала с рассчитанной из монокристалльных данных (рис. 75), что подтвердило фазовую идентичность порошка и изученного монокристалла.

В электронном спектре поглощения водного раствора **IX** присутствует широкая полоса, центрированная при ~ 700 нм, что согласуется с наличием хромофора Cu(II) с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией комплекса [38]. Эта полоса соответствует переходу ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ для Cu(II) (d^9).

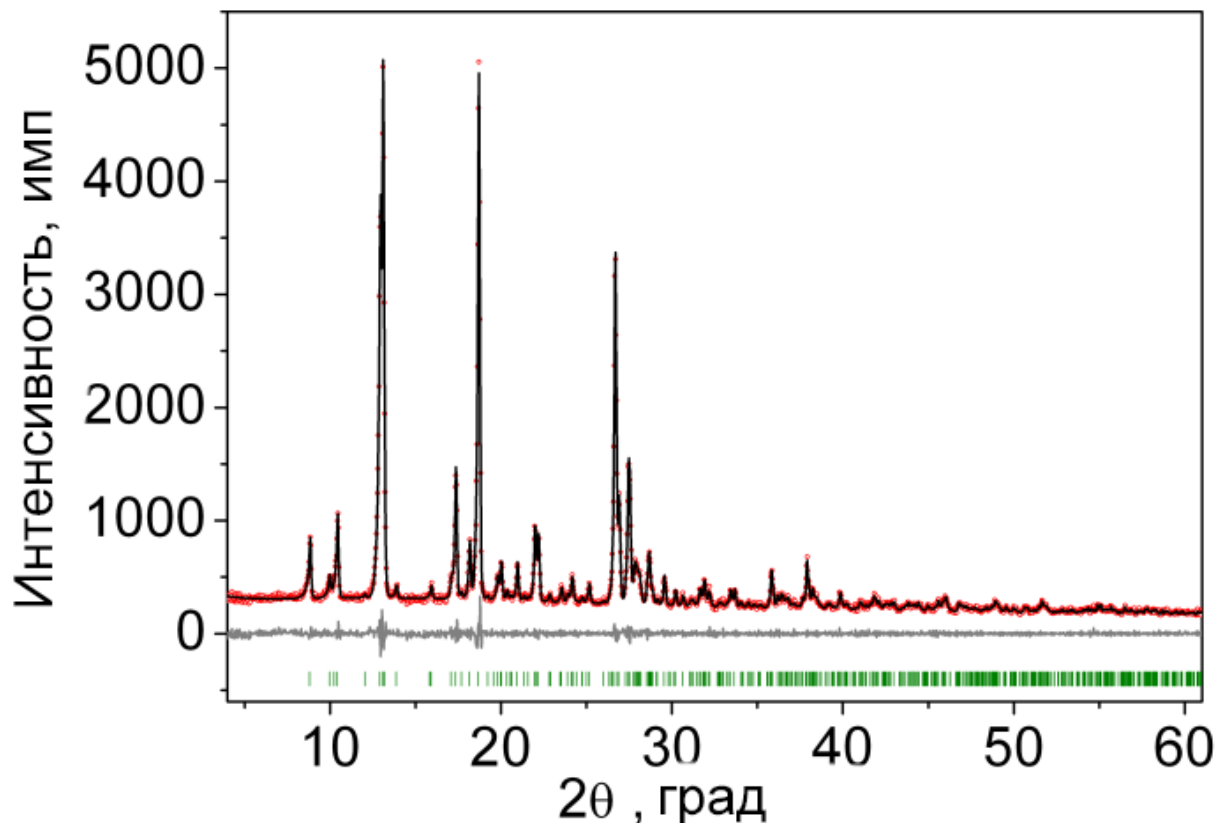


Рис. 75. Разностная рентгенограмма $[\text{Cu}(\text{ViPy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IX**)

ИК-спектр **IX** отличается от спектров исходных веществ (рис. П19), что косвенно подтверждает образование нового соединения. Сильные полосы при 1671 и 1685 cm^{-1} отнесены к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ в HBA^- [3], а полоса при 1600 cm^{-1} – $\nu(\text{C}-\text{C})/\nu(\text{C}-\text{N})$ пиридинового кольца [92]. Широкая полоса с центром при 3431 cm^{-1} связана с колебаниями $\nu(\text{OH})$ координированных и некоординированных молекул воды.

Термическое разложение комплекса **IX** начиналось с удаления молекул воды, что подтверждено ИК-спектроскопическим анализом отходящих газов. Как следует из кривых ДСК/ТГ, одностадийный процесс дегидратации протекает в интервале 75 – 150°C (рис. 76) и сопровождается эндо-эффектом при $\sim 130^\circ\text{C}$. Отрыв молекул воды приводит к уменьшению массы на 12.0% , что соответствует удалению трех молекул H_2O ($-3\text{H}_2\text{O}$, $\Delta m_{\text{выч}} = 11.9\%$). Полная дегидратация при сравнительно низкой температуре указывает на слабую связь $\text{Cu}-\text{OH}_2$.

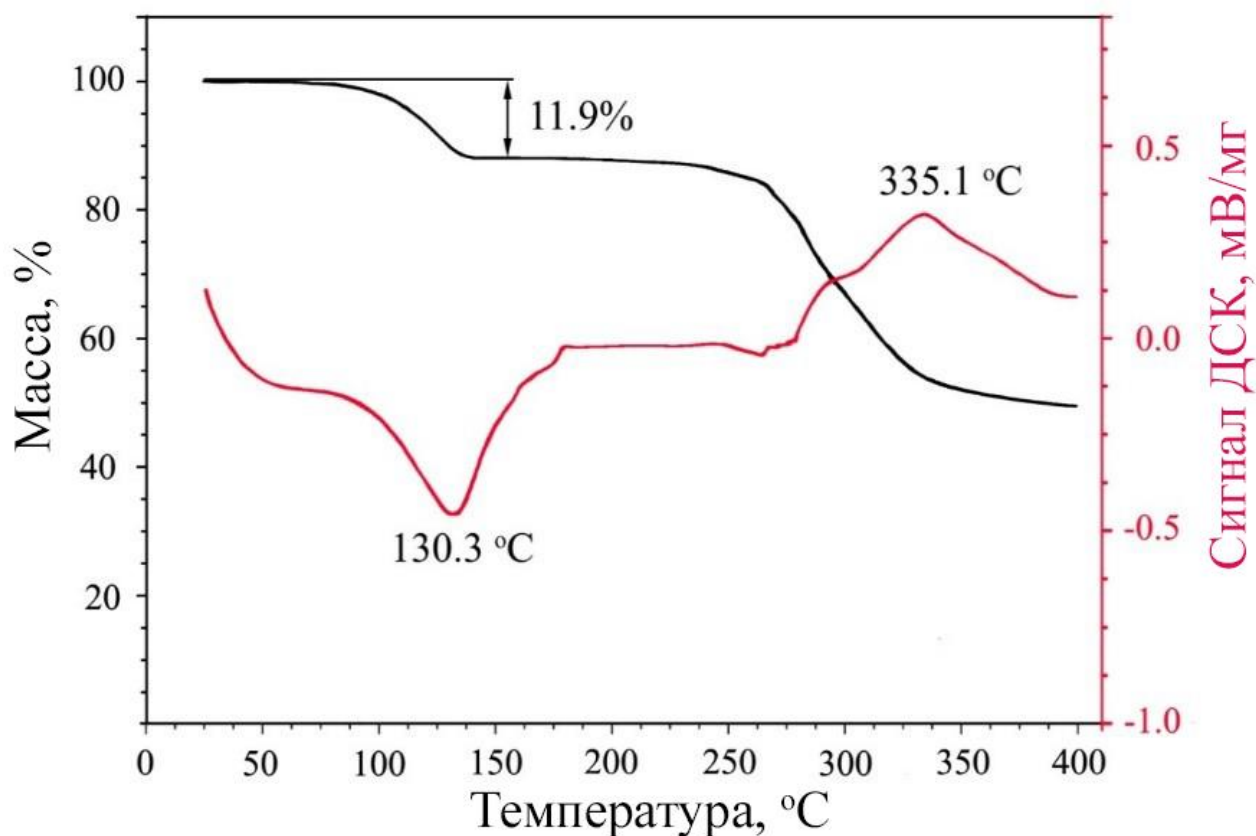


Рис. 76. Кривые ТГ и ДСК термолиза соединения IX

Термическое разложение органических компонентов начиналось при $\sim 240^\circ\text{C}$ и происходило в несколько этапов. Оно сопровождалось слабым эндо-эффектом при $\sim 260^\circ\text{C}$ и сильным экзо-эффектом при $\sim 335^\circ\text{C}$. Продуктами окисления лигандов при $T > 240^\circ\text{C}$, согласно данным ИК-спектроскопии отходящих газов, являются CO_2 , H_2O и NO , как и в случае VIII.

3.2.3. Соединение $[\text{Cu}(\text{Vіru})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

В комплексе $[\text{Cu}(\text{Vіru})_2(\text{BA-N})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X) катион меди(II) связан с депротонированным атомом азота двухзарядного аниона BA^{2-} . Данный тип координации ранее был неизвестен как для комплексов металлов с H_2BA , так и с H_2TBA . H_2BA кислота средней силы ($\text{pK}_{\text{a}1} = 3.89$) и ее ионизация по первой ступени, относящаяся к депротонированию группы $-\text{C}(5)\text{H}_2$ [37], приводит к образованию устойчивой ароматической структуры барбитурат-иона HBA^- [19]. Иминная группа барбитуровой кислоты теряет протон только в сильнощелочных средах ($\text{pK}_{\text{a}2} = 11.9$) [37]. Это объясняет тот факт, что соединение X кристаллизуется из водного раствора только при pH 10-11.

Независимая часть ячейки соединения X содержит один ион Cu^{2+} , один BA^{2-} , две молекулы Vіru и семь молекул H_2O (рис. 77). Разностная рентгенограмма для порошка

X представлена на рис. П20. Основные кристаллографические характеристики соединения и детали рентгеноструктурного эксперимента сведены в табл. П12.

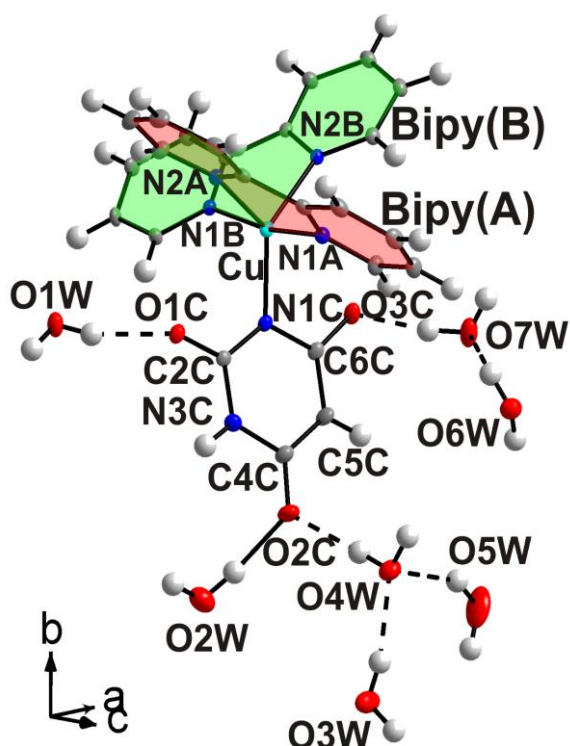


Рис. 77. Независимая часть ячейки **X**

Катион Cu^{2+} связан с двумя молекулами Bipy через атомы N с $d(\text{Cu}-\text{N}) = 1.997(3)\text{--}2.199(3)$ Å и одним ионом BA^{2-} через атом N1 с $d(\text{Cu}-\text{N}) = 1.990(3)$ Å с образованием тригональной бипирамиды CuN_5 . Полиэдры CuN_5 (рис. 78) связаны между собой только ВС. Ионы BA^{2-} и молекулы Bipy практически плоские.

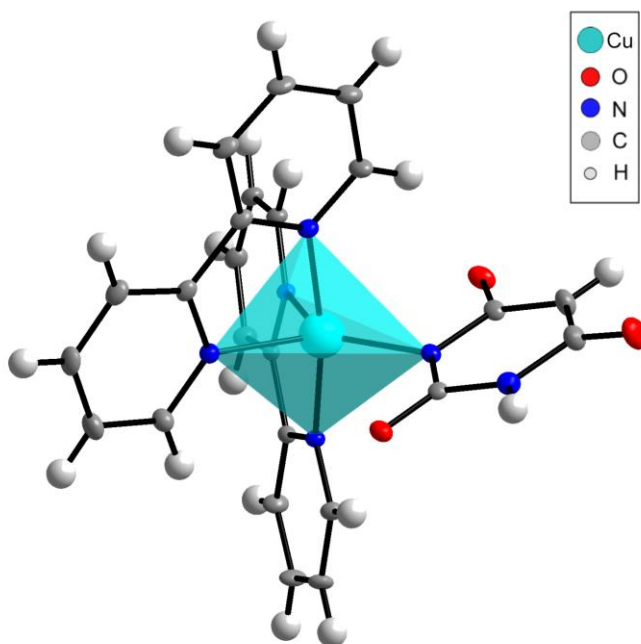


Рис. 78. Координационный полиэдр CuN_5 в **X**

К сожалению, для нецентросимметричных кристаллов X, как и ранее для $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HBA})_2]$ [9], основной эффект генерации второй гармоники (SHG) в видимой области не может быть оценен с помощью модифицированного способа Курца-Перри из-за сильного поглощения излучения соединением.

Ранее координация барбитурат- и тиобарбитурат-ионов только через атом азота не установлена ни в одном соединении. В димерном комплексе $[\text{Pd}(\text{en}-\text{N},\text{N}')(\mu_2\text{-BA}-\text{C},\text{N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12] μ_2 -мостиковый барбитурат ион BA^{2-} координирован к одному Pd(II) через атом азота, а к другому через атом углерода (C5). Расстояния $d(\text{C}-\text{O})$ в X (табл. П14) примерно на 0.02 Å больше чем в $[\text{Pd}(\text{en}-\text{N},\text{N}')(\mu_2\text{-BA}-\text{C},\text{N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что можно объяснить большей делокализацией электронной плотности в циклической структуре лиганда BA^{2-} для X. В атомной группе $\text{O}=\text{C}4-\text{C}5(\text{H})-\text{C}6=\text{O}2$ лигандов HBA^- , HTBA^- [35] и DETBA^- (см. ниже), а также BA^{2-} в X имеет место выравнивание электронной плотности. Координация BA^{2-} к Pd(II) через атом углерода C5 приводит к другому распределению электронной плотности в циклическом лиганде, чем в X и всех других изученных нами комплексах. Например, длины связей C4C–C5C (1.45 Å) и C5C–C6C (1.47 Å) в комплексе Pd(II) значительно превышают соответствующие значения в X, равные 1.38 и 1.39 Å. Также значительно отличаются и значения углов C4–C5–C6 (121.7(4)° в X и 116.7(2)° в комплексе палладия. Угол C4C–C5C–C6C в X примерно на 4° больше, чем в некоординированной кетонной форме H_2BA , и близок к полученному для координированного иона HBA^- [64, 68, 69, 72, 73]. Угол C2C–N1C–C6C (121.2(3)°) в X совпадает с таким же валентным углом в димере $[\text{Pd}(\text{en}-\text{N},\text{N}')(\mu_2\text{-HBA}-\text{C},\text{N})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Другие примеры координации анионов барбитуровой кислоты к ионам металлов через атом азота неизвестны [73].

Тринадцать межмолекулярных водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в структуре (табл. П15) образуют трехмерную сеть, в которой можно выделить слой 2D (рис. 79). В этом двумерном слое можно выделить несколько циклических супрамолекулярных мотивов $\text{R}_2^2(7)$, $\text{R}_3^2(8)$, $\text{R}_5^5(10)$, $\text{R}_6^4(12)$, $\text{R}_5^4(14)$ и $\text{R}_8^7(18)$.

Ионы BA^{2-} в X напрямую не связаны друг с другом ВС, а взаимодействуют только с молекулами воды. В отличие от них ионы HBA^- во всех изученных соединениях связаны в бесконечные цепи ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. В π - π -взаимодействии участвуют исключительно молекулы Vi_μ (рис. 80).

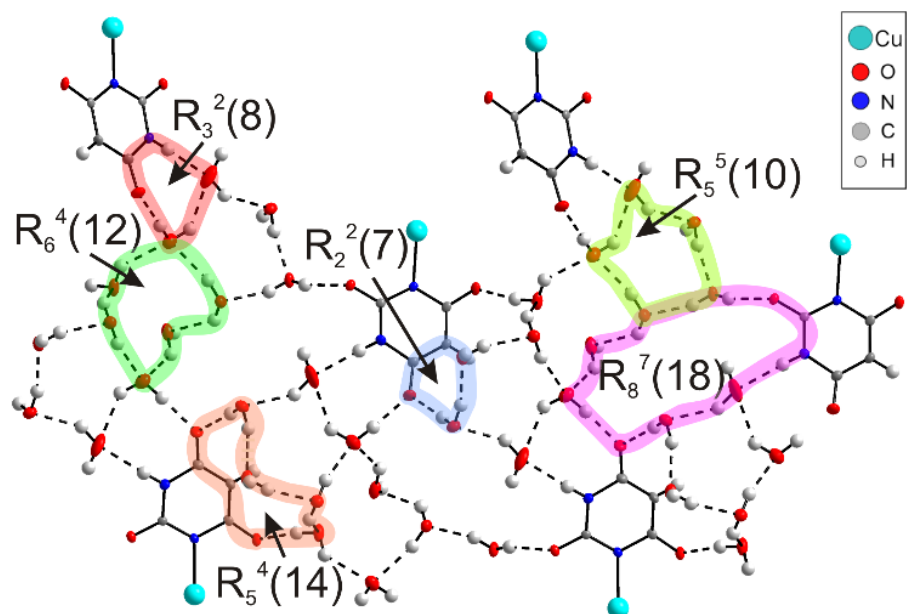


Рис. 79. Слой в X, образованный водородными связями

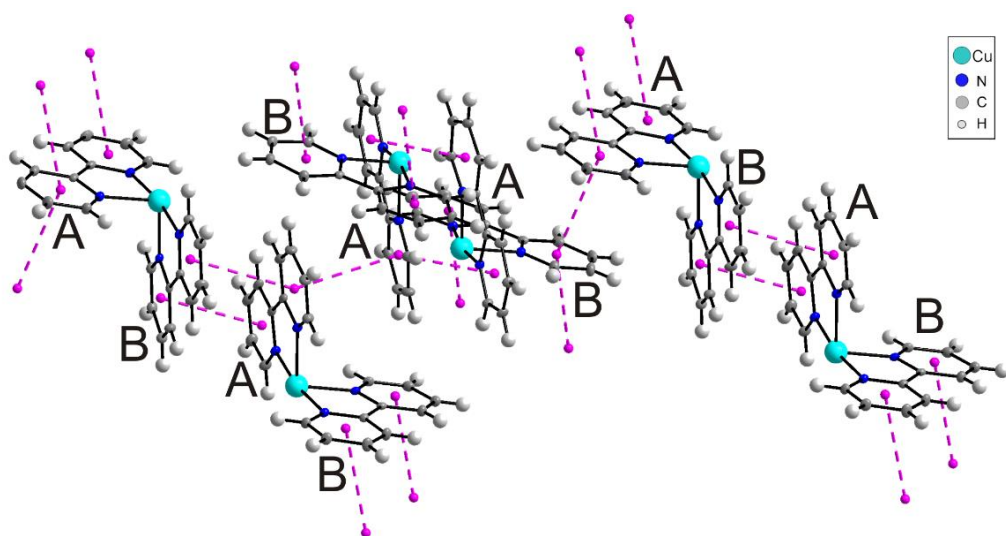


Рис. 80. π - π -взаимодействия между молекулами Виру в X

Кривые ТГ и ДСК для X показаны на рис. 81. По данным ИК-спектроскопического анализа отходящих газов при нагревании до 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 эндо-эффектом при 107°C.

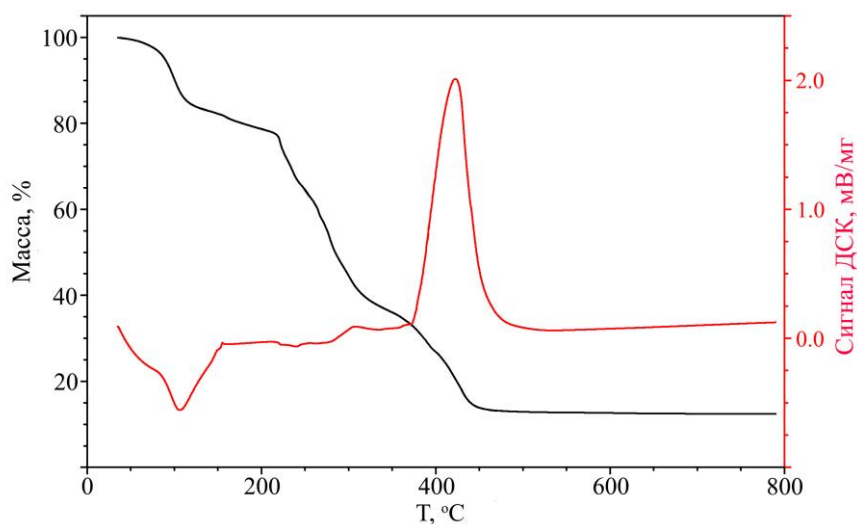


Рис. 81. Кривые ТГ/ДСК при разложении **X**

В диапазоне 200-450°C можно выделить три стадии потери массы, связанные с окислительным разложением координированных молекул Віру и иона НВА⁻. Наряду с не идентифицированными продуктами термолиза, установлено образование в диапазоне 250-350°C изоциановой кислоты и в интервале 350-450 °C – CO₂. Последней стадии соответствует сильный экзо-эффект при 422°C. Конечным продуктом термолиза в области температур 470-750°C является CuO ($\Delta m_{\text{экс}}$ = 12.4%, $\Delta m_{\text{выч}}$ = 12.7%).

Заключение к гл. 3.1-3.2.

На основании полученных результатов и обобщения литературных данных можно выделить несколько способов координации барбитурат-ионов НВА⁻ в комплексах металлов (рис. 82).

Для систематизации строения комплексов и типа координации лигандов полезным является метод кристаллохимических формул (**КХФ**), предложенный в работах [93-95]. Он отличается краткостью и легкостью в понимании и использовании. Согласно ему тип координации НВА⁻ в комплексах Ва(II) и Со(II) в **VI** можно обозначить как T³. Также один и тот же тип координации лиганда T⁶ получается для комплексов калия и цезия. Эти примеры показывают, что представленные обозначения не всегда полно отражают различия в способах координации лиганда (рис. 82). На наш взгляд, метод КХФ более удобен для описания полидентатных лигандов, чем лигандов с расходящимися центрами связывания.

В девяти из десяти изученных нами и четырех структурно охарактеризованных в литературе барбитуратных комплексах Mn(II), Cu(II), Zn(II) и Rb(I) ион НВА⁻

координирован к иону металла только через атомы О. В $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA-O,O'})]_n$ (**I**) цепочечного строения реализован ранее неизвестный способ координации $\text{HBA}^- - \mu_2\text{-O,O'}$.

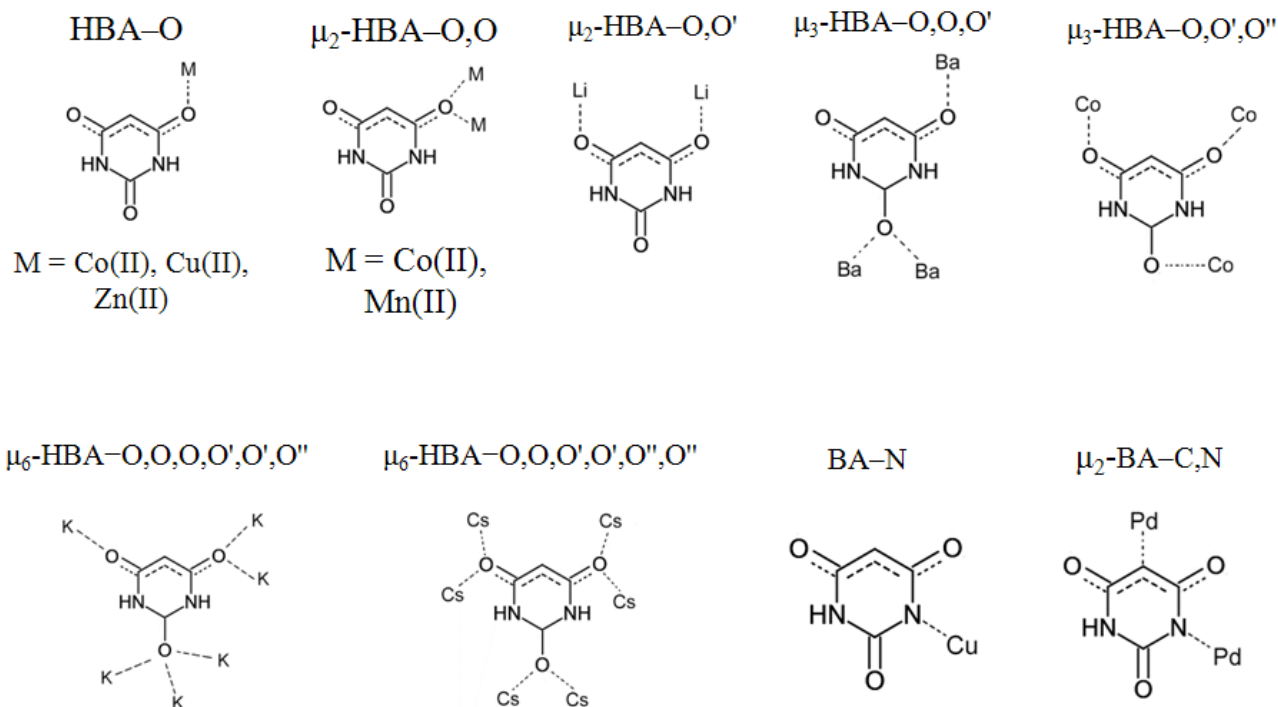


Рис. 82. Способы координации барбитурат-ионов в соединениях

Соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA-O,O})_2]_n$ (**VI**) изоструктурно $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA-O,O})_2]$ [8]. В моноядерных барбитуратах $\text{Cu}(\text{II})$ [9] и $\text{Zn}(\text{II})$ [10] HBA^- является O-координированным лигандом, как и в $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA-O})_2]$ (**V**). В солевом со-кристалле $[\text{Rb}(\mu_3\text{-H}_2\text{BA-O,O,O'})](\mu_3\text{-HBA-O,O,O'}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ион HBA^- и молекула кетонного таутомера H_2BA координированы одинаково. Такой же способ связывания HBA^- осуществлен в $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-HBA-O,O,O'})_2]_n$ (**IV**). Способ координации лиганда в $[\text{Co}(\mu_3\text{-HBA-O,O',O'')}]_n$ (**VII**) установлен также для барбитуровой кислоты H_2BA в со-кристаллах с CaCl_2 [51] и CaI_2 [52]. С наибольшим числом ионов металла связан ион HBA^- в комплексах $[\text{K}(\mu_6\text{-HBA-O,O,O,O',O',O'')}]_n$ (**II**) и $[\text{Cs}(\mu_6\text{-HBA-O,O,O',O',O'',O'')}]_n$ (**III**), оба способа координации ранее были неизвестны ни для однозарядного аниона HBA^- , ни для нейтральной H_2BA . С увеличением радиуса иона щелочного металла (M^+) в барбитуратах увеличивается координационное число M^+ и уменьшается число молекул воды в соединении.

В отличие от однородных барбитуратов металлов, дополнительная координация терминальных лигандов Vipy в 2,2'-дипиридил-барбитуратах $[\text{Cu}_2(\text{Vipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**VIII**), $[\text{Cu}(\text{Vipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IX**) и $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**X**) приводит к образованию только островных структур. Ион

НВА⁻ в **VIII** является внешнесферным и в **IX** – O-координированным лигандом. В **X** ион ВА²⁻ связан с Cu(II) через атом N. В отличие от барбитурат-иона, 5,5-диэтилбарбитурат-ион в комплексах имеет монодентатную O- [96] или N-координацию [97-99], бидентатную O,N-координацию [100, 101] и мостиковые μ_2 -N,O [96, 102], μ_2 -N,N' [103-105] и μ_3 -O,O',O'' [106] способы координации. Таким образом, присутствие заместителей в 5,5'-положении существенно влияет на способы координации барбитуратных лигандов.

Во всех изученных комплексах, кроме **X**, ионы НВА⁻ связаны ВС N–H…O в бесконечные цепи. В **II-V** и **VIII-IX** два иона НВА⁻ объединяются между собой сразу двумя ВС N–H…O (мотив R₂²(8)), в **VI** НВА⁻ образуют пары (R₂²(8)), которые связаны одной ВС N–H…O. В **I** и **VII** каждые два иона НВА⁻ также связаны между собой одной ВС. Наряду с ВС, все структуры, кроме **IV**, стабилизированы π - π -взаимодействием.

3.3. Структура и свойства 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов металлов

Представляет теоретический интерес сравнить комплексообразующую способность лигандов в ряду Н₂ВА–Н₂ТВА–N,N'-производные Н₂ТВА. Единственным доступным и пригодным для этой цели соединением оказалась 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота (HDETBA).

3.3.1. Аква-1,3-диэтил-2-тиобарбитураты марганца(II)

Синтезированы и структурно охарактеризованы три комплекса Mn(II) с HDETBA: координационный полимер [Mn(H₂O)₂(DETBA)₂]_n (**XI**), трехядерный [Mn₃(H₂O)₁₀(DETBA)₆] (**XII**) и мооядерный [Mn(H₂O)₄(DETBA)₂]·H₂O (**XIII**) [107]. Соединения **XI–XII** получены при взаимодействии нейтрализованного NaOH водного раствора HDETBA с MnCl₂·4H₂O. Бесцветные кристаллы **XI** осаждались при быстром охлаждении концентрированного раствора до –3°C. Розовые кристаллы **XII** образовывались при медленном испарении воды из концентрированного водного раствора комплекса, закрытого пленкой с небольшими отверстиями, при комнатной температуре в течение 6 месяцев. Бледно-розовые кристаллы **XIII** также получены из концентрированного водного раствора, но при испарении растворителя на воздухе (в открытом стакане) при комнатной температуре. При контакте с водой в течение двух недель **XI** полностью переходил в более термодинамически устойчивый комплекс **XIII**.

3.3.1.1. Координационный полимер [Mn(H₂O)₂(DETBA)₂]_n

Кристаллографические характеристики [Mn(H₂O)₂(μ_2 -DETBA–O,O')₂] (**XI**) и детали рентгеноструктурного эксперимента даны в табл. 8. В соединении **XI** независимая часть

элементарной ячейки содержит ион Mn^{2+} в частной позиции, один ион $DETVA^-$ и одну молекулу H_2O в общих позициях (рис. 83). Четыре $\mu_2-DETVA^-$ и две терминальные молекулы воды координируются к $Mn(II)$ только через атомы кислорода (рис. 84) с образованием октаэдра. Ионы $DETVA^-$ расположены в экваториальной плоскости полиэдра MnO_6 , а молекулы воды находятся в *транс*-положении. Каждый из анионов $DETVA^-$ координируется к двум ионам Mn^{2+} с образованием 2D-слоя (рис. 85). Основные длины связей и валентные углы в соединении **XI** даны в табл. П21. Способ связывания лиганда и параметры в **XI** такие же, как в $[Sr(H_2O)_2(DETVA)_2]$ и $[Ca(H_2O)_2(DETVA)_2]$ [55], т.е. они изоструктурны. Экспериментальная рентгенограмма порошка $Mn(H_2O)_2(\mu_2-DETVA-O,O')_2$ (**XI**) совпала с рассчитанной из данных для монокристалла (рис. П23).

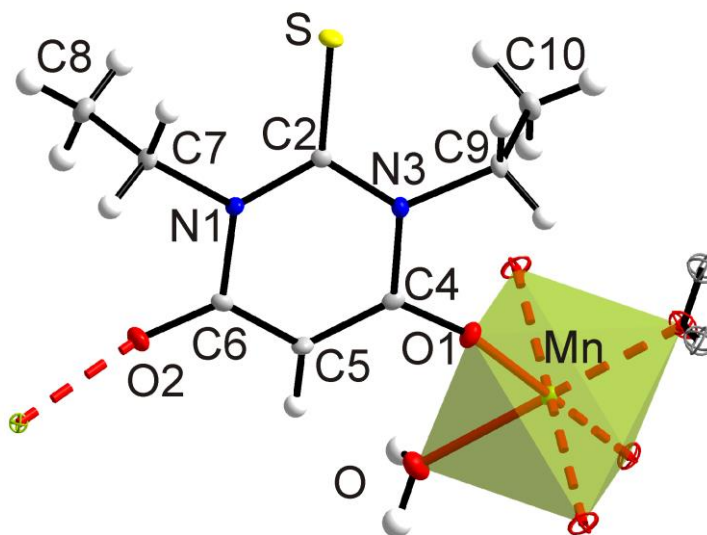


Рис. 83. Независимая часть ячейки **XI**

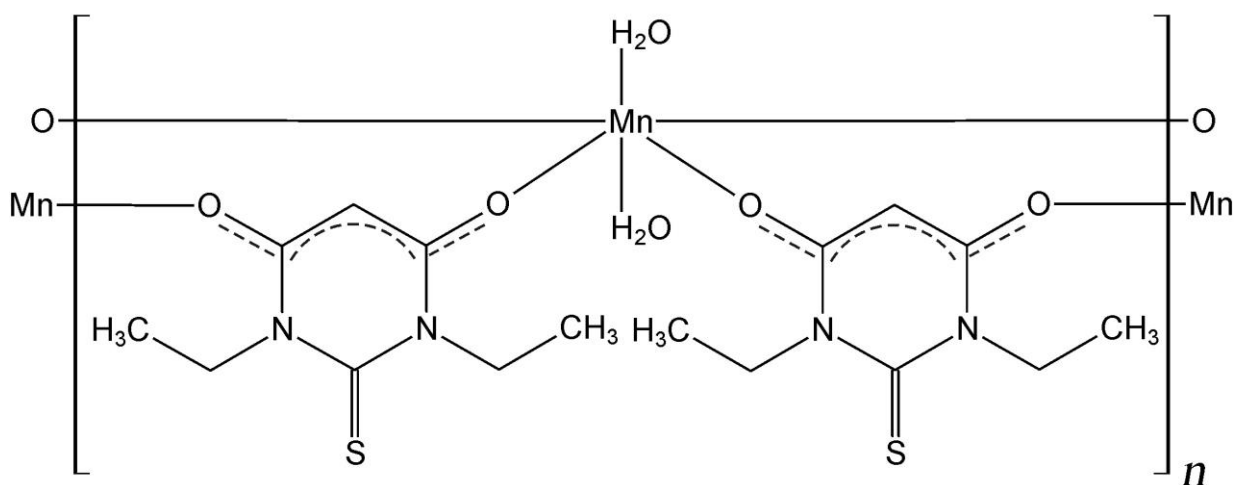


Рис. 84. Химические связи в соединении **XI**

Основные параметры обработки и уточнения структур XI-XIII

Монокристалл	Mn(H ₂ O) ₂ (DETBA) ₂ (XI)	Mn ₃ (H ₂ O) ₁₀ (DETBA) ₆ (XII)	Mn(H ₂ O) ₄ (DETBA) ₂ ·H ₂ O (XIII)
Брутто формула	C ₁₆ H ₂₆ MnN ₄ O ₆ S ₂	C ₄₈ H ₈₆ Mn ₃ N ₁₂ O ₂₂ S ₆	C ₁₆ H ₃₂ MnN ₄ O ₉ S ₂
Размеры (мм)	0.45×0.45×0.1	0.3×0.1×0.05	0.3×0.2×0.1
Цвет	Бесцветный	Розовый	Бледно-розовый
M _r	489.47	1540.47	543.51
Температура (К)	296	296	296
Пр. гр, Z	<i>Pbca</i> , 4	<i>P</i> -1	<i>Pbca</i> , 8
<i>a</i> (Å)	9.3535(4)	9.0094(8)	11.8868(3)
<i>b</i> (Å)	13.8812(7)	14.0378(11)	13.8324(3)
<i>c</i> (Å)	16.9106(8)	14.5823(12)	29.9847(8)
α (°)	90	109.494(3)	90
β (°)	90	92.834(3)	90
γ (°)	90	106.941(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	2195.6(2)	1640.9(2)	4930.2(2)
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1.481	1.559	1.464
Тип излучения	Co <i>K</i> α	Co <i>K</i> α	Co <i>K</i> α
μ (мм ⁻¹)	0.830	0.841	0.756
Измерено отражений	21106	81284	23121
Независимых отражений	2984	9700	5642
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	2562	7088	4425
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	58.67	60.39	54.95
Диапазон индексов <i>h, k, l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -19 ≤ <i>k</i> ≤ 16; -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19; -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 13; -17 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -34 ≤ <i>l</i> ≤ 38
<i>R</i> _{int}	0.0384	0.0921	0.0331
Весовая схема по <i>F</i> ²	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0245P)^2+1.5441P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+$ $(0.0732P)^2+0.3364P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0346P)^2+1.1261P]$
Число уточняемых параметров	140	448	323
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)]	0.0265	0.0464	0.0302
<i>wR</i> 2	0.0589	0.1124	0.0698
<i>Goof</i>	1.024	1.034	1.012
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ (е/Å ³)	0.405/-0.297	1.011/-0.774	0.234/-0.190
(Δ/σ) _{макс}	0.001	0.001	0.001

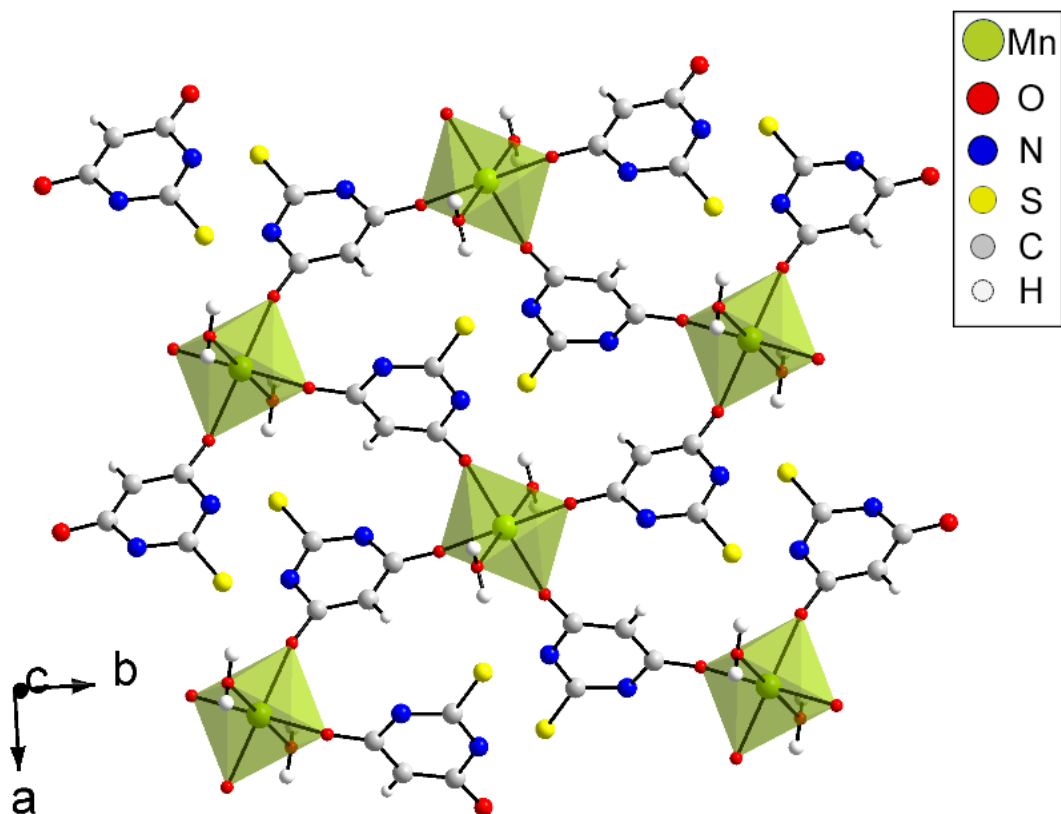


Рис. 85. Фрагмент 2D-слоя из ионов Mn^{2+} и DETVA^- в XI

Две межмолекулярные ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ (рис. 86, табл. П22) образуют трехмерную сеть, в которой можно выделить циклический мотив $R_3^2(12)$. π - π -взаимодействия между ионами DETVA^- нет.

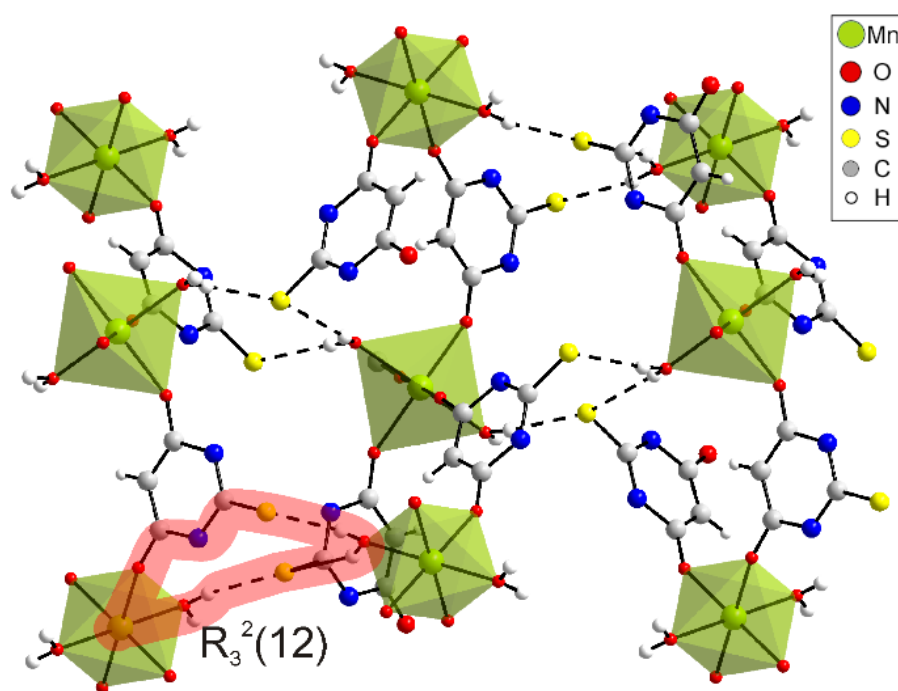


Рис. 86. Слой, образованный ВС, в соединении XI

Для получения данных о статусе и количестве молекулы воды и термической устойчивости **XI** проведено исследование его термического разложения. Комплекс **XI** термически устойчив до $\sim 70^\circ\text{C}$ (рис. 87).

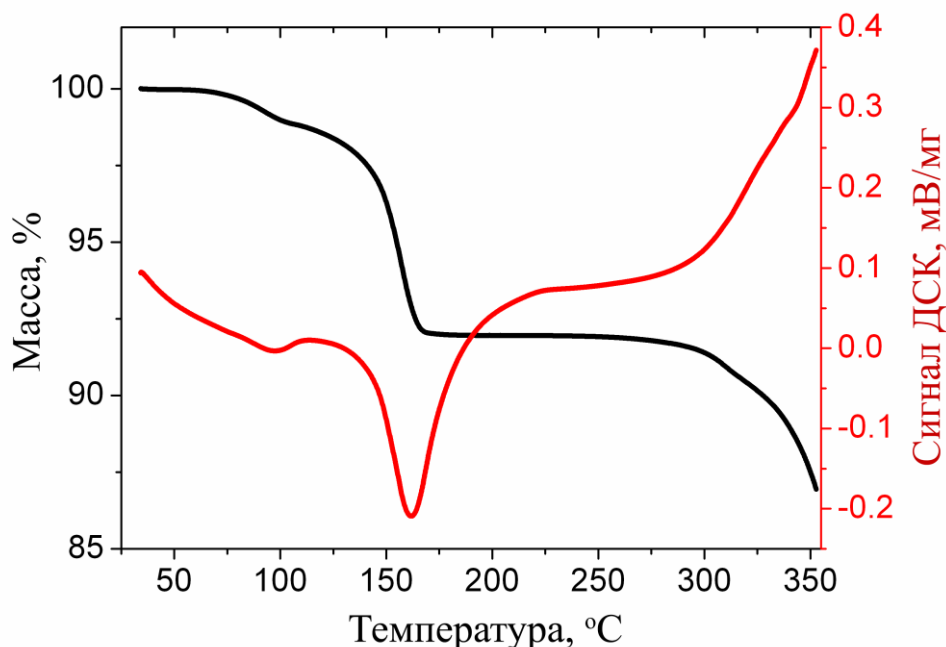


Рис. 87. Кривые ТГ и ДСК термического разложения соединения **XI**

При дальнейшем нагревании происходит дегидратация, протекающая в две ступени и сопровождающаяся двумя эндо-эффектами при 98°C и 161°C . Первая стадия дегидратации протекала в интервале $\sim 70\text{--}110^\circ\text{C}$ с $\Delta m_{\text{эксп}} \sim 1.7\%$, что согласуется с потерей $0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\Delta m_{\text{выч}} = 1.84\%$). На второй ступени дегидратации в диапазоне $110\text{--}175^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 6.8% . Общая потеря массы (8.00%) больше, чем теоретически вычисленная в предположении удаления двух молекул воды на одну формульную единицу ($-2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta m_{\text{выч}} = 7.36\%$). Обнаруженное различие можно объяснить гигроскопичностью вещества **XI**. Интенсивное окислительное разложение органической части соединения начинается при $\sim 300^\circ\text{C}$. Согласно данным ИК-спектроскопического анализа газовых продуктов окисления, в результате окисления органического лиганда выделяются CO_2 , SO_2 и H_2O .

3.3.1.2. Трехядерный комплекс $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETVA})_6]$

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_2\text{-DETVA-O,O'})_2(\text{DETVA-O})_4]$ (**XII**) приведены в табл. 8. Независимая часть ячейки **XII** содержит два иона Mn^{2+} (Mn1 в общей и Mn2 в частной позициях), пять молекул воды и три иона DETVA^- (A, B, C) в общих позициях (рис. 88).

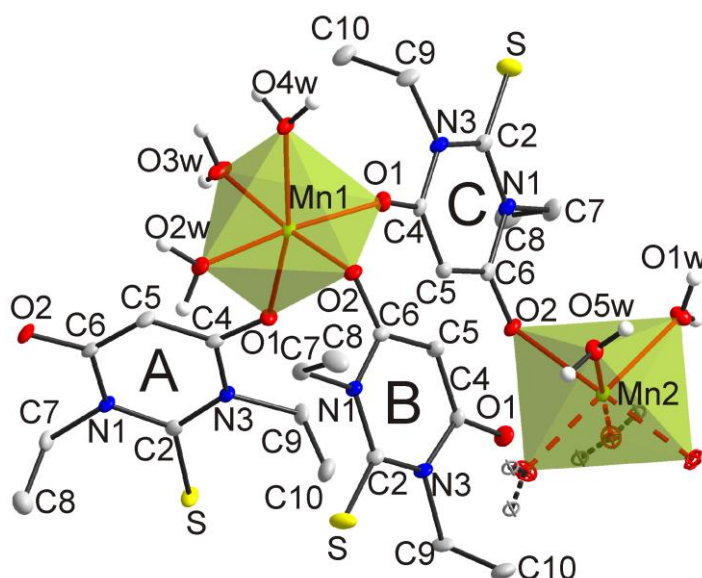


Рис. 88. Независимая часть ячейки XII. А, В, С – независимые ионы DETVA⁻

Элемент симметрии $(-x, -y, -z)$, который расположен на Mn2, умножает все ионы, образуя островную структуру (рис. 89). Трехъядерные комплексы связаны друг с другом только водородными связями. К атому Mn1 координированы три терминальные молекулы H₂O, два терминальных и один мостиковый ион μ_2 -DETVA⁻, образуя октаэдр. Октаэдрическое окружение Mn2 создается двумя мостиковыми анионами μ_2 -DETVA⁻ и четырьмя терминальными молекулами H₂O. Терминальные ионы DETVA⁻ (А и В) связаны только с атомами Mn1, а мостиковый DETVA⁻ (С) – с двумя Mn²⁺ через атомы O1 и O2 (рис. 89).

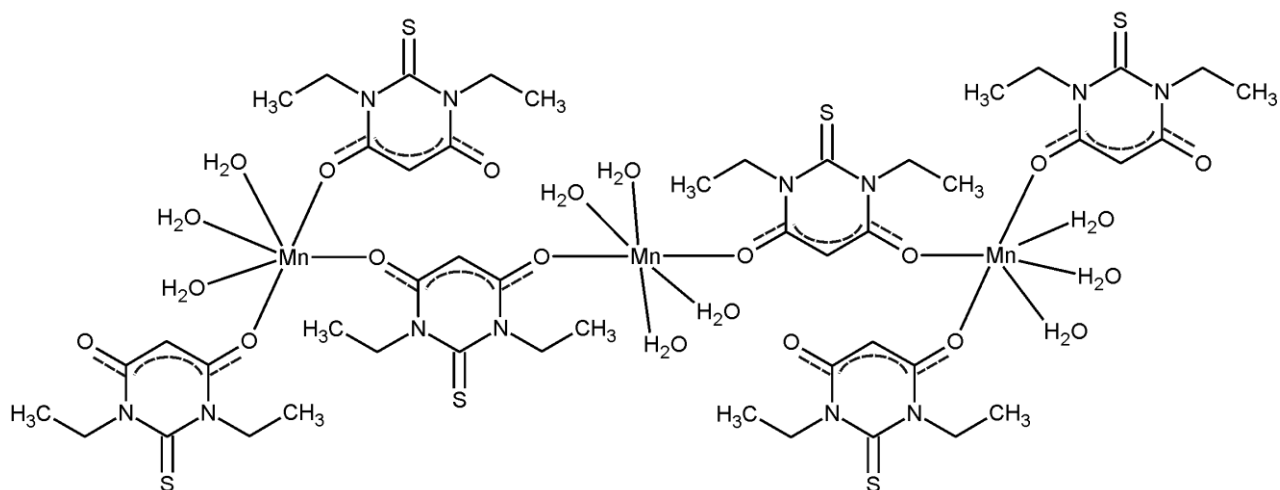


Рис. 89. Химические связи в соединении XII

Октаэдр Mn₂O₆ менее искажен по сравнению с Mn₁O₆, поскольку длины связей Mn₂-O (2.1447(16)–2.2026(15) Å) лежат в более узком интервале (табл. П21),

чем Mn1–O (2.1343(15)–2.2260(17) Å). Известны структуры только двух трехядерных комплексов с октаэдрическим окружением Mn(II): $[\text{Mn}_3(\text{L})_6(\text{CH}_3\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где L – 9-акридинкарбоновая кислота) [108] и $[\text{Mn}_3(\text{PTMMC})_6(\text{EtOH})_6] \cdot 6\text{EtOH}$ (где PTMMC – монокарбонный полихлорированный трифенилметил-анион) [109]. Аналогично **XII**, в данных соединениях три иона Mn^{2+} лежат на одной прямой, а центральный Mn2 расположен в центре инверсии. Кроме того, длины связей Mn–O в этих двух комплексах близки к найденным в **XII**: Mn2–O (2.155(2) Å) и Mn1–O (2.126(2) и 2.224(2) Å) [108]; Mn2–O (2.154(2) Å) и Mn1–O (2.146(2) и 2.233(2) Å) [109].

В структуре **XII** есть десять межмолекулярных ВС $\text{O} \cdots \text{O}$, $\text{O} \cdots \text{S}$ (рис. 90, табл. П22). Кроме них существуют внутримолекулярные ВС связи $\text{C} \cdots \text{S}$ и $\text{C} \cdots \text{O}$, которые также образуются в **XI**, **XIII** и других 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных соединениях [53-58]. В межмолекулярные ВС вовлечены все атомы водорода всех молекул воды и трех ионов DETBA^- с образованием трехмерной структуры, в которой можно выделить циклические супрамолекулярные мотивы $\text{R}_2^1(6)$, $\text{R}_2^2(8)$, $\text{R}_3^2(12)$, $\text{R}_3^3(16)$ и $\text{R}_3^3(18)$.

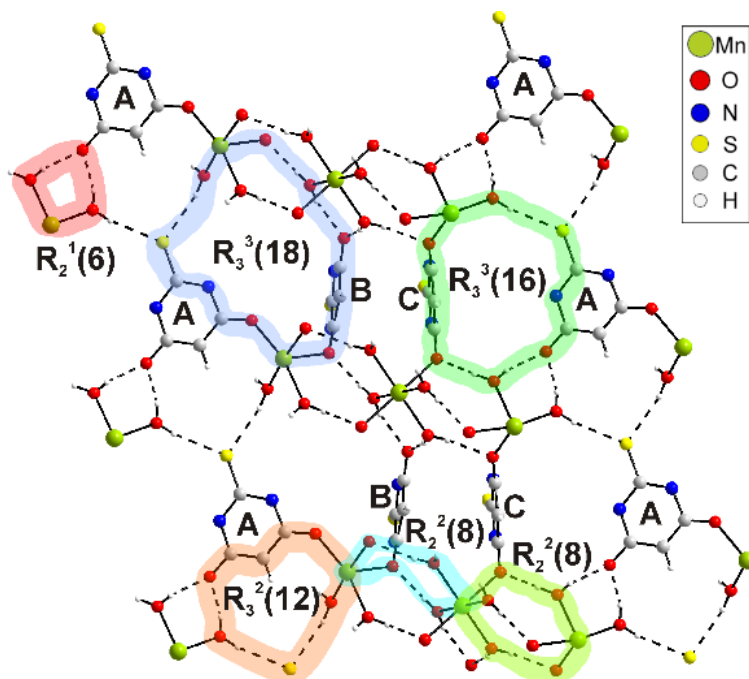


Рис. 90. Слой, образованный водородными связями в соединении **XII**

π - π -взаимодействие по типу «голова-к-хвосту» между ионами DETBA^- обозначенными буквой А (рис. 91, табл. 9) дополнительно стабилизируют структуру **XII**. Подобный тип π - π -взаимодействия ранее был обнаружен только в комплексе AgDETBA [56].

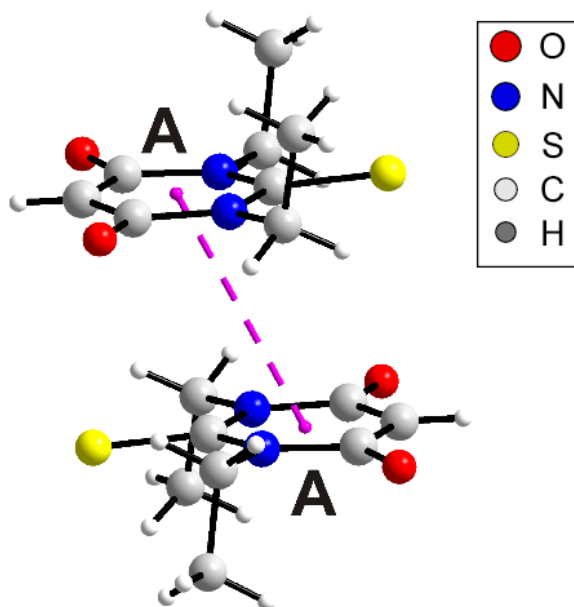


Рис. 91. π - π -взаимодействие между DETVA^- в XII

Т а б л и ц а 9

Параметры π - π -взаимодействия в $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETVA})_6]$

$\text{Cg}_i\text{-Cg}_j$	$d(\text{Cg-Cg}), \text{Å}$	$\alpha, (^\circ)$	$\beta, (^\circ)$	$\gamma, (^\circ)$	$\text{Cg}_{i-p}, \text{Å}$	Сдвиг, Å
$\text{Cg}_{1A}\text{-Cg}'_{1A}$	3.973 (1)	0.0 (1)	25.6	25.6	3.5847 (9)	1.714

Cg_{1A} центр кольца DETVA^- . Cg'_{1A} был получен из Cg_{1A} преобразованием $(1-x, -y, -z)$.

3.3.1.3. Моноядерный комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETVA})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Основные кристаллографические характеристики $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETVA-O})_2$ (XIII) и детали рентгеноструктурного эксперимента даны в табл. 8.

В соединении XIII независимая часть элементарной ячейки содержит ион Mn^{2+} , два иона DETVA^- и пять молекул H_2O в общей позиции (рис. 92) [107].

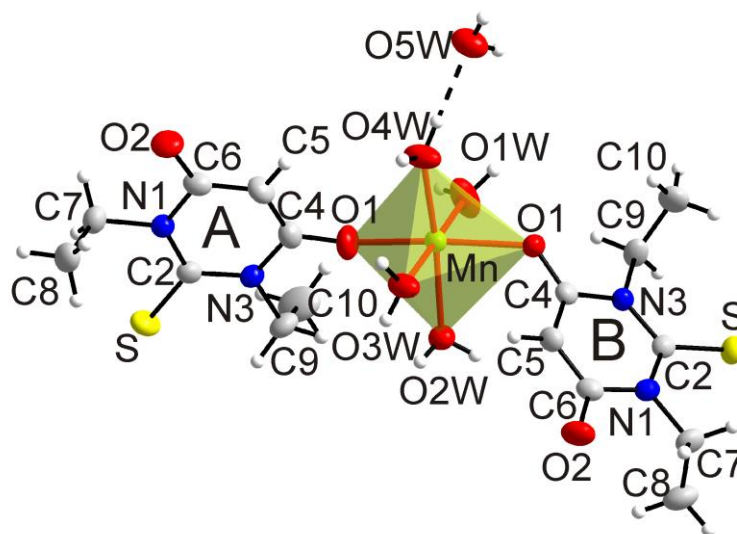


Рис. 92. Независимая часть ячейки XIII. А, В – независимые ионы DETVA^-

Mn(II) имеет октаэдрическое окружение и связан с атомами кислорода двух терминальных DETVA⁻ и четырех терминальных молекул H₂O (рис. 93). Ионы DETVA⁻ располагаются в *транс*-положении, а молекулы воды занимают экваториальные позиции полиэдра MnO₆. Основные длины связей и валентные углы в соединении XIII приведены в табл. П21.

Десять межмолекулярных ВС O–H…O и O–H…S (табл. П22) образуют трехмерную сеть, в которой можно выделить циклические мотивы R₂¹(6), R₃²(8), R₃²(11), R₃²(12) (рис. 94). В структуре отсутствует π-π-взаимодействие между ионами DETVA⁻.

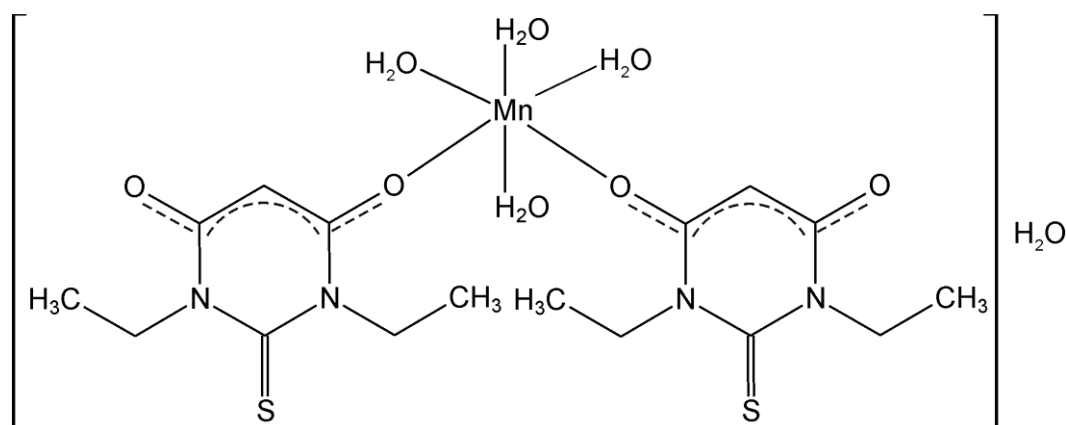


Рис. 93. Структура соединения XIII

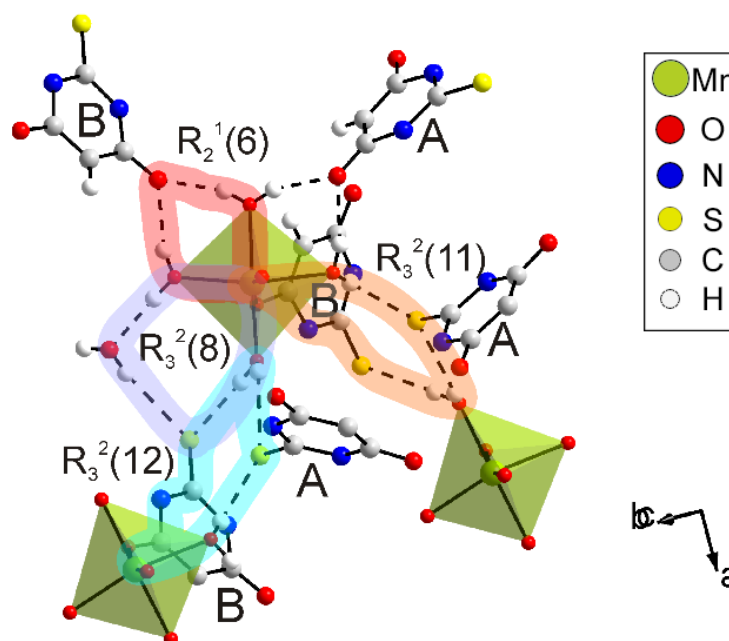


Рис. 94. Образованный водородными связями слой с выделенными октаэдрами MnO₆ в XIII

Рентгенограмма порошка соединения XIII подтвердила фазовую идентичность порошка и монокристалла (рис. П24).

Согласно данным ТГ/ДСК (рис. 95), дегидратация соединения XIII в диапазоне 70–175°C протекает в одну стадию с эндо-эффектом при 128°C с Δm_{эксп} = 16.4%. Потеря

массы близка к теоретически рассчитанной в предположении полной дегидратации вещества ($-5\text{H}_2\text{O}$, $\Delta m_{\text{выч}} = 16.6\%$).

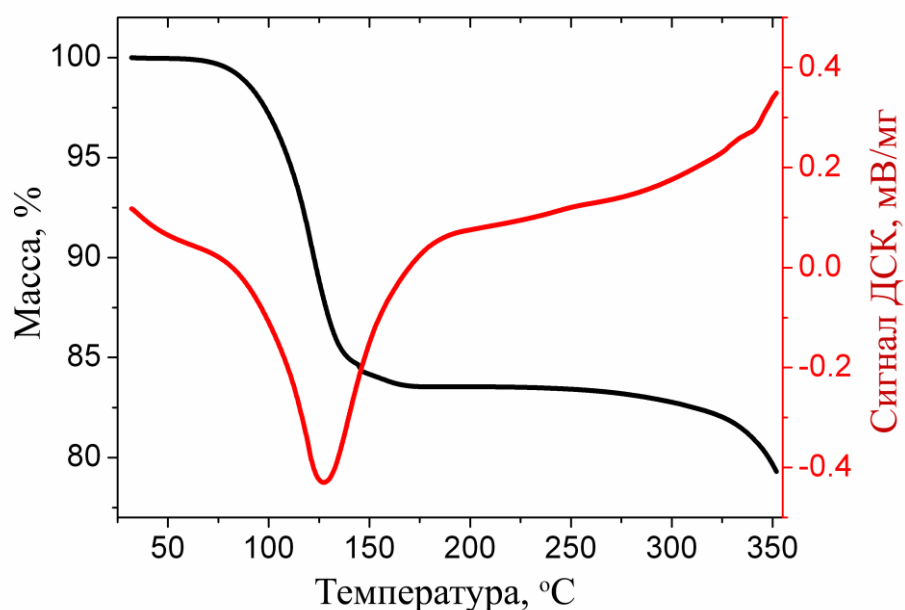
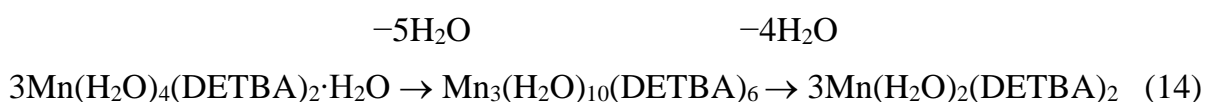


Рис. 95. Кривые ТГ/ДСК термического разложения XIII

Процесс разложения/окисления начинается при $\sim 270^\circ\text{C}$. При окислении органического лиганда выделяются CO_2 , SO_2 и H_2O , что подтверждается данными ИК-спектроскопического анализа газообразных продуктов. Температура разложения органического компонента соединений XI и XIII примерно совпадает, что указывает на образование одного и того же безводного соединения. К сожалению, рентгенограмма продукта дегидратации оказалась непригодной для его характеристики. Стехиометрические соотношения между гидратами 1,3-диэтил-2-тиобарбитурата Mn(II) отражены на схеме:



При комнатной температуре доведенная до постоянства масса высушенного при 110°C соединения XIII в течение суток увеличилась всего на $\approx 1\%$ и затем не изменялась в течение недели. Столь незначительный прирост массы, скорее всего, связан с гигроскопичностью образовавшегося в результате нагревания безводного $\text{Mn}(\text{DETBA})_2$.

Ион DETBA^- присутствует в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах марганца(II) в виде двух конформеров. В конформере «В» абсолютное значение торсионного угла C8-C7-C9-C10 ($\sim 150\dots 158^\circ$) больше, чем в конформере «А» ($\sim 0\dots 12^\circ$). В XI и XII ион

ДЕТВА⁻ находится в виде конформера «А», а в **XIII** – конформера «В». Эти данные указывает на возможность существования для 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов металлов конформационных изомеров.

3.3.2. Внешнесферные комплексы $[M(H_2O)_6](ДЕТВА)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}$)

Изоструктурные комплексы $[M(H_2O)_6](ДЕТВА)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co$ (**XIV**), Ni (**XV**)) получены при взаимодействии в воде НДЕТВА соответственно с основными карбонатами $Co(II)$ и $Ni(II)$ [110]. В отличие от $[Ni(H_2O)_6](НТВА)_2 \cdot 4H_2O$, быстро переходящего во внутрисферный полимер $[Ni(H_2O)_2(НТВА)_2]_n$, комплексы **XIV** и **XV** оказались устойчивыми в воде и твердом состоянии. Вероятно, их повышенная устойчивость связана со стерическими затруднениями, возникающими при координации объемного лиганда ДЕТВА⁻. Более того нам вообще не удалось получить кристаллы внутрисферных комплексов $Co(II)$ и $Ni(II)$ с ДЕТВА⁻ ни с использованием в качестве растворителей воды, этанола и ацетона, ни путем обезвоживания **XIV** и **XV** при нагревании.

Результаты уточнения и основные параметры структур **XIV** и **XV** представлены в табл. П25.

Независимая часть элементарной ячейки $[M(H_2O)_6](ДЕТВА)_2 \cdot 2H_2O$ содержит половину иона M^{2+} , один ион ДЕТВА⁻ и четыре молекулы H_2O (рис. 96а, б).

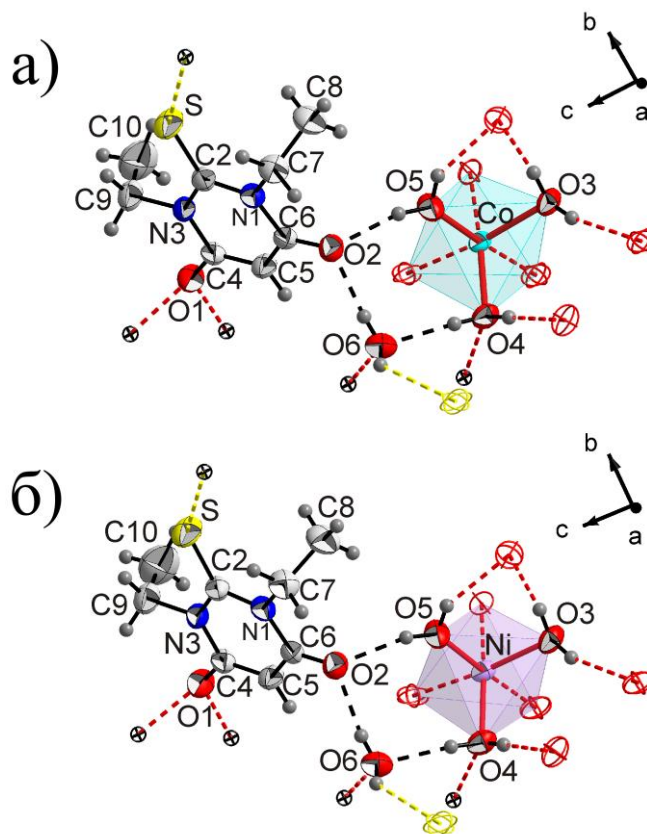


Рис. 96. Независимые части ячейки соединений **XIV** (а) и **XV** (б)

Соединения **XIV** и **XV** являются изоструктурными, что подтверждается совпадением их экспериментальных рентгенограмм порошков (рис. П26, П27). Их сравнение с теоретически вычисленными рентгенограммами из монокристалльных данных подтверждает фазовую идентичность соответствующих порошков и монокристаллов, а также практическое отсутствие примесей в соединениях. С ионом M^{2+} связаны шесть молекул H_2O с образованием октаэдра (рис. 96, 97). Октаэдры связаны друг с другом только ВС.

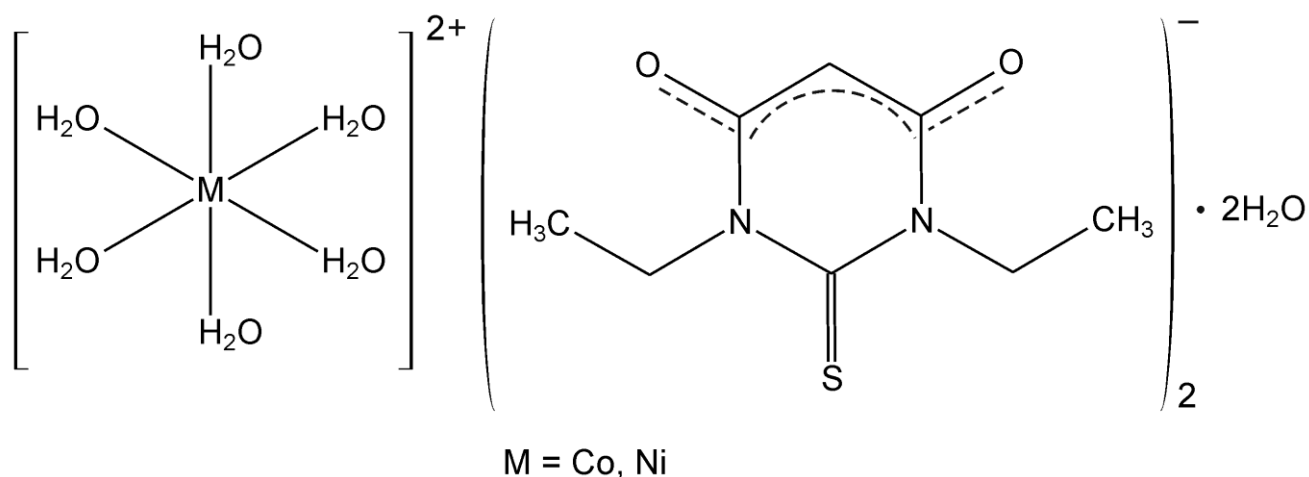


Рис. 97. Структура $[M(H_2O)_6](DETBA)_2 \cdot 2H_2O$, где $M = Co, Ni$

Длины связей C2–S в соединениях **XIV** и **XV** (1.684–1.685 Å) (табл. 10) больше, чем определенные ранее в HDETBA ($d = 1.658$ – 1.681 Å), что косвенно подтверждает участие атомов S в ВС [36, 38]. Увеличение длины связей O1–C4, O2–C6 и уменьшение расстояний C4–C5, C5–C6 в **XIV** и **XV**, по сравнению с HDETBA, указывает на делокализацию электронной плотности в атомной группировке O=C–C(H)–C=O, также наблюдаемую в комплексах барбитуровой (разд. 3.1–3.2) и тиобарбитуровой кислот с металлами [35]. Молекула HDETBA может существовать в кетонной и енольной форме, но, в отличие от H_2BA и H_2TBA (гл. 1), содержащая кетонный изомер кристаллическая фаза до сих пор не охарактеризована. Нам не удалось ее получить кристаллизацией HDETBA из ряда растворителей (вода, одноатомные спирты, ацетон, ацетонитрил), вместо нее всегда выделялось вещество, состоящее из молекул енольного таутомера. Как следует из табл. 10, енольный таутомер HDETBA состоит исключительно из молекул конформера «А» с маленьким абсолютным значением торсионного угла C8–C7–C9–C10. В **XIV** и **XV** ион $DETBA^-$ также является конформером «А».

Длины связей (Å), валентные и торсионные углы (град) в HDETBA, XIV и XV

Связи, углы	HDETBA	XIV	XV
S–C2	1.661	1.684(2)	1.685(2)
O1–C4	1.264	1.262(3)	1.257(3)
O2–C6	1.312	1.268(3)	1.263(3)
N1–C2	1.377	1.368(3)	1.370(3)
N1–C6	1.375	1.406(2)	1.402(3)
N3–C2	1.389	1.369(3)	1.367(3)
N3–C4	1.383	1.404(2)	1.403(3)
C4–C5	1.399	1.378(3)	1.382(3)
C5–C6	1.365	1.379(3)	1.377(3)
S–C2–N1	122.6	121.9(1)	122.0(2)
S–C2–N3	122.0	121.2(1)	121.1(2)
N1–C2–N3	115.4	116.9(2)	116.9(2)
C4–C5–C6	119.4	122.3(2)	122.5(2)
C8-C7-C9-C10	1.92	9.9(3)	9.7(3)
Конформер	«А»	«А»	«А»

Семь межмолекулярных ВС O–H...O и одна O–H...S (табл. П27, рис. 98) стабилизируют структуры XIV и XV с образованием 2D-слоев. Все атомы водорода молекул воды участвуют в H-связывании с DETBA⁻ с образованием структурных мотивов R₂¹(6), C₂²(8), R₄⁴(12), C₄⁴(16), R₃²(8) и R₁₂¹²(40).

В структуре реализуется π-π-взаимодействие между ионами DETBA⁻ по типу «голова-к-хвосту» (рис. П30), что ранее наблюдалось в XII и AgDETBA. Его параметры для XIV и XV даны в табл. П29.

Геометрические параметры катиона [Ni(H₂O)₆]²⁺ в ранее полученном комплексе [Ni(H₂O)₆](HTBA)₂·4H₂O [111] и в XV мало отличаются. Межмолекулярные ВС между HTBA⁻ в [Ni(H₂O)₆](HTBA)₂·4H₂O связывают ионы в бесконечные цепи. Но этильные группы при атомах азота исключают участие групп >NH в качестве доноров ВС, что проявляется в уменьшении числа ВС и отсутствии в структуре цепей из ионов DETBA⁻ в XIV и XV.

Более того, ионы [Ni(H₂O)₆]²⁺ напрямую не связаны с DETBA⁻ и образуют ВС только с молекулами воды. В целом, это приводит к разной супрамолекулярной организации 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов и тиобарбитуратов.

Подобие ИК-спектров соединений **XIV** и **XV** (рис. 99) подтверждает их изоструктурность. Спектры комплексов заметно отличаются от ИК-спектра НДЕТВА (кривая 1).

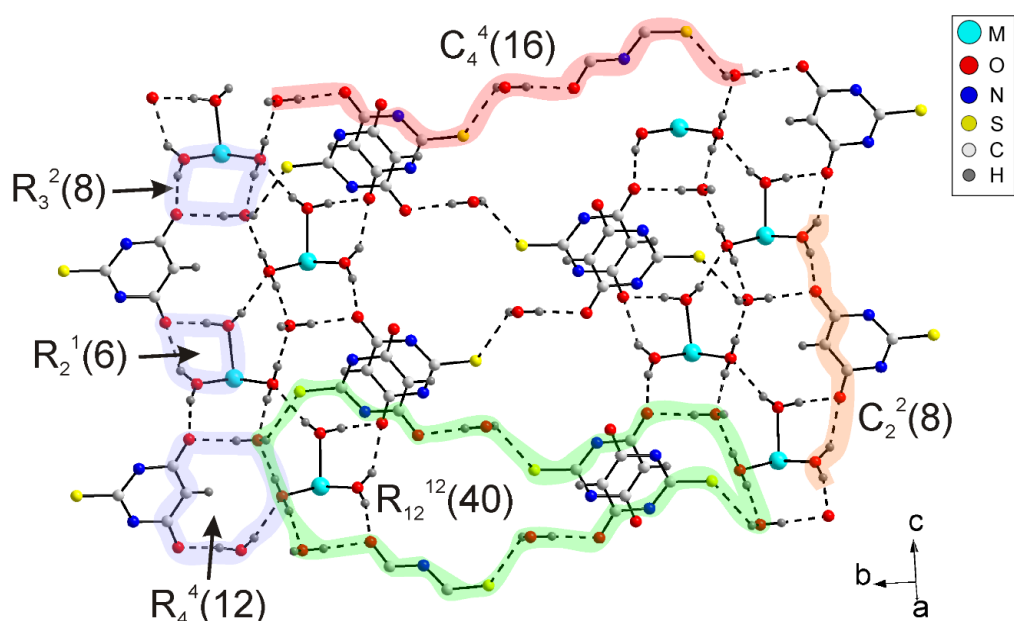


Рис. 98. Сеть водородных связей в изоструктурных комплексах **XIV** и **XV**

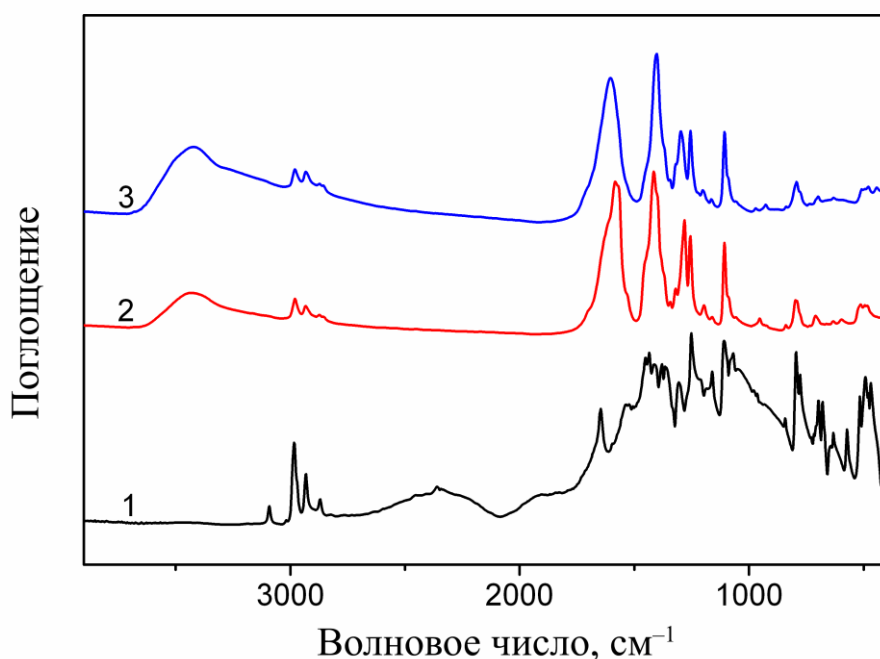


Рис. 99. ИК-спектры НДЕТВА (1), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

Широкая полоса в диапазоне $\sim 3700\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3430 см^{-1} для **XIV** и 3422 см^{-1} для **XV**, соответствует колебаниям $\nu(\text{OH})$ координированных молекул воды. Для НДЕТВА полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ расположены при 1646 и 1521 см^{-1} ,

а для комплексов они сдвинуты в низкочастотную область: 1583 и 1415 см^{-1} для **XIV**, 1603 и 1402 см^{-1} для **XV**. Такое смещение согласуется с координацией DETBA^- через атомы кислорода [74, 75]. По аналогии с H_2TBA [35], полоса поглощения средней интенсивности при 1158 см^{-1} в ИК-спектре HDETBA ранее была отнесена к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{S})$ [36]. В ИК-спектрах комплексов интенсивность этой полосы низкая, а сама она центрирована при 1161 см^{-1} в **XIV** и 1164 см^{-1} в **XV**. Незначительное смещение этой полосы согласуется с отсутствием координации лиганда через атом серы и незначительным участием группы $\text{C}=\text{S}$ аниона DETBA^- в сопряжении с π -электронной системой гетероциклического лиганда [54-57]. Атомы S задействованы в межмолекулярных водородных связях $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$, что и приводит к небольшому смещению полосы валентного колебания $\nu(\text{C}-\text{S})$ на 3-6 см^{-1} .

В электронном спектре воздушно-сухих образцов **XIV**, **XV** и HDETBA при комнатной температуре наибольшая интенсивность поглощения наблюдается в интервале 200-220 нм. Свободная HDETBA имеет интенсивные полосы люминесцентного излучения при 449, 448, 421 и 392 нм и очень сильную полосу с максимумом при 557 нм ($\lambda_{\text{возбужд}} = 220$ нм). Спектры поглощения/люминесценции **XIV** и **XV** очень похожи и мало отличаются от спектров HDETBA . Это объясняется тем, что в **XIV** и **XV** ион DETBA^- не связан непосредственно с комплексообразователем, т.е. его электронная система в значительной степени является изолированной. Как следствие, спектры поглощения/излучения HDETBA , **XIV** и **XV** очень похожи друг на друга. Люминесценция комплексов может быть отнесена к внутрелигандным переходам $\pi^*-\pi$ и $\pi^*-\pi$ с переносом заряда [112].

Термическое разложение координационных соединений **XIV** и **XV** на воздухе состоит из нескольких перекрывающихся стадий, что затрудняет определение состава промежуточных веществ. Соединение **XIV** начинает терять массу уже при $\sim 70^\circ\text{C}$ (рис. 100), что связано с удалением молекул воды.

Этот факт подтвержден данными ИК-спектроскопического анализа отходящих газов. Процесс дегидратации связан с эндо-эффектом при 105°C . Значение $\Delta m_{\text{эксп}} = 12.8\%$ на этом этапе лучше всего согласуется с потерей четырех молекул воды ($\Delta m_{\text{выч}} = 12.0\%$). В интервале температур $\sim 100-200^\circ\text{C}$ происходило незначительное уменьшение массы. При дальнейшем нагревании соединения **XIV** происходит непрерывное уменьшение массы до $\sim 520^\circ\text{C}$. При окислении в потоке воздуха иона DETBA^- в диапазоне $\sim 270-450^\circ\text{C}$ образуются газообразные SO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2O . Химические превращения в этом температурном интервале сопровождаются сильным экзотермическим эффектом с максимумом при 313°C .

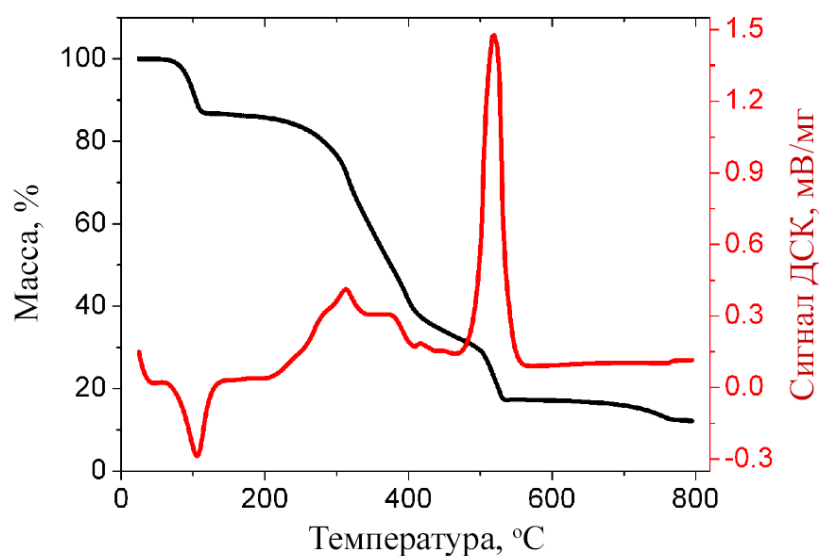


Рис. 100. Кривые ТГ и ДСК термического разложения XIV

Предпоследняя стадия термического разложения в диапазоне $\sim 480\text{--}520^\circ\text{C}$ характеризуется резкой потерей массы и сопровождается сильным экзо-эффектом при 520°C и интенсивным выделением газообразных SO_2 , CO_2 и H_2O . В диапазоне $520\text{--}700^\circ\text{C}$ масса практически не изменяется, однако при дальнейшем нагревании уменьшается на 3.6%, что объясняется разложением частично образовавшегося CoSO_4 , о чем свидетельствует выделение небольшого количества SO_2 . Конечным продуктом термолита является оксид CoO . При 795°C общая потеря массы составляет 87.8%, а $\Delta m_{\text{выч}} = 87.5\%$ в предположении образования CoO .

Заметная потеря массы при термическом разложении XV начинается около 90°C .

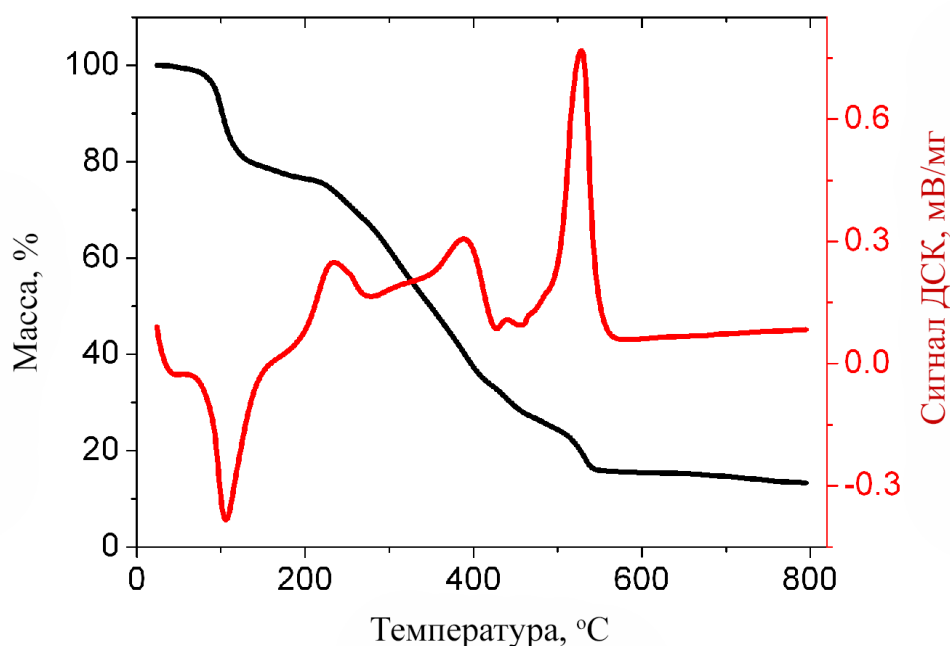


Рис. 101. ТГ/ДСК термического разложения XV

Согласно данным ИК-спектроскопического анализа газовых продуктов разложения соединения, основным продуктом термической деструкции на начальном этапе является вода. Процесс дегидратации соответствует сильному эндотермическому эффекту при 107°C.

Дальнейшее нагревание образца до 150°C приводит к потере массы 20.9%. Значительно меньшая скорость потери массы наблюдалась в интервале 150-200°C (рис. 101). Дегидратация частично перекрывалась со стадией окисления органического лиганда. Основным газообразным продуктом термолиза ниже ~190°C является вода с небольшой примесью SO₂. Общая потеря массы при 190°C равна 23.5%, что удовлетворительно согласуется с рассчитанным значением ($\Delta m_{\text{выч}} = 24.0\%$) в предположении удаления всех 8 молекул координированной и кристаллизационной воды.

В диапазоне 200-450°C происходит окислительное разложение органического компонента с выделением газообразных SO₂, CO₂, H₂O, NH₃. Окисление сопровождается экзотермическими эффектами с максимумами при 233°C и 389°C. Дальнейшее нагревание, вплоть до ~550°C, приводит к резкому увеличению скорости уменьшения массы и сопровождается выделением CO₂ и NH₃, а также сильным экзо-эффектом с максимумом при 528°C. В диапазоне ~550-800°C масса почти постоянна. Общая потеря массы соответствует образованию NiO в качестве конечного продукта термолиза. Экспериментально установленная потеря массы составляла 87.5%, что совпадает с вычисленной в предположении образования NiO, $\Delta m_{\text{выч}} = 87.6\%$.

3.3.3. Структура [Co₂(BuOH)₄(DETBA)₄] (BuOH – *n*-бутанол)

Независимая часть ячейки соединения XVI содержит один ион Co²⁺, два иона DETBA⁻ (А и В) и две молекулы BuOH (рис. 102) [113]. Основные параметры и результаты уточнения структуры соединения представлены в табл. ПЗ1.

Модули торсионных углов |C8–C7–C9–C10| для ионов DETBA⁻ А и В отличаются: 156.7(6)° и 0.5(7)° соответственно. Согласно предложенной ранее классификации [53-55], ион А является конформером типа «В», а ион В – конформером типа «А». Присутствие в соединении сразу двух конформеров установлено ранее только в Eu(DETBA)₃ [58].

Катион Co²⁺ окружен двумя мостиковыми ионами DETBA⁻ (А), одним терминальным ионом DETBA⁻ (В) и двумя терминальными молекулами BuOH с образованием полиэдра CoO₅ в форме тригональной бипирамиды. Длины связей С–О, С–N, С–С и соответствующие валентные углы в обоих ионах DETBA⁻ совпали

с найденными ранее в других координационных соединениях (табл. П32) [107, 110, 111]. Расстояние Co–O 1.967(4)–2.148(6) типичны для комплексов Co(II) [73].

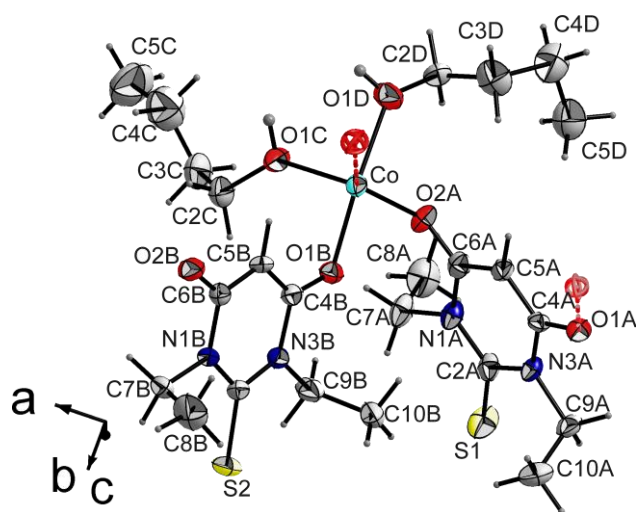


Рис. 102. Независимая часть ячейки XVI. Показана одна из двух ориентаций BuOH

Ранее определена структура только одного комплекса Co(II) с координированными через атомы кислорода молекулами BuOH [114], в котором $d(\text{Co–O}) = 2.146 \text{ \AA}$, что согласуются с полученными нами значениями $d(\text{Co–O1C}) = 2.010(5) \text{ \AA}$ и $d(\text{Co–O1D}) = 2.148(6) \text{ \AA}$. Два мостиковых иона $\mu_2\text{-DETVA}^-$ в XVI объединяют два иона Co^{2+} в биядерный комплекс (рис. 103) с образованием 12-членного цикла $r(12)$, что ранее наблюдалось в родственных соединениях H_2VA (разд. 3.1) и H_2TVA [35] с металлами.

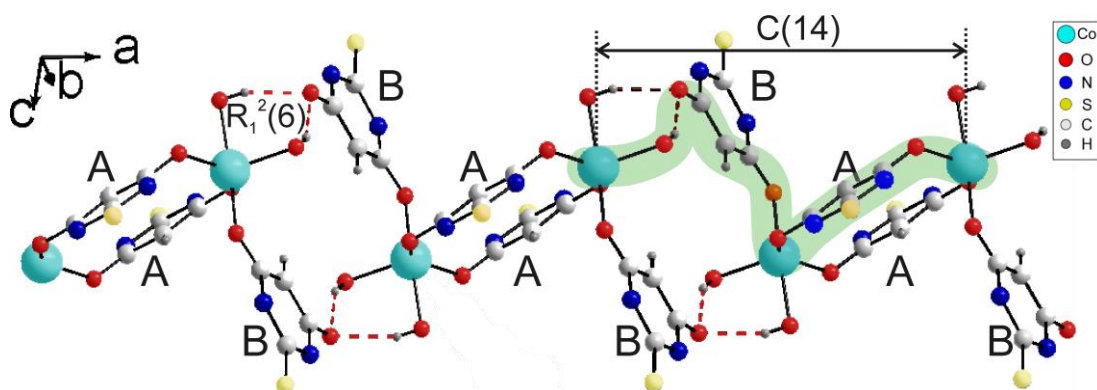


Рис. 103. Фрагмент цепи в XVI, образованный водородными связями

В двух межмолекулярных ВС $\text{O–H}\cdots\text{O}$ участвуют обе независимые молекулы BuOH и один ион DETVA^- (B). ВС (табл. 11) объединяют между собой биядерные комплексы в бесконечную цепь вдоль оси a (рис. 103), в которой можно выделить супрамолекулярные мотивы $R_1^2(6)$ и $C(14)$. Минимальное расстояние между центрами соседних колец DETVA^- равно $5.774(4) \text{ \AA}$, что свидетельствует об отсутствии $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействия.

Геометрические параметры водородных связей (Å, град) в структуре XVI

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$\angle D-H\cdots A$
$O1C-H1C\cdots O2B^1$	0.92(9)	1.68(9)	2.565(6)	163(9)
$O1D-H1D\cdots O2B^2$	0.85(9)	1.9(1)	2.724(7)	155(8)

Операция симметрии: (1) $2-x, -y, 1-z$; (2) $x, 1/2-y, -1/2+z$.

В ИК-спектре **XVI** сохраняется полоса $\nu(C=O)$ при 1640 см^{-1} [36, 74, 75]. Этот факт свидетельствует об отсутствии координации лиганда через атомы О от некоторых карбонильных групп. В то же время, в ИК-спектре **XVI** наблюдается появление новой полосы при 1586 см^{-1} , что подтверждает О-координацию $DETBA^-$ с участием других карбонильных групп. Наличие в ИК-спектрах **XVI** и свободной $HDETBA$ полосы поглощения при 1161 см^{-1} , отнесенной к колебанию $\nu(C=S)$, согласуется с результатами РСА об отсутствии координации лиганда через атом серы.

Экспериментальная потеря массы образца **XVI** (рис. П33) отличается всего на 1% от теоретически вычисленной в предположении потери 4 молекул $BuOH$ (соответственно 23% и 24%). Окисление $DETBA^-$ начинается при $\sim 200^\circ C$ и сопровождается выделением SO_2, CO_2, H_2O, NH_3 .

Заключение к гл. 3.4

Обобщение результатов настоящей работы и литературных данных свидетельствует о многообразии способов координации 1,3-диэтил-2-тиобарбитурат-ионов к ионам металлов (рис. 104).

Анализ структуры всех известных на данный момент пятнадцати 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратов металлов показал, что ион $DETBA^-$ в них преимущественно является мостиковым. В пяти соединениях $DETBA^-$ μ_2 -O,O'-мостиковый ($Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Eu^{3+}$), четырех – μ_6 -O,O,O',O',S,S-мостиковый (K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+), двух – μ_4 -O,O,O',S-мостиковый (Li^+, Na^+), одном – μ_4 -O,O',S,S-мостиковый (Ag^+) и в одном – μ_3 -O,O',S-мостиковый (Pb^{2+}). В комплексах $[Mn_3(H_2O)_{10}(DETBA)_6]$ (**XII**) и $[Co_2(BuOH)_4(DETBA)_4]$ (**XVI**), наряду с мостиковыми μ_2 - $DETBA-O,O'$, содержатся терминальные лиганды, а в $[Mn(H_2O)_4(DETBA)_2]\cdot H_2O$ (**XIII**) есть только концевой О-координированный лиганд. Этильные группы в N- и N'-положении не мешают $DETBA^-$ разнообразно координироваться к ионам металлов через атомы О и S, подобно $HTBA^-$ в тиобарбитуратных комплексах [35].

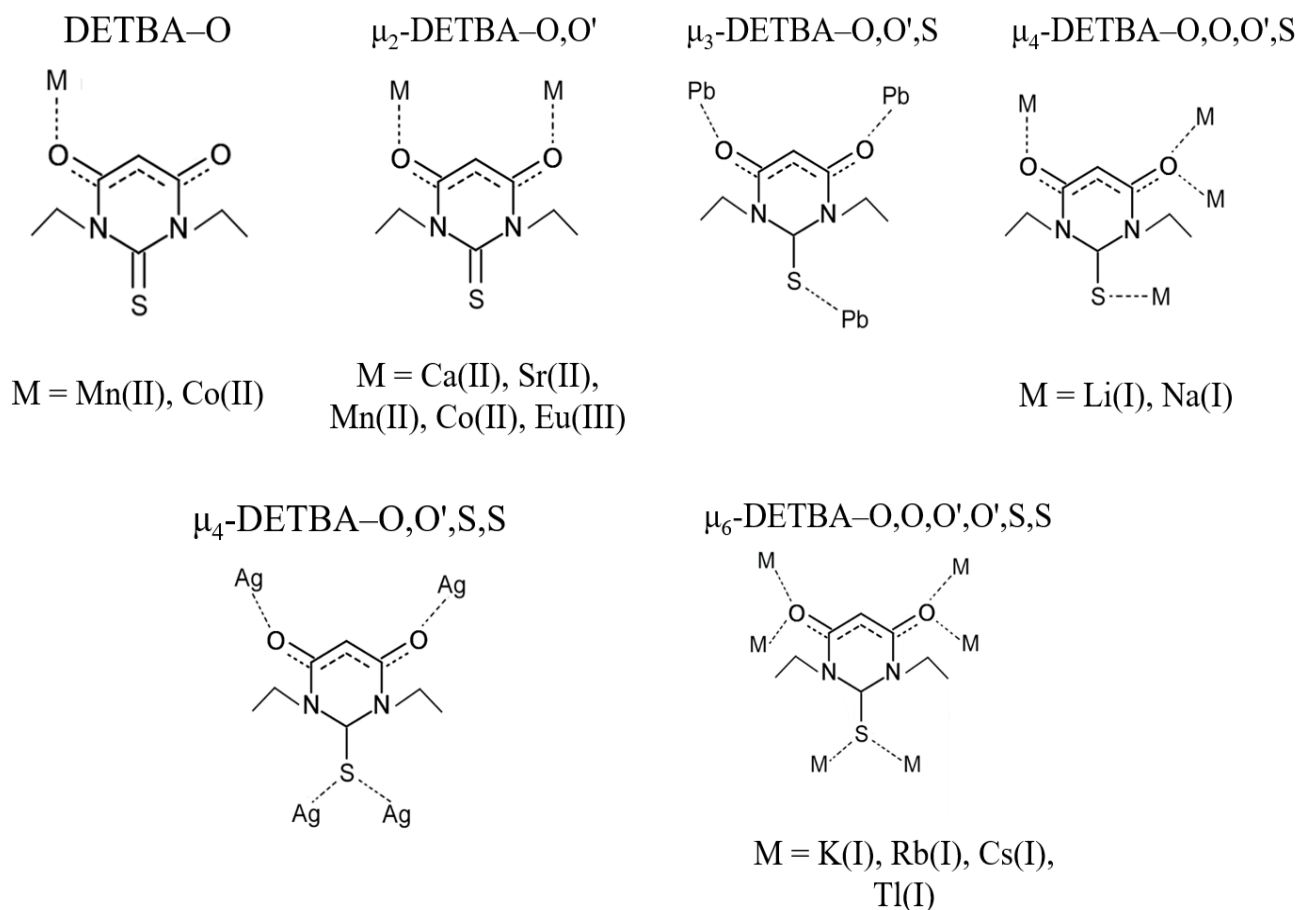


Рис. 104. Способы координации 1,3-диэтил-2-тиобарбитура-ионов

Однако замещение атомов водорода у двух иминных групп $>\text{NH}$ в HTBA^- на группы $-\text{C}_2\text{H}_5$ уменьшает число потенциальных доноров ВС, что проявляется в снижении числа ВС с участием лиганда в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах, по сравнению с барбитуратами и тиобарбитуратами. Это проявляется в отсутствии самоассоциации DETBA^- в комплексах, в отличие от связанных ВС $\text{N-H}\cdots\text{O}$ в бесконечные цепи ионов HBA^- или HTBA^- . Анализ структур при помощи программы PLATON [71] показал, что в комплексах ионов металлов с DETBA^- образуются слабые внутримолекулярные ВС $\text{C-H}\cdots\text{O}$ и $\text{C-H}\cdots\text{S}$, снижающие акцепторные свойства атомов O и S соответственно. Более объемные, чем HTBA^- и HBA^- , ионы DETBA^- реже упаковываются в кристаллах способами, подходящими для π - π -взаимодействия между ними, которое есть только в двух комплексах с координированными лигандами DETBA^- (**XII** и AgDETBA). В отличие от нейтральных кислот, во всех полученных в работе соединениях в атомной группе $\text{O}=\text{C}_4\text{-C}_5(\text{H})\text{-C}_6=\text{O}_2$ лигандов DETBA^- , HBA^- и BA^{2-} имеет место однотипное выравнивание электронной плотности.

3.4. Гидраты однородных комплексов металлов с анионами барбитуровых кислот

Вода играет важную роль в инженерии кристаллов [115], в комплексных соединениях она может выступать в качестве концевой (терминального) или мостикового лиганда [116], и все ее атомы могут участвовать в образовании межмолекулярных и внутримолекулярных ВС. Молекулы воды существенно влияют на упаковку кристаллической решетки и, следовательно, на физические и химические свойства веществ. Потенциальное применение гидратов основывается на том факте, что они доминируют среди низкотемпературных протонных проводников [117].

Полифункциональные лиганды, содержащие нейтральные и анионные связывающие центры могут образовывать с ионами металлов однородные нейтральные комплексы, не содержащие дополнительные противоионы, способные заполнять потенциально полезные полости и каналы в структурах кристаллов. Анионы барбитуровых и тиобарбитуровых кислот являются преимущественно N,N',O,O',O''- и N,N',O,O',S-донорными лигандами соответственно, хотя реже в координации может участвовать и атом углерода C5, как в комплексе $[Pd(en-N,N')(\mu_2-BA-C,N)]_2 \cdot 4H_2O$ [12]. Большое число электронодонорных центров обуславливает возможность разнообразных способов координации барбитуратных лигандах в комплексах с металлами. Присутствие в них большого числа доноров и акцепторов может приводить к образованию большого числа ВС, а циклические молекулы этих лигандов способны вносить дополнительный вклад в стабилизацию структуры участвуя в π - π -взаимодействии.

Как правило, для каждого из нейтральных комплексов описана только одна структура [73]. На примере образования однородных октаэдрических комплексов $[Co(H_2O)_x(HBA)_2]$ $\{x = 4$ (V), 2 (VI) $\}$ и $[Mn(H_2O)_x(DETBA)_2]$ $\{x = 2$ (XI), 3.33 (XII) и 4 (XIII) $\}$, нами показано (разд. 3.1.4 и 3.3.1), что при изменении условий кристаллизации из водного раствора можно выделить нейтральный однородный комплекс металла с однозарядными анионами HBA^- и $DETBA^-$ в виде нескольких соединений, содержащих различное число молекул координированной воды. Подобное разнообразие кристаллических гидратов ранее также обнаружено для тиобарбитуратных комплексов металлов (табл. 12). Так при различных условиях кристаллизации получены три полимерных гидрата тиобарбитурата натрия $[Na_2(H_2O)_x(HTBA)_2]$ ($x = 3, 4, 5$ [118, 119]). Монокристаллы соединения $[Na_2(H_2O)_3(HTBA)_2]$ (1) выделены из концентрированного горячего раствора при эквимольном соотношении H_2TBA и $NaOH$.

Комплекс $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTBA})_2]_n$ (**2**) получен кристаллизацией из такого же водного раствора, но при 2–3°C. Монокристаллы $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HTBA})_2]$ (**3**) образовывались при очень медленном испарении фильтрата.

Комплексы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HTBA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{HTBA})_4]$ (**5**) получены нейтрализацией 2-тиобарбитуровой кислоты карбонатом кальция [120].

Т а б л и ц а 12

Структура однородных комплексов металлов с барбитуровыми кислотами

Комплекс	Форма полиэдра	Координация лиганда	Координация молекул воды	Ссылка
$[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HTBA})_2]_n$ (1)	октаэдр	$\mu_4\text{-O,O',S,S};$ $\mu_2\text{-S,S}$	$\mu_2\text{-H}_2\text{O}$	[118], [119]
$[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTBA})_2]_n$ (2)	октаэдр	$\mu_4\text{-O,O',S,S};$ HTBA–O	$\mu_2\text{-H}_2\text{O};$ терминальный	
$[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HTBA})_2]_n$ (3)	октаэдр	$\mu_4\text{-O,O,S,S};$ $\mu_2\text{-O,S}$	$\mu_2\text{-H}_2\text{O};$ терминальный	
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HTBA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)	одношапочная	HTBA–O	терминальный	[120]
$[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{HTBA})_4]$ (5)	тригональная призма	$\mu_2\text{-O,O}';$ HTBA–O	терминальный	
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTBA})_2]_n$ (6)	квадратная антипризма	$\mu_2\text{-O,S}$	терминальный	
$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTBA})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (7)	трехшапочная тригональная призма	$\mu_2\text{-O,O}';$ HTBA–O	$\mu_2\text{-H}_2\text{O};$ терминальный	[120]
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HTBA})_2]_n$ (8)	квадратная антипризма	$\mu_3\text{-O,S,S}$	терминальный	[121]
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HTBA})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (9)	трехшапочная тригональная призма	$\mu_4\text{-O,O,O',S};$ HTBA–O	$\mu_2\text{-H}_2\text{O};$ терминальный	
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ (V)	октаэдр	$\mu_2\text{-O,O}$	терминальный	Данная работа
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ (VI)	октаэдр	HBA–O	терминальный	
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DETBA})_2]_n$ (XI)	октаэдр	$\mu_2\text{-O,O}'$	терминальный	
$[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETBA})_6]$ (XII)	октаэдр	$\mu_2\text{-O,O}';$ DETBA–O	терминальный	
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIII)	октаэдр	DETBA–O	терминальный	

Кристаллизацией из водного раствора при 60°C получен комплекс (4), а при 20°C – (5). Первый из них содержит только терминальные O-координированные лиганды НТВА⁻, а второй – терминальные O-координированные и μ_2 -O,O'-мостиковые НТВА⁻. Все молекулы воды терминальные. Несмотря на различие в способах координации органического лиганда, строение координационного полиэдра для этих комплексов одинаковое – одношапочная тригональная призма.

Нейтрализацией SrCO₃ 2-тиобарбитуровой кислотой в воде при 60°C получен кристаллогидрат [Sr(H₂O)₄(НТВА)₂]_n·nH₂O (6) [120]. Комплекс [Sr(H₂O)₄(НТВА)₂]_n (7) накапливается в небольшом количестве только при продолжительном испарении полученного в предыдущем синтезе фильтрата в течение ~30 дней. Хотя формально состав нейтральных комплексов в (6) и (7) совпадает, но строение у них разное. Катион Sr²⁺ в (6) имеет координационное число, равное восьми. К нему координированы два иона НТВА⁻ через атомы кислорода, два НТВА⁻ через атомы серы и четыре молекулы H₂O с образованием искаженной квадратной антипризмы.

В (7) полиэдр SrO₉ имеет форму почти идеальной трехшапочной тригональной призмы. Кроме различий в координационном числе Sr(II) и способе координации НТВА⁻, в (7), наряду с терминальными, есть мостиковые молекулы воды.

Реакцией между BaCO₃ и H₂ТВА в воде при 60°C получены кристаллы [Ba(H₂O)₂(НТВА)₂]_n (8), а при медленном испарении фильтрата при комнатной температуре выделены монокристаллы [Ba(H₂O)₃(НТВА)₂]_n·2nH₂O (9) [121]. В этих комплексах разные координационные числа Ba(II), а также способы координации НТВА⁻ и молекул воды (табл. 12).

Систематический поиск (скрининг) различных кристаллических гидратов нейтральных барбитуратных комплексов специально не проводился. Пока всего лишь установлено, что при изменении условий кристаллизации из водного раствора осаждаются нейтральные однородные комплексы металлов с барбитуровыми кислотами в виде нескольких гидратов различного состава и строения внутренней координационной сферы. Причем, это наблюдается для ионов металлов разного электронного строения и для всех изученных барбитуровых кислот (табл. 12). Различие в молекулярной структуре гидратов отражается на супрамолекулярном уровне, в частности на системе ВС и π - π -взаимодействии.

В целом, при рассмотрении возможности получения кристаллических нейтральных гидратных комплексов следует принимать во внимание координирующие способности центральных ионов металлов, полифункциональных лигандов и молекул воды. В случае полифункциональных лигандов с потенциально разной дентатностью и/или мостиковыми способами координации к ионам металлов всегда следует ожидать

образования нескольких нейтральных комплексов с разным числом координированных молекул воды. Этому также благоприятствует способность молекул воды быть как концевыми, так и мостиковыми лигандами, например, как в случае полимерных тиобарбитуратов натрия, стронция и бария (табл. 12). Кристаллизация разных гидратов также ожидается для комплексов ионов металлов, легко образующих разные координационные полиэдры, например, щелочноземельных. Еще одним важным фактором может быть рН раствора, так как его значение может влиять на способ координации лиганда, в частности на природу и число участвующих в координации донорных атомов. Синтез всех гидратов, приведенных в табл. 12, проводился в условиях отсутствия заметного протонирования барбитуратного лиганда и гидролиза центрального иона, поэтому можно предположить, что в данном случае рН оказывает малое влияние на состав и строение образующихся комплексов.

Совокупность перечисленных выше возможностей позволяет предположить, что путем изменения условий кристаллизации для многих из структурно охарактеризованных нейтральных однородных комплексов металлов с полифункциональными лигандами можно получить несколько новых фаз с отличающимся количеством координированных молекул воды. Это существенно расширит круг изученных соединений. Остается неясным насколько широко это явление распространено для нейтральных комплексов металлов с другими полифункциональными лигандами. Условия образования и роста зародышей новых фаз в настоящее время трудно предсказуемы, так как образование активных центров кристаллизации часто происходит в результате лишь нескольких актов взаимодействия, а иногда – лишь одного [15]. Это означает, что в отличие от большинства химических реакций, которые являются результатом взаимодействия $\approx 10^{20}$ частиц, кристаллизация не подчиняется статистическим закономерностям присущим ансамблям большого числа частиц. Образование фазы зависит от множества факторов, поэтому трудно обосновано выбрать подходящие условия получения каждого из твердых гидратов. Например, все гидраты $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DETBA})_2]$ ($x = 2, 3.33$ или 4) осаждаются практически из одного и того же маточного раствора при разнице температуры кристаллизации всего около 20°C . Понижение температуры кристаллизации может приводить к осаждению как более обогащенного водой комплекса, например $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ или $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HTBA})_2 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, так и менее обогащенного $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DETBA})_2]_n$. Вероятность получения каждого твердого гидрата нейтрального комплекса во многом зависит от способа упаковки, энергии кристаллической решетки, супрамолекулярных взаимодействий, и, что очень важно, кинетики образования кристаллов. Кроме того, по аналогии с полиморфными модификациями органических веществ [122], можно предположить, что число синтезированных гидратов зависит от времени, затраченного исследователем на изучение кристаллизации при различных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования существенно расширена группа комплексов ионов металлов с анионами барбитуровых кислот. Получены 16 новых комплексов катионов *s*- и *3d*-металлов с анионами барбитуровой кислоты (HBA^- , BA^{2-}) и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислоты (DEТВА^-).

Установлены следующие закономерности влияния природы барбитуратного лиганда, иона металла и условий кристаллизации на состав и строение комплексов:

– лиганды HBA^- , HTBA^- и DEТВА^- не образуют хелатные комплексы и могут связывать от 1 до 6 ионов металлов;

– из-за стерических препятствий максимальное значение координационного числа (КЧ) иона металла в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах не превышает 6, в комплексах HBA^- и HTBA^- оно достигает 9;

– в комплексах, полученных в области pH 4-7, все исследованные ионы металлов связаны с барбитурат-ионами HBA^- только через атомы кислорода. В сильнощелочной области образуются комплексы с N- и C,N-координированными ионами BA^{2-} ;

– однородные октаэдрические комплексы K^+ , Rb^+ и Cs^+ с HBA^- и HTBA^- не содержат воду. Комплексы щелочных металлов (ЩМ) с DEТВА^- безводные;

– в охарактеризованных соединениях щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с HBA^- , HTBA^- и DEТВА^- есть координированные молекулы воды;

– DEТВА^- ионы связаны с ионами ЩМ через атомы O и S, а с ионами ЩЗМ металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+}) через атомы O. В отличие от них, в 2-тиобарбитуратах металлов при движении по группам 1A и 2A «сверху вниз» ионы HTBA^- вначале координируются через атомы O, а затем одновременно через O и S;

– в комплексах ионов «мягких» кислот Льюиса (Tl^+ , Ag^+ и Pb^{2+}) HTBA^- и DEТВА^- связаны с центральным ионом через атомы O и S;

– в октаэдрических комплексах *3d*-элементов (Mn^{2+} и Co^{2+}) ионы DEТВА^- координированы только через атомы O, а ионы HTBA^- одновременно через атомы O и S.

– в зависимости от температуры и времени синтеза нейтральный однородный комплекс металла с барбитуратными лигандами HBA^- , HTBA^- и DEТВА^- кристаллизуется в виде нескольких соединений, содержащих различные количества координированных молекул воды.

Всего в настоящей работе установлено четыре новых способа координации HBA^- и один новый способ координации BA^{2-} . Впервые терминальная O-координация DEТВА^- обнаружена в комплексах Mn(II) и Co(II). Комплексы с DEТВА^- могут образовывать

конформационные изомеры. Свой вклад в структурное разнообразие барбитуратных комплексов вносит вода (табл. 12). Она может быть терминальным и мостиковым лигандом вплоть до μ_5 -O,O,O,O,O [123]. Анализ КБСД [73] показывает, что для каждого из однородных нейтральных комплексов, как правило, охарактеризована только одна структура. Поэтому существует реальная перспектива значительного увеличения числа изученных соединений, которые могут найти практическое применение.

В смешаннолигандных 2,2'-дипиридил-барбитуратных комплексах Cu(II) $[\text{Cu}_2(\text{Vipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**VIII**), $[\text{Cu}(\text{Vipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**IX**) и $[\text{Cu}(\text{Vipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**X**) лиганды Vipy и μ_2 -OH занимают несколько координационных мест и «вытесняют» ионы HBA^- во внешнюю сферу в **VIII** или приводят к монодентатной O- и N-координации HBA^- в **IX** и BA^{2-} в **X** соответственно. Соединения **VIII-X**, как и другие 2,2'-дипиридилные комплексы Cu(II), могут обладать каталитической активностью [124].

Полученные в работе данные по термическому разложению и ИК-спектрам можно использовать при идентификации синтезированных и установлении строения родственных соединений.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о богатом разнообразии молекулярной и супрамолекулярной структуры комплексов металлов с анионами барбитуровых кислот. Возможное дальнейшее развитие настоящей работы включает: расширение исследований в области синтеза, изучения структуры и свойств новых соединений других барбитуратных лигандов и ионов металлов, включая *f*-элементы; поиск возможности практического применения полученных результатов

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы 16 новых комплексов катионов *s*- и *3d*-металлов с анионами барбитуровой (HBA^- , BA^{2-}) и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой (DETBA^-) кислот. Установлена их молекулярная и надмолекулярная структура, изучены термические и спектроскопические свойства. В 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов ион DETBA^- может существовать в виде двух конформеров. Комплексы могут содержать как один из двух, так и оба конформера.

2. Выявлены новые и обобщены известные способы координации ионов HBA^- и DETBA^- в комплексах металлов. HBA^- может быть терминальным, $\mu_2\text{-O, O}'$ -, $\mu_2\text{-O, O-}$, $\mu_3\text{-O, O, O}'$ -, $\mu_3\text{-O, O', O}''$ -, $\mu_6\text{-O, O, O, O', O', O}''$ - и $\mu_6\text{-O, O, O', O', O'', O}''$ -мостиковым лигандом. В комплексах DETBA^- выступает в качестве терминального, $\mu_2\text{-O, O}'$ -, $\mu_3\text{-O, O', S-}$, $\mu_4\text{-O, O, O', S-}$, $\mu_4\text{-O, O', S, S-}$ и $\mu_6\text{-O, O, O', O', S, S-}$ мостикового лиганда. С увеличением ионного радиуса щелочного металла (M^+) в барбитуратах, тиобарбитуратах и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах увеличивается координационное число M^+ и уменьшается число молекул воды в соединении.

3. На примере образования $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HBA})_2]$ $\{x = 4 \text{ (V)}, 2 \text{ (VI)}\}$ и $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DETBA})_2]$ $\{x = 2 \text{ (XI)}, 3.33 \text{ (XII)} \text{ и } 4 \text{ (XIII)}\}$ показано, что в зависимости от температуры и времени синтеза нейтральный однородный комплекс металла с полифункциональным лигандом может кристаллизоваться в виде нескольких соединений, содержащих различные количества координированных молекул воды.

4. Показано, что в зависимости от pH и источника меди(II) дополнительная координация бидентатных молекул Bipy привела к образованию островных смешаннолигандных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII) $\{\text{pH}=8, \text{Cu}(\text{OH})_2\}$, $[\text{Cu}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IX) $\{\text{pH} = 4, \text{CuCl}_2\}$ и $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X) $\{\text{pH} = 10\text{-}11, \text{Cu}(\text{OH})_2\}$. В VIII барбитуратный лиганд является внешнесферным, IX – O-координированным и X – N-координированным. Соединение X – первый пример комплекса с лигандами BA^{2-} , HBA^- , HTBA^- и DETBA^- , связанными с ионами металла только через атом азота.

5. В изоструктурных комплексах $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{M} = \text{Co} \text{ (XIV)}, \text{Ni} \text{ (XV)}\}$ анион DETBA^- связан с $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ водородными связями (BC) $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{O}-\text{H} \cdots \text{S}$. В соединении $[\text{Co}_2(\text{BuOH}-\text{O})_4(\mu_2\text{-DETBA}-\text{O, O}')_2(\text{DETBA}-\text{O})_2]$, полученном кристаллизацией из *n*-бутанола, $\text{Co}(\text{II})$ имеет тригонально-бипирамидальное окружение.

6. Описаны упаковка, конформационные состояния органических лигандов, топологии решеток и сеток водородных связей в кристаллах. В отличие от DETBA^- , ионы HBA^- и HTBA^- в комплексах связаны BC $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ в бесконечные цепи и чаще

участвуют в π - π -взаимодействии. В атомной группе O=C–C(H)–C=O лигандов НВА⁻, ДЕТВА⁻ и НТВА⁻, а также ВА²⁻ в [Cu(Vipy)₂(ВА)]·7H₂O (**X**) имеет место однотипная делокализация электронной плотности.

7. Термическое разложение комплексов в потоке воздуха включает стадии дегидратации, окислительного разложения органических лигандов и образования оксидов или карбонатов. Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов и барбитуровых кислот в области валентных колебаний ν (C–O) и ν (C–S) подтверждает результаты РСА по способам координации лигандов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. López-Muñoz F., Ucha-Udabe R., Alamo C. The history of barbiturates a century after their clinical introduction // *Neuropsychiatric Disease and Treatment*. – **2005**. – V. 1, N. 4. – P. 329-343.
2. Mahmudov K.T., Kopylovich, M.N., Maharramov, A.M., Kurbanova M.M., Gurbanov A.V., Pombeiro A.J. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – **2014**. – V. 265. – P. 1-37.
3. Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Kourkoumelis N., Light M.E., Hursthouse, M., Metsios A.K., Karkabounas S. Crystal Structure and Antitumor Activity of the Novel Zwitterionic Complex of tri-*n*-Butyltin(IV) with 2-Thiobarbituric Acid // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – **2008**. – V. 2008. – P. 1-5
4. Ivanova B.B., Spitteller M. Possible application of the organic barbiturates as NLO materials // *Crystal Growth & Design*. – **2010**. – V. 10, N. 6. – P. 2470-2474.
5. Gifford L.A., Hayes W.P., King L.A., Miller J.N., Burns D.T., Bridges J.W. Structure-luminescence correlations in the oxybarbiturates // *Analytical Chemistry*. – **1974**. – V. 46, N. 1. – P. 94-99.
6. Karmakar A., Rúbio G.M., Paul A., da Silva M.F., Mahmudov K. T., Guseinov F.I., Carabineiro S.A.C., Pombeiro A.J. Lanthanide metal organic frameworks based on dicarboxyl-functionalized arylhydrazone of barbituric acid: syntheses, structures, luminescence and catalytic cyanosilylation of aldehydes // *Dalton Transactions*. – **2017**. – V. 46, N. 26. – P. 8649-8657.
7. Cambridge Structural Database. Version 5.37. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge. – **2015**.
8. Chu J., Liu Z.Y., Zhao X.J., Yang E.C. The first barbiturate-bridged manganese(II) polymer: Synthesis, crystal structure, and magnetic properties // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – **2010**. – V. 36, N. 12. – P. 901-905.
9. Xiong Y., He C., An T.C., Cha C. H., Zhu X.H., Jiang S. An approach to the structure and spectra of copper barbiturate trihydrate // *Transition Metal Chemistry*. – **2003**. – V. 28, N. 1. – C. 69-73.
10. He H. (Barbiturato- κ O)[hydridotris(5-methyl-3-phenyl-1-pyrazolyl)borato- κ^3 N²,N^{2'},N^{2''}] zinc (II) methanol solvate // *Acta Crystallographica Section E*. – **2007**. – E63, N. 3. – C. m850-m852.

11. Gryl M., Stadnicka K. Rubidium 2,4,6-trioxo-1,3-diazinan-5-ide-1,3-diazinane-2,4,6-trione-water (1/1/1) // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – **2011**. – E67, N. 5. – P. m571-m572.
12. Sinn E., Flynn Jr C.M., Martin R.B. Crystal and molecular structure of bis[ethylenediamine(barbiturato)palladium(II)]-4-water // *Journal of the American Chemical Society*. – **1978**. – V. 100, N. 2. – P. 489-492.
13. Etter M.C. Encoding and decoding hydrogen bond patterns of organic compounds // *Accounts of Chemical Research*. – **1990**. – V. 23. – P. 120-126.
14. Bernstein J., Davis R.E, Shimoni L., Chang N.-L. Patterns in hydrogen bonding: Functionality and graph set analysis in crystals // *Angewandte Chemie International Edition* – **1994**. – V. 34. – P.1555-1573.
15. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига, **2007**. 480с.
16. Jeffrey G.A. An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, **1997**. 303 p.
17. Левина Р.Я., Величко Ф.К. Успехи химии барбитуровых кислот // *Успехи химии*. – **1960**. – Т. 29, №. 8. – С. 929-971.
18. Bojarski J.T., Mokrosz J.L., Bartoń H.J., Paluchowska M.H. Recent progress in barbituric acid chemistry // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. – **1985**. – V. 38. – P. 229-297.
19. Chierotti M.R., Gobetto R., Pellegrino, L., Milone, L., Venturello, P. Mechanically induced phase change in barbituric acid // *Crystal Growth & Design*. – **2008**. – V. 8. – N. 5. – P. 1454-1457.
20. Roux M.V., Temprado M., Notario R., Foces-Foces C., Emel'yanenko V. N., Verevkin S.P. Structure-energy relationship in barbituric acid: a calorimetric, computational, and crystallographic study // *The Journal of Physical Chemistry A*. – **2008**. – V. 112, N. 32. – P. 7455-7465.
21. Ahluwalia V.K., Aggarwal R. Chemistry of thiobarbituric acid // *Proceedings-Indian national science academy. Part A*. – **1996**. – V. 62. – P. 369-414.
22. Roux M.V., Notario R., Segura M., Chickos J. S. Thermophysical study of 2-thiobarbituric acids by differential scanning calorimetry // *Journal of Chemical & Engineering Data* – **2011**. – V. 57, N. 2. – P. 249-255.
23. Zuccarello F., Buem, G., Gandolfo C., Contino, A. Barbituric and thiobarbituric acids: a conformational and spectroscopic study // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – **2003**. – A59, N. 1. – P. 139-151.
24. Mendez E., Cerdá M.F., Gancheff J.S., Torres J., Kremer C., Castiglioni J., Kieninger M., Ventura O.N. Tautomeric forms of 2-thiobarbituric acid as studied in the solid, in polar

- solutions, and on gold nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. – **2007**. – V. 111, N. 8. – P. 3369-3383.
25. Jovanovic M.V., Biehl E.R. Substituent and solvent effects on tautomeric equilibria of barbituric acid derivatives and isoterically related compounds // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – **1987**. – V. 24, N. 1. – P. 191-204
26. Notario R., Roux M.V., Ros F., Emel'yanenko V.N., Zaitsau D.H., Verevkin, S.P. Thermochemistry of 1,3-diethylbarbituric and 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acids: Experimental and computational study // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – **2014**. – V. 77. – P. 151-158.
27. Bolton W. The crystal structure of anhydrous barbituric acid // *Acta Crystallographica*. – **1963**. – V. 16, N. 3. – P. 166-173.
28. Lewis T.C., Tocher D.A., Price S.L. An experimental and theoretical search for polymorphs of barbituric acid: the challenges of even limited conformational flexibility // *Crystal Growth & Design*. – **2004**. – V. 4, N. 5. – P. 979-987.
29. Badri Z., Bouzková K., Foroutan-Nejad C., Marek R. Origin of the thermodynamic stability of the polymorph IV of crystalline barbituric acid: evidence from solid-state NMR and electron density analyses // *Crystal Growth & Design*. – **2014**. – T. 14, №. 6. – C. 2763-2772
30. Többens D.M., Glinneman J., Chierotti M.R., van de Streek J., Sheptyakov D. On the high-temperature phase of barbituric acid // *CrystEngComm*. – **2012**. – V. 14, N. 9. – P. 3046-3055.
31. Zencirci N., Gstrein E., Langes C., Griesser U.J. Temperature- and moisture-dependent phase changes in crystal forms of barbituric acid // *Thermochimica Acta*. – **2009**. – V. 485, N. 1-2. – P. 33-42.
32. Schmidt M.U., Brüning J., Glinnemann J., Hützler M.W., Mörschel P., Ivashevskaya S.N., Braga D., Maini L., Chierotti M.R., Gobetto R. The thermodynamically stable form of solid barbituric acid: the enol tautomer // *Angewandte Chemie International Edition*. – **2011**. – V. 50, N. 34. – P. 7924-7926.
33. Braga D., Cadoni M., Grepioni F., Maini L., Rubini K. Gas–solid reactions between the different polymorphic modifications of barbituric acid and amines // *CrystEngComm*. – **2006**. – V. 8, N. 10. – P. 756-763.
34. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N., Gobetto R., Pellegrino L., Braga D., Grepioni F., Maini L. The Richest Collection of Tautomeric Polymorphs: The Case of 2-Thiobarbituric Acid // *Chemistry: A European Journal*. – **2010**. – V. 16, N. 14. – P. 4347-4358.

35. Головнев Н.Н., Молокеев М. С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства: монография // Красноярск: Сиб. федер. ун-т, **2014**. – 252с.
36. Bideau J. P., Huong P. V., Toure S. Liaison hydrogène et cétoénolisation en série barbiturique à l'état cristallin. I. Structures cristallines par diffraction des rayons X et spectres d'absorption infrarouge des acides diéthyl-1,3-thio-2 barbiturique et diéthyl-1,2-охо-2-barbiturique // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – **1976**. – B32, N. 2. – P. 481-488.
37. Türkel N., Aksoy M.S. Complex formation of Nickel(II) and Copper(II) with barbituric acid // *ISRN Analytical Chemistry*. – 2014. – V. **2014**. – P. 1-5.
38. Bartzatt R., Bartlett M., Handler N. Detection and Quantitative Analysis for 2-Thiobarbituric Acid Utilizing Uv-Visible Spectrophotometer // *American Journal of Pharmacological Sciences*. – **2013**. – V. 1, N. 1. – P. 10-14.
39. Ивин В.А., Слесарев В.И., Сморяго Н.А. Прототропные превращения и кислотно-основные свойства 2-тиобарбитуровой кислоты. // *Журнал органической химии*. – **1974**. – Т. 10, № 9. – С. 1968-1973.
40. Lutoshkin M.A., Petrov A.I., Golovnev N.N. Acid-Base, complexing and spectral properties of thiobarbituric acid and its 1,3-derivatives in aqueous solutions: Spectrophotometric and quantum chemical approach // *Journal of Solution Chemistry*. – **2016**. – V. 45, N. 10. – P. 1453-1467.
41. Сморяго Н.А., Ивин Б.А. Исследование в ряду пиримидинов. XXV. Расчет нормальных колебаний барбитуровой и 2-тиобарбитуровой кислот // *Химия Гетероциклических соединений*. – **1975**. – №. 10. – С. 1402-1410.
42. Garcia H.C., Diniz R., Yoshida M.I., De Oliveira L. F. C. Synthesis, structural studies and vibrational spectroscopy of Fe²⁺ and Zn²⁺ complexes containing 4,4'-bipyridine and barbiturate anion // *Journal of Molecular Structure*. – **2010**. – V. 978, N. 1. – P. 79-85.
43. Garcia H.C., Diniz R., Yoshida M.I., de Oliveira L. F. C. An intriguing hydrogen bond arrangement of polymeric 1D chains of 4,4'-bipyridine coordinated to Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions having barbiturate as counterions in a 3D network // *CrystEngComm*. – **2009**. – V. 11, N. 5. – P. 881-888.
44. Garcia H. C., De Almeida F. B., Diniz R., Yoshida M. I., De Oliveira L. F. C. Supramolecular structures of metal complexes containing barbiturate and 1,2-bis(4-pyridyl)-ethane // *Journal of Coordination Chemistry*. – **2011**. – V. 64, N. 7. – P. 1125-1138.
45. Gryl M. Charge density and optical properties of multicomponent crystals containing active pharmaceutical ingredients or their analogues // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. – **2015**. – B71, N. 4. – P. 392-405.

46. Garcia H. C., Campos M.T., Edwards H.G., de Oliveira L.F.C. Vibrational and structural properties of barbiturate anions in supramolecular compounds // *Vibrational Spectroscopy*. – **2016**. – V. 86. – P. 134-142.
47. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Sterkhova I.V., Lesnikov M.K. Two novel mixed-ligand Ni(II) and Co(II) complexes with 1, 10-phenanthroline: Synthesis, structural characterization, and thermal stability // *Chemical Physics Letters*. – **2018**. – V. 708. – P. 11-16.
48. Chierotti M.R., Gaglioti K., Gobetto R., Braga D., Grepioni F., Maini L. From molecular crystals to salt co-crystals of barbituric acid via the carbonate ion and an improvement of the solid state properties // *CrystEngComm*. – **2013**. – V. 15, N. 37. – P. 7598-7605.
49. Braga D., Grepioni F., Main, L., Prosperi S., Gobetto R., Chierotti, M.R. From unexpected reactions to a new family of ionic co-crystals: the case of barbituric acid with alkali bromides and caesium iodide // *Chemical Communications*. – **2010**. – V. 46, N. 41. – P. 7715-7717.
50. Maini L., Braga D., Grepioni F., Lampronti G.I., Gaglioti K., Gobetto R., Chierotti M.R. From isomorphous to “anisomorphous” ionic co-crystals of barbituric acid upon dehydration and return // *CrystEngComm*. – **2016**. – V. 18, N. 24. – P. 4651-4657.
51. Braga D., Grepioni F., Lampronti G.I., Maini L., Turrina A. Ionic co-crystals of organic molecules with metal halides: A new prospect in the solid formulation of active pharmaceutical ingredients // *Crystal Growth & Design*. – **2011**. – V. 11, N. 12. – P. 5621-5627.
52. Braga D., Grepioni F., Maini L., Lampronti G.I., Capucc D., Cuocci, C. Structure determination of novel ionic co-crystals from powder data: the use of rigid fragments in simulated annealing algorithms // *CrystEngComm*. – **2012**. – V. 14, N. 10. – P. 3521-3527.
53. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Vereshchagin S.N., Sterkhova I.V., Atuchin V.V. The cis–trans isomer transformation, spectroscopic and thermal properties of Li, Na, K 1,3-diethyl-2-thiobarbiturate complexes // *Polyhedron*. – **2015**. – V. 85. – P. 493-498.
54. Molokeyev M.S., Golovnev N.N., Vereshchagin S N., Atuchin V.V. Crystal structure, spectroscopic and thermal properties of the coordination compounds M (1,3-diethyl-2-thiobarbiturate) M= Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ and NH⁴⁺ // *Polyhedron*. – **2015**. – V. 98. – P. 113-119.
55. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Samoilo A.S., Atuchin V.V. Influence of alkyl substituents in 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid on the coordination environment in M(H₂O)₂(1,3-diethyl-2-thiobarbiturate)₂ M= Ca²⁺, Sr²⁺ // *Journal of Coordination Chemistry*. – **2016**. – V. 69, N. 6. – P. 957-965.

56. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лутошкин М.А. Кристаллическая структура катена μ_4 -1,3-диэтил-2-тиобарбитура-О,О,С,С)серебра(І) // Журнал неорганической химии. – **2015**. – Т. 60, №. 5. – С. 572-576.
57. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Головнева И.И. Кристаллическая структура 1,3-диэтил-2-тиобарбитура свинца(ІІ) // Журнал неорганической химии. – **2015**. – Т. 41, №. 5. – С. 266.
58. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Верещагин С.Н. Кристаллическая структура и некоторые свойства катена-{трис(1,3-диэтил-2-тиобарбитура) европия(ІІІ)} // Журнал структурной химии. – **2016**. – Т. 57., №. 1. – С. 171-178.
59. Sheldrick, G.M., SADABS. Version 2.01, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc. – **2004**.
60. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc. – **2004**.
61. Brandenburg K, Berndt M. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT// Postfach 1251, D-53002 Bonn.
62. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User’s Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. – **2008**.
63. Favre-Nicolin V., Černý. R. FOX, ‘free objects for crystallography’: a modular approach to *ab initio* structure determination from powder diffraction // Journal of Applied Crystallography. – **2002**. – V. 35, N. 6. – P. 734-743.
64. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М.К. Структура барбитуратов калия и цезия // Журнал неорганической химии. – **2018**. – Т. 63, №. 10. – P. 1299-1305.
65. Visser J. W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // Journal of Applied Crystallography. – **1969**. – V. 2, N. 3. – P. 89-95.
66. Solovyov L. A., Astachov A. M., Molokeyev M. S., Vasiliev A. D. Powder diffraction crystal structure analysis using derivative difference minimization: example of the potassium salt of 1-(tetrazol-5-yl)-2-nitroguanidine // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – **2005**. – B. 61, N. 4. – P. 435-442.
67. Solovyov L.A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // Journal of Applied Crystallography. – **2004**. – V. 37, N. 3. – P. 743-749.
68. Solovyov L.A., Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Lesnikov M.K. Bis(μ_3 -barbiturato–O,O,O’)-(μ_2 -aqua)-aqua-barium(ІІ): crystal structure, spectroscopic and thermal properties // Journal of Coordination Chemistry. – **2017**. – V. 70, N. 12. – P. 1984-1993.
69. Golovnev N.N., Solovyov L.A., Lesnikov M.K., Vereshchagin S.N., Atuchin, V.V. Hydrated and anhydrous cobalt(ІІ) barbiturates: Crystal structures, spectroscopic and thermal properties // Inorganica Chimica Acta. – **2017**. – V. 467. – P. 39-45.

70. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Crystal Growth & Design*. – **2014**. – V. 14. – P. 3576-3586.
71. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (Netherlands): Univ. of Utrecht. – **2008**.
72. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М.К., Верещагин С.Н. Кристаллическая структура полимерного диаквабарбитурата лития(I) // *Журнал неорганической химии*. – **2017**. – Т. 62, №. 6. – С. 761-765.
73. Cambridge Structural Database. Version 5.39. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge. – **2018**.
74. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // Пер. с англ. – М.: Мир. – 1991. – 536с.
75. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. – М.: Справочные материалы, **2012**. – 54 с.
76. Masoud M.S., Heiba A.M., Ashmawy F.M. Synthesis and characterization of barbituric and thiobarbituric acid complexes // *Transition Metal Chemistry*. – **1983**. – V. 8, N. 2. – P. 124-126.
77. Refat M.S., El-Korashy S.A., Ahmed A.S. A convenient method for the preparation of barbituric and thiobarbituric acid transition metal complexes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – **2008**. – A71, N. 3. – P. 1084-1094.
78. Shaban N.Z., Masoud M.S., Awad D., Mawlawi M.A., Sadek O.M. Effect of Cd, Zn and Hg complexes of barbituric acid and thiouracil on rat brain monoamine oxidase-B (in vitro) // *Chemico-Biological Interactions*. – **2014**. – V. 208. – P. 37-46.
79. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Успехи физических наук*. – **1965**. – Т. 85, №. 2. – С. 365-380.
80. Дидух С. Л., Лосев В. Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов // *Аналитика и контроль*. – **2017**. – Т. 21, №. 1. – С. 49-56.
81. Ливер Э., Гринберг Я. Х., Тульчинский М. Л. Электронная спектроскопия неорганических соединений: В 2-х ч. – М.: Мир, **1987**. – 493 с.
82. Bernalte-García A., García-Barros F. J., Higes-Rolando F. J., Luna-Giles F., Pacheco-Rodríguez M. M., Viñuelas-Zahinos E. Synthesis and Characterization of a New Cobalt(II) Complex with 2-(2-Pyridyl)Imino-N-(2-Thiazolin-2-yl) Thiazolidine (PyTT) // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – **2004**. – V. 2, N. 3-4. – P. 307-316.

83. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V., Lesnikov M.K. Crystal structures of $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bipyridine-N,N}')_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2](\text{barbiturate})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipyridine-N,N}')(\text{H}_2\text{O})(\text{barbiturate-O})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganic Chemistry Communications*. – **2018**. – V. 97. – P. 88-92.
84. Головнев Н.Н., Лесников, М.К. Бадмаев О.Н. Структура трех барбитурато-дипиридилных комплексов меди (II) // 4-й всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», 27-28 Ноября **2018**, Кемерово. – С. 114.
85. Halcrow M.A. Jahn-Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials // *Chemical Society Reviews*. – **2013**. – V. 42. – P. 1784–1795.
86. Doyle R.P., Julve M., Lloret F., Nieuwenhuyzen M., Kruger P.E. Hydrogen-bond tuning of ferromagnetic interactions: synthesis, structure and magnetic properties of polynuclear copper(II) complexes incorporating p-block oxo-anions // *Dalton Transactions*. – **2006**. – V. 17. – P. 2081–2088.
87. Zheng Y.-Q., Lin J.-L. Crystal structures of $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ with bpy = 2,2-Bipyridine // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – **2003**. – V. 629. – P. 1622–1626.
88. Zhao J.-H., Lin Y.-X., Wu W., Zhang Z., $[\mu\text{-}2,2'\text{-(1,4-Phenylene)diacetato-}\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^4]\text{bis}[\text{aqua}(2,2'\text{-bipyridine-}\kappa^2\text{N,N}')\text{chloridocopper(II)}] \text{ dihydrate}$ // *Acta Crystallographica Section E*. – **2012**. – E68. – P. m1114-m1114.
89. Liu Y., Feng Y.-L., Kuang D.-Z. $\text{Triaqua-}1\kappa\text{O}, 2\kappa^2\text{O-bis}(2,2'\text{-bipyridine})\text{-}1\kappa^2\text{N,N}'; 2\kappa^2\text{N,N}'\text{-chlorido-}1\kappa\text{Cl-}\mu\text{-terephthalato-}1:2\kappa^2\text{O}^1:\text{O}^4\text{-dicopper(II) nitrate monohydrate}$ // *Acta Crystallographica Section E*. – **2012**. – E68. – P. m746-m747.
90. Shivaiah V., Nagaraju M., Das S.K. Formation of a spiral-shaped inorganic–organic hybrid chain, $[\text{Cu(II)}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Al(OH)}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n^{n-}$ = influence of intra- and interchain supramolecular interactions // *Inorganic Chemistry*. – **2003**. – V. 42. – P. 6604-6606.
91. Demadis K.D., Panera A., Anagnostou Z., Varouhas D., Kirillov A., Cisarova I. Disruption of “coordination polymer” diarchitecture in Cu^{2+} bis-phosphonates and carboxyphosphonates by use of 2,2'-bipyridine as auxiliary ligand: structural variability and topological analysis // *Crystal Growth & Design* – **2013**. – V. 13. – P. 4480-4489.
92. Gerasimova T.P., Katsyuba S.A. Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(II), Ni(II) and Co(II) // *Dalton Transactions*. – **2013**. – V. 42. – P. 1787-1797.
93. Порай-Кошиц М. А., Сержкин В. Н. Кристаллоструктурная роль лигандов в диаминных комплексонатах с одним топологическим типом атомов

- комплексообразователей // Журнал неорганической химии. – **1994**. – Т. 39, №. 7. – С. 1109-1132.
94. Serezhkin V. N., Vologzhanina A. V., Serezhkina L. B., Smirnova E. S., Grachova E. V., Ostrova P. V., Antipin M. Y. Crystallochemical formula as a tool for describing metal-ligand complexes a pyridine-2, 6-dicarboxylate example // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – **2009**. – V. 65, N. 1. – P. 45-53.
95. СЕРЕЖКИН В. Н., МЕДВЕДКОВ Я. А., СЕРЕЖКИНА Л. Б., ПУШКИН Д. В. Кристаллохимическая роль малонат-ионов в структурах координационных полимеров // Журнал физической химии. – **2015**. – Т. 89, №. 6. – С. 978-988.e
96. Yilmaz V. T., Soyer E., Büyükgüngör O. One-dimensional silver (I) 5, 5-diethylbarbiturato coordination polymers with N-piperidineethanol and 1, 3-bis (4-piperidyl) propane: Syntheses, crystal structures, spectroscopic and thermal properties // Polyhedron. – **2010**. – V. 29, N. 2. – P. 920-924.
97. Yilmaz F., Yilmaz V. T., Bicer E., Büyükgüngör O. Zinc barbiturate complexes with bidentate N-donor ligands: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies // Zeitschrift für Naturforschung B. – **2006**. – V. 61, N. 3. – P. 275-280.
98. Haque N., Roedel J. N., Lorenz I. P. Synthesis, Crystal Structure and Spectroscopic Characterisation of Mono- and Dinuclear 5, 5-Diethylbarbiturato Complexes of Chromium (0) and Rhenium (I) // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – **2009**. – V. 635, N. 3. – P. 496-502.
99. Soyer E., Yilmaz F., Yilmaz V. T., Buyukgungor O., Harrison W. T. Synthesis, Characterization, Crystal Structures and Thermal and Fluorescence Studies of Dinuclear and Polymeric Silver(I) Complexes of 5,5-Diethylbarbiturate with 2, 5-Dimethylpyrazine and Piperazine Involving Ag–Ag Interactions // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – **2010**. – V. 20, N. 2. – P. 320-325.
100. Yilmaz F., Yilmaz V. T., Kazak C. Bis-(5,5'-diethylbarbiturato) Copper(II) and Cadmium(II) Complexes with Ethylenediamine. Synthesis, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Characterization of cis-[Cu(barb)₂(en)] and {[Cd(barb)₂(μ-en)]·2H₂O}_n // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – **2005**. – V. 631, N. 8. – P. 1536-1540.
101. Yilmaz V. T., Aksoy M. S., Sahin O. Different coordination modes of 5,5-diethylbarbiturate in the copper(II) complexes with some aliphatic amines: Synthesis, spectroscopic, thermal and structural studies // Inorganica Chimica Acta. – **2009**. – V. 362, N. 10. – P. 3703-3708.

102. Yilmaz V. T., Yilmaz F., Guney E., Buyukgungor O. Syntheses, crystal structures, fluorescent, and thermal properties of nickel(II) 5,5-diethylbarbiturate complexes with (2-aminomethyl),(2-aminoethyl), and (2-hydroxyethyl) pyridines // *Journal of Coordination Chemistry*. – **2011**. – V. 64, N. 1. – P. 159-169.
103. Liu Z. D., Zhu H. L. Catena-Poly[[μ -ethylenediamine- κ^2 N:N'-bis [(ethylenediamine- κ^2 N,N')silver(I)]bis[silver(I)- μ -barbiturato- κ^2 N:N']]dihydrate] // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – **2004**. – E60, N. 12. – P. m1883-m1885.
104. Müller I. M., Spillmann S., Franck H., & Pietschnig R. Rational design of the first closed coordination capsule with octahedral outer shape // *Chemistry – A European Journal*. – **2004**. – V. 10, N. 9. – P. 2207-2213.
105. Zulkefeli M., Hisamatsu Y., Suzuki A., Miyazawa Y., Shiro M., Aoki S. Supramolecular Phosphatases Formed by the Self-Assembly of the Bis (Zn²⁺-Cyclen) Complex, Copper(II), and Barbitol Derivatives in Water // *Chemistry – An Asian Journal*. – **2014**. – V. 9, N. 10. – P. 2831-2841.
106. Yilmaz V. T., Yilmaz F., Karakaya H., Büyükgüngör O., Harrison W. T. Silver(I)-barbitol based frameworks: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies // *Polyhedron*. – **2006**. – V. 25, N. 15. – P. 2829-2840.
107. Golovnev, N. N., Molokeyev, M. S., Sterkhova, I. V., Lesnikov, M. K., & Atuchin, V. V. Coordination effects in hydrated manganese(II) 1,3-diethyl-2-thiobarbiturates and their thermal stability // *Polyhedron*. – **2017**. – V. 134. – P. 120-125.
108. Bu X. H., Tong M. L., Xie Y. B., Li J. R., Chang H. C., Kitagawa S., Ribas J. Synthesis, structures, and magnetic properties of the copper(II), cobalt(II), and manganese(II) complexes with 9-acridinecarboxylate and 4-quinolinecarboxylate ligands // *Inorganic Chemistry*. – **2005**. – V. 44, N. 26. – P. 9837-9846.
109. MasPOCH, D., Gómez-Segura, J., Domingo, N., Ruiz-Molina, D., Wurst, K., Rovira, C., Tejada J., Veciana J. An unusually stable trinuclear manganese(II) complex bearing bulk carboxylic radical ligands // *Inorganic Chemistry*. – **2005**. – V. 44, N. 20. – P. 6936-6938.
110. Golovnev N. N., Molokeyev M. S., Lesnikov M. K., Atuchin V. V. First outer-sphere 1,3-diethyl-2-thiobarbituric compounds [M(H₂O)₆](1,3-diethyl-2-thiobarbiturate)₂·2H₂O (M= Co²⁺, Ni²⁺): Crystal structure, spectroscopic and thermal properties // *Chemical Physics Letters*. – **2016**. – V. 653. – P. 54-59.
111. Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V., Sidorenko M.Y., Dmitrushkov M.S. Crystal structure and properties of the precursor [Ni(H₂O)₆](HTBA)₂·2H₂O and the complexes M(HTBA)₂(H₂O)₂ (M = Ni, Co, Fe) // *Polyhedron*. – **2014**. – V. 70. – P. 71-76.

112. Shulman S.G. Molecular luminescence spectroscopy. Methods and Applications: Part 3 Chemical analysis // John Wiley and Sons, Inc. – **2003**. – V.77. – P. 467.
113. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Смоленцев А.И., Лесников М. К. Структура тетраакис ((1,3-диэтил-2-тиобарбитурато)-(бутанол-1))-дикообальта(II) // Координационная химия. – **2017**. – Т. 43, №. 2. – С. 81-84.
114. Chen Q., Lin J.B., Xue W., Zeng M.H., Chen X.M. A porous coordination polymer assembled from 8-connected $\{Co^{II}_3(OH)\}$ clusters and isonicotinate: multiple active metal sites, apical ligand substitution, H_2 adsorption, and magnetism // Inorganic Chemistry. – **2011**. – V. 50, N. 6. – P. 2321-2328.
115. Clarke H.D., Arora K.K., Bass H., Kavuru P., Ong T.T., Pujari T., Wojtas L., Zaworotko M.J. Structure-stability relationships in cocrystal hydrates: does the promiscuity of water make crystalline hydrates the Nemesis of crystal engineering? // Crystal Growth & Design. – **2010**. – V. 10. – P. 2152-2167.
116. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Пер. с англ. – М.: Мир, **1987**. – 696 с.
117. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела – М.: Научный мир, **2009**. – 328 с.
118. Golovnev N. N., Molokeev M. S., Sterkhova I. V., Atuchin V. V., Sidorenko M. Y. Hydrates $[Na_2(H_2O)_x](2\text{-thiobarbiturate})_2$ ($x= 3, 4, 5$): crystal structure, spectroscopic and thermal properties // Journal of Coordination Chemistry. – **2016**. – V. 69, N. 21. – P. 3219-3230.
119. Golovnev N., Molokeev M. Bridging behaviour of the 2-thiobarbiturate anion in its complexes with LiI and NaI // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – **2013**. – C69, N. 7. – P. 704-708.
120. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. Calcium and strontium thiobarbiturates with discrete and polymeric structures // Journal of Coordination Chemistry. – **2013**. – V. 66, N. 23. – P. 4119-4130.
121. Golovnev N.N., Molokeev M.S. Crystal structures of two barium 2-thiobarbiturate complexes // Journal of Structural Chemistry. – **2014**. – V. 55, N. 5. – P. 871-878.
122. Threlfall T.L. Analysis of Organic Polymorphs A Review // Analyst. – **1995**. – V. 120. – P. 2435-2460.
123. Senthil Raja, D., Luo, J. H., Wu, C. Y., Cheng, Y. J., Yeh, C. T., Chen, Y. T., Lo S.-H., Lai Y.-L., Lin C.-H. Solvothermal synthesis, structural diversity, and properties of alkali metal-organic frameworks based on V-shaped ligand // Crystal Growth & Design. – **2013**. – V. 13, N. 8. – P. 3785-3793.

124. Korpi H., Sippola V., Filpponen I., Sipilä J., Krause O., Leskelä M., Repo T. Copper-2,2'-bipyridines: catalytic performance and structures in aqueous alkaline solutions // Applied Catalysis A: General. – **2006**. – V. 302, N. 2. – P. 250-256.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто формула	$C_4H_7LiN_2O_5$
M_r	170.06
Пр.гр., Z	$P2_1/c$, 4
a , Å	6.4306(7)
b , Å	16.720(1)
c , Å	7.1732(8)
β , град	108.253(4)
V , Å ³	732.5(1)
ρ (выч.), г/см ³	1.542
μ , мм ⁻¹	0.139
Всего отражений	6236
$2\theta_{\max}$, град	55.13
Независимых отражений, N_1	6236
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$, N_2	5492
Диапазон индексов h, k, l	$-8 \leq h \leq 5, -21 \leq k \leq 19, -8 \leq l \leq 9$
Весовая схема по F^2	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0496P)^2 + 0.1448P]$, $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	121
R (по N_1 рефлексам)	0.0417
R (по N_2 рефлексам)	0.0363
$wR(F^2)$ (по N_1 рефлексам)	0.0974
$wR(F^2)$ (по N_2 рефлексам)	0.0935
GOOF	1.027
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0.001
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e/Å ³	0.290–0.309

Основные параметры обработки и уточнения структур II-IV

Соединение	II	III	IV
Брутто формула	$C_4H_3CsN_2O_3$	$C_4H_3KN_2O_3$	$C_8H_{10}BaN_4O_8$
Пр.гр., Z	$P2_1/n$, 4	$C2/m$, 4	$P-1$, 2
Цвет	белый	белый	белый
M_r	166.18	259.98	427.52
a , Å	14.1603(4)	14.652(1)	7.5017(3)
b , Å	3.68977(9)	11.7275(7)	9.5304(12)
c , Å	10.9508(3)	3.8098(3)	9.8090(6)
α , °	90	90	65.533(5)
β , °	82.226(1)	79.140(6)	74.971(4)
γ , °	90	90	83.420(5)
V , Å ³	566.90(3)	642.90(8)	616.46(9)
2θ -интервал, °	5–140	5–140	9–100
Число рефлексов	1083	651	1277
Число уточняемых параметров	94	87	80
R_{wp} , %	3.29	4.16	2.96
R_{exp} , %	1.93	2.22	2.59
χ^2	1.71	1.87	1.14
R_B , %	1.00	1.99	2.22

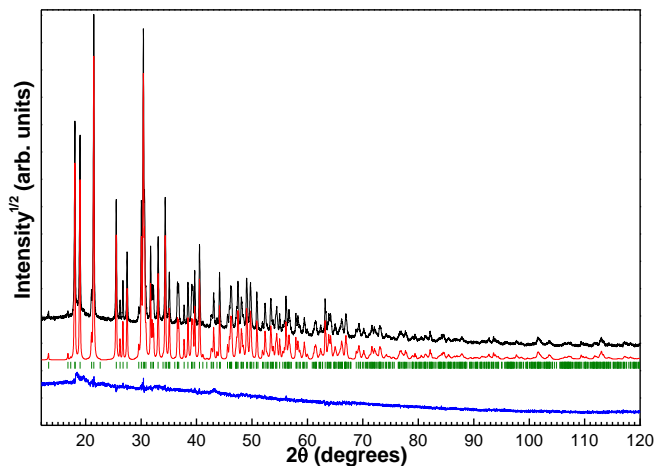


Рис. П3. Разностная рентгенограмма соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ после уточнения структуры методом DDM

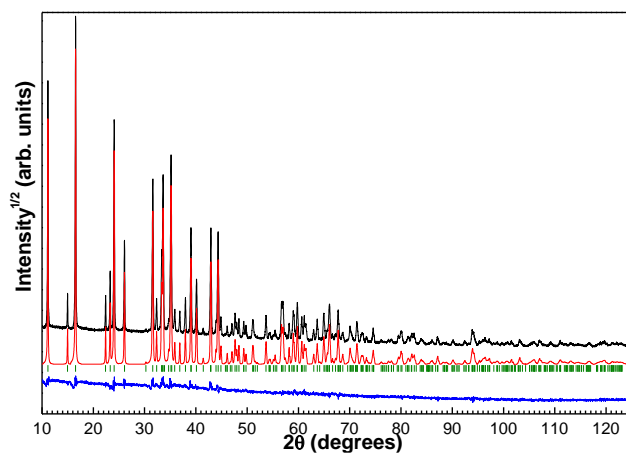


Рис. П4. Разностная рентгенограмма соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]_n$ после уточнения структуры методом DDM

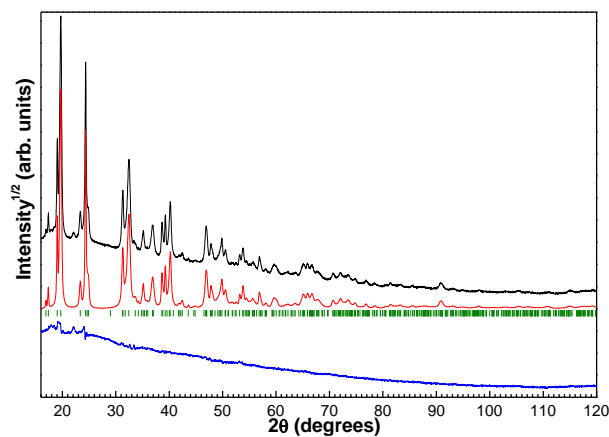


Рис. П5. Разностная рентгенограмма соединения $[\text{Co}(\text{HBA})_2]_n$ после уточнения структуры методом DDM

Параметры эксперимента и основные результаты уточнения структур V-VII

	V	VI	VII
Брутто формула	$C_8H_{14}CoN_4O_{10}$	$C_8H_{10}CoN_4O_8$	$C_8H_6CoN_4O_6$
M_r	385.15	349.12	313.09
Кр. система, пр. гр., Z	Моноклинная $C2/c$, 4	Орторомбическая $Ibam$, 4	Орторомбическая $Pbca$, 4
Температура (К)	295	295	295
a (Å)	6.8583(2)	13.6869(6)	12.1773(6)
b (Å)	12.2785(3)	12.4032(5)	11.8654(7)
c (Å)	15.5690(3)	6.5590(3)	6.6457(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	94.826(1)	90	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1306.41(5)	1113.45(8)	960.23(9)
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1.959	2.083	2.167
Тип излучения	Co $K\alpha$	Co $K\alpha$	Co $K\alpha$
2θ -интервал (°)	$2\theta_{\min} = 12$ $2\theta_{\max} = 120$ $2\theta_{\text{step}} = 0.013$	$2\theta_{\min} = 10$ $2\theta_{\max} = 125$ $2\theta_{\text{step}} = 0.013$	$2\theta_{\min} = 16$ $2\theta_{\max} = 120$ $2\theta_{\text{step}} = 0.026$
R - факторы и достоверность	$R_{\text{DDM}} = 0.050$, $R_{\text{exp}} = 0.025$, $R_{\text{Bragg}} = 0.022$, $R(F) = 0.025$, $\theta^2 = 1.4$	$R_{\text{DDM}} = 0.052$, $R_{\text{exp}} = 0.016$, $R_{\text{Bragg}} = 0.030$, $R(F) = 0.040$, $\theta^2 = 1.8$	$R_{\text{DDM}} = 0.069$, $R_{\text{exp}} = 0.027$, $R_{\text{Bragg}} = 0.022$, $R(F) = 0.032$, $\theta^2 = 1.6$
Число параметров уточнений	75	44	57
Число уточнений атомов Н	0	0	0

Длины связей (Å) и валентные углы (°) в V-VII

	H ₂ BA	V	VI	VII
Co–O	–	2.072(4)–2.112(3)	2.063(2), 2.122(1)	2.034(8)–2.107(6)
O1–C2	1.214	1.250(6)	1.238(4)	1.259(13)
O2–C4	1.219	1.266(8)	1.280(4)	1.294(12)
O3–C6	1.214	1.298(8)	1.289(4)	1.280(11)
C4–C5	1.492	1.375(8)	1.389(5)	1.371(12)
C5–C6	1.497	1.363(9)	1.367(5)	1.381(12)
C2–N1	1.372	1.379(8)	1.356(5)	1.354(13)
C2–N3	1.368	1.355(8)	1.384(5)	1.355(13)
O2–C4–N1	122.6	121.4(2)	120.7(2)	121.3(1)
C5–C6–C4	116.38	121.0(5)	118.6(3)	120.6(8)

Основные параметры водородных связей в V-VII

<i>D</i> –H⋯ <i>A</i>	<i>D</i> –H (Å)	H⋯ <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ⋯ <i>A</i> (Å)	<i>D</i> –H⋯ <i>A</i> (°)
[Co(H₂O)₄(HBA)₂] (V)				
N1–H1⋯O3 ⁱ	0.90	1.92	2.822(5)	177
N3–H3⋯O1 ⁱⁱ	0.90	2.23	3.121(6)	171
O4–H4⋯O2 ⁱⁱⁱ	0.86	1.87	2.734(5)	178
O4–H5⋯O3 ^{iv}	0.86	2.11	2.972(5)	173
O5–H6⋯O3 ^v	0.86	1.91	2.770(4)	178
O5–H7⋯O2 ^{vi}	0.86	1.93	2.784(4)	172
[Co(H₂O)₂(HBA)₂]_n (VI)				
N1–H1⋯O3 ^{vii}	0.90	1.98	2.850(3)	162
N3–H3⋯O2 ^{viii}	0.90	1.95	2.850(3)	179
O4–H4⋯O3 ^{ix}	0.86	1.98	2.805(2)	162
[Co(HBA)₂]_n (VII)				
N1–H1⋯O3 ^x	0.90	1.88	2.732(8)	156
N3–H3⋯O1 ^{xi}	0.90	2.48	3.083(9)	124
N3–H3⋯O1 ^{xii}	0.90	2.44	3.043(9)	124

Коды симметрии: (i) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x, -y+1, z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x, -y+1, -z+1$; (vi) $-x, y, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, y-1/2, -z$; (viii) $-x+1, -y, z$; (ix) $-x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (x) $-x+1/2, y-1/2, z$; (xi) $x+1/2, -y+1/2, -z$; (xii) $x+1/2, y, -z+1/2$.

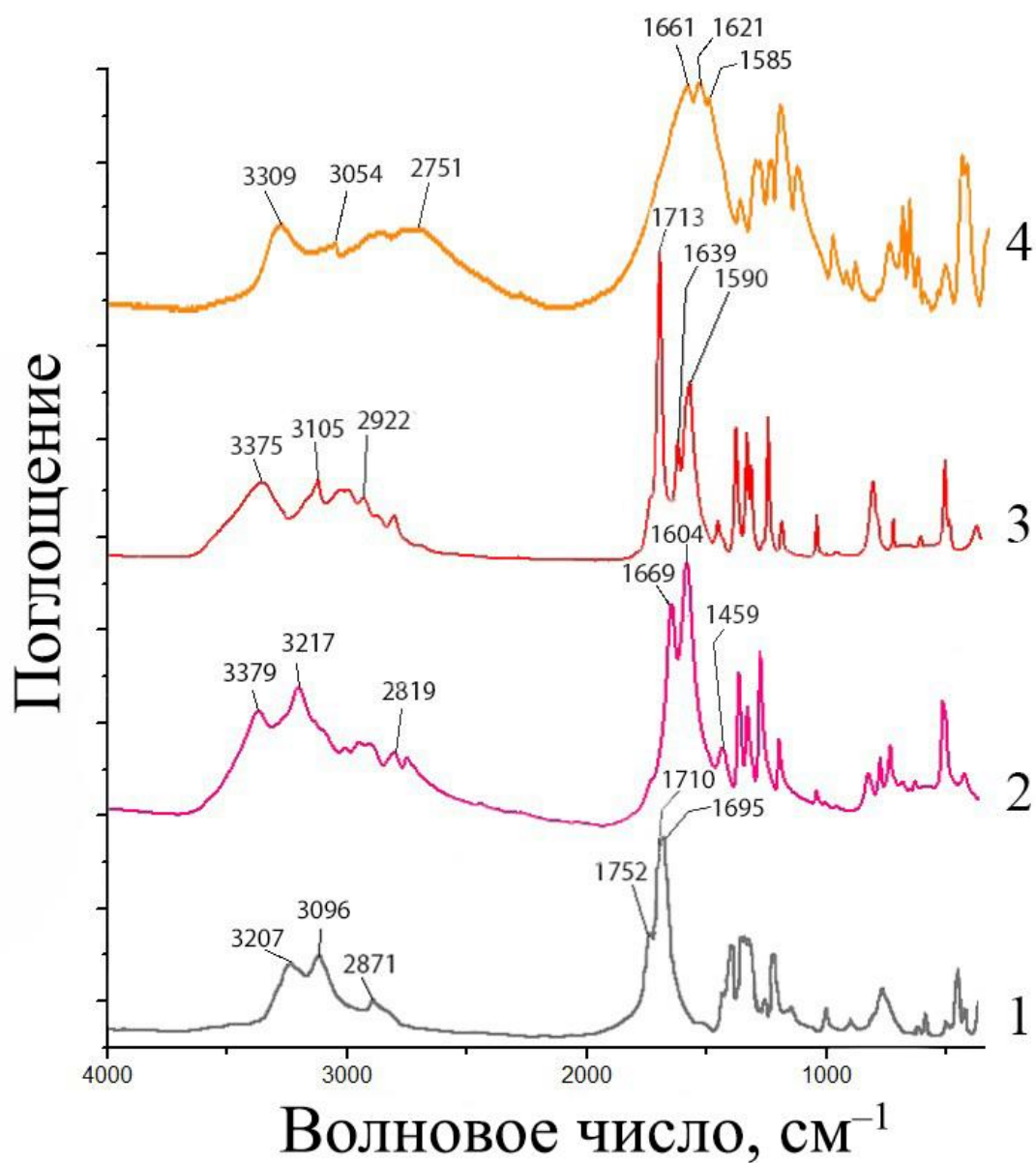


Рис. П9. ИК-спектры H_2BA (1), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ (2), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-HBA})_2]_n$ (3), $[\text{Co}(\mu_3\text{-HBA})_2]_n$ (4)

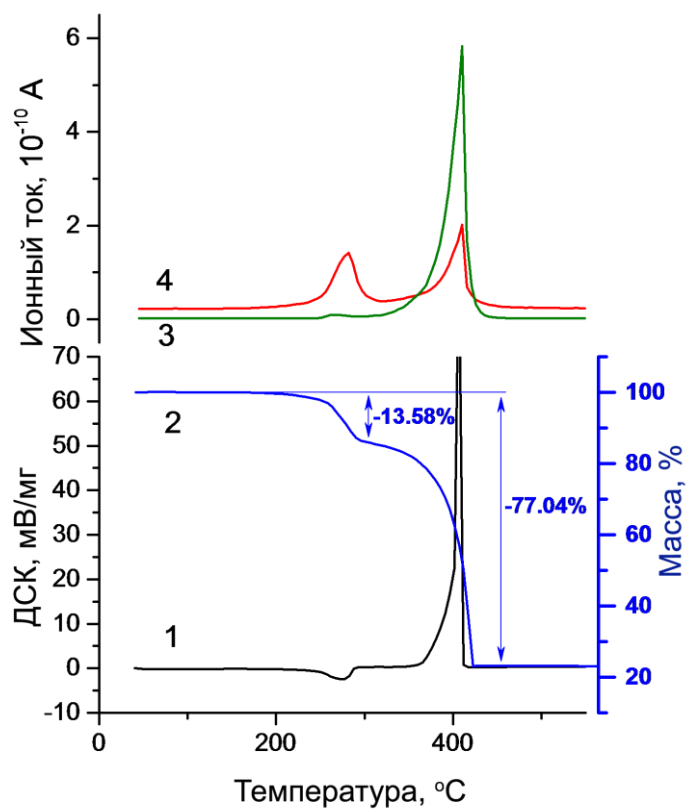


Рис. П10. Термическое разложение VI в воздушной среде. Кривые ДСК (1), ТГ (2), интенсивность ионного тока $m/z = 44$ (CO_2 , кривая 3) и $m/z = 18$ (H_2O , 4)

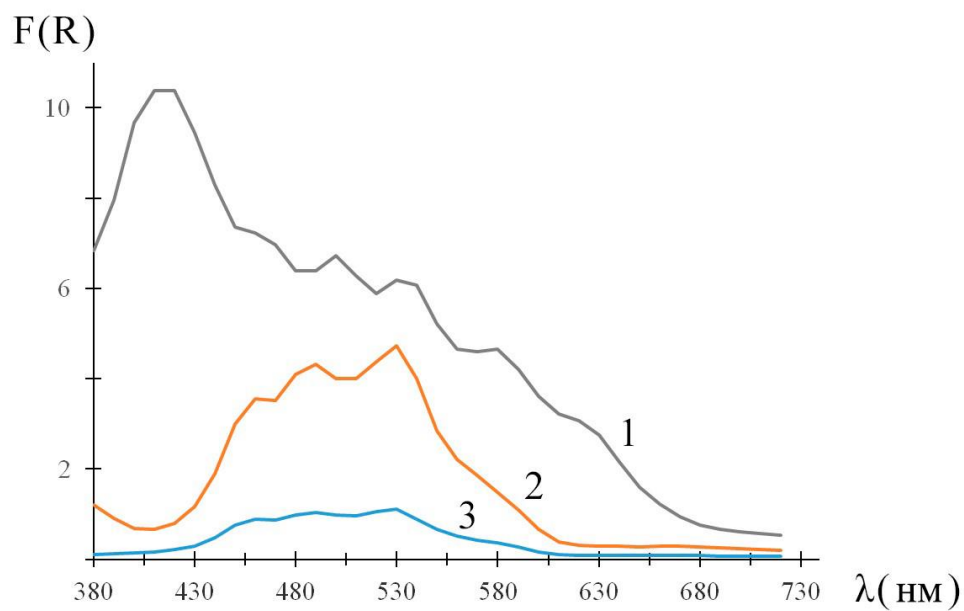


Рис. П11. Спектры диффузного отражения V (1), VI (2), VII (3)

Параметры кристаллической структуры и основные результаты уточнения VIII-X

Монокристалл	(VIII)	(IX)	(X)
Брутто формула	$C_{28}H_{32}Cu_2N_8O_{12}$	$C_{14}H_{17}ClCuN_4O_6$	$C_{24}H_{32}CuN_6O_{10}$
Размеры (мм)	0.20×0.13×0.03	0.50×0.24×0.23	0.40×0.35×0.25
Цвет	Синий	Зеленый	Темно-зеленый
M_r	799.7	436.30	628.09
Температура, К	100	100	100
Пр. гр., Z	$P-1, 2$	$C2/c, 8$	$Fdd2, 16$
a (Å)	10.2829(9)	13.5370(4)	26.118(3)
b (Å)	10.845(1)	14.7055(4)	27.685(3)
c (Å)	14.977(1)	17.2223(5)	15.683(2)
α (°)	104.661(3)	90	90
β (°)	96.537(3)	94.966(1)	90
γ (°)	93.041(3)	90	90
V (Å ³)	1599.5(2)	3415.6(2)	11370(2)
$\rho_{расч}$ (g/cm ³)	1.660	1.697	1.468
Тип излучения	Co $K\alpha$	Co $K\alpha$	Co $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.407	1.476	0.833
Измерено отражений	69992	48742	36971
Независимых отражений	9360	5004	8323
Отражения с $F > 4\sigma(F)$	5709	4548	6341
$2\theta_{max}$ (°)	60.10	60.13	60.15
Диапазон индексов h, k, l	$-14 \leq h \leq 14;$ $-15 \leq k \leq 15;$ $-21 \leq l \leq 21$	$-19 \leq h \leq 19;$ $-20 \leq k \leq 20;$ $-20 \leq l \leq 24$	$-35 \leq h \leq 36;$ $-36 \leq k \leq 38;$ $-21 \leq l \leq 22$
R_{int}	0.1191	0.0343	0.0587
Весовая схема по F^2	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0281P)^2+1.9182P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.027P)^2+6.62P]$	$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.043P)^2+8.7531P]$
Число уточняемых параметров	481	253	413
$R1 [F_o > 4\sigma(F_o)]$	0.0506	0.0291	0.04(1)
$wR2$	0.0801	0.0691	0.0408
$Goof$	1.009	1.096	0.0858
$\Delta\rho_{max}$ (e/Å ³)	0.490	0.579	1.020
$\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	-0.722	-0.488	0.304
$(\Delta/\sigma)_{max}$	0.001	0.001	-0.391

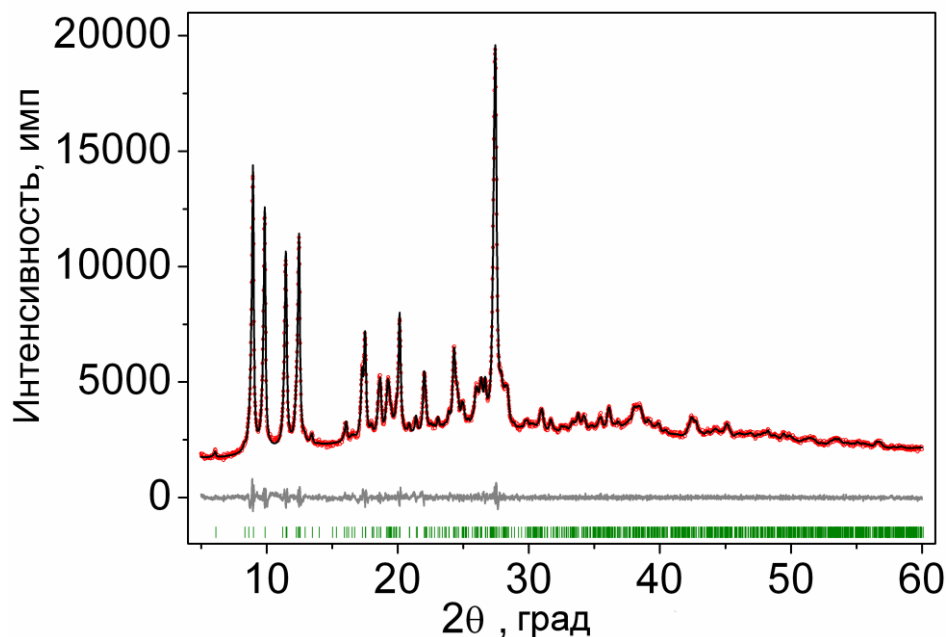


Рис. П13. Разностная рентгенограмма $[\text{Cu}_2(\text{Виру})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII)

Т а б л и ц а П14

Основные геометрические параметры (d , Å; углы, град) в VIII-X

(VIII)		(IX)		(X)	
1	2	3	4	5	6
Полиэдр Cu					
Cu1...Cu2	2.8643(5)	Cu...Cu	–	Cu...Cu	–
Cu1–O2w	1.928(2)	Cu–O3B	1.9517(11)	Cu–N1C	1.990(3)
Cu1–O1w	1.938(2)	Cu–N2A	2.0077(13)	Cu–N1B	1.996(3)
Cu1–N2A	2.008(2)	Cu–N1A	2.0270(13)	Cu–N1A	2.015(3)
Cu1–N1A	2.010(2)	Cu–O1w	2.2223(11)	Cu–N2B	2.111(3)
Cu1–O3w	2.356(2)	Cu–Cl	2.2765(5)	Cu–N2A	2.139(3)
Cu2–O2w	1.927(2)			C4C–C5C	1.380(6)
Cu2–O1w	1.944(2)			C5C–C6C	1.390(5)
Cu2–N1B	2.002(2)			O1C–C2C	1.252(4)
Cu2–N2B	2.006(2)			O2C–C4C	1.258(5)
O2w–Cu1–O1w	84.53(8)	O3B–Cu–N1A	91.84(5)	O3C–C6C	1.263(5)
O1w–Cu1–N2A	97.84(9)	N2A–Cu–N1A	80.67(5)	N1C–Cu–N1A	93.22(14)
O2w–Cu1–N1A	96.58(8)	O3B–Cu–O1w	89.48(4)	N1B–Cu–N1A	170.09(11)
N2A–Cu1–N1A	80.73(9)	N2A–Cu–O1w	90.50(5)	N1C–Cu–N2B	131.01(11)
O2w–Cu1–O3w	96.26(8)	N1A–Cu–O1w	95.33(5)	N1B–Cu–N2B	79.84(13)
O1w–Cu1–O3w	89.33(8)	O3B–Cu–Cl	93.41(4)	N1A–Cu–N2B	95.48(13)
N2A–Cu1–O3w	91.94(8)	N2A–Cu–Cl	93.98(4)	N1C–Cu–N2A	126.15(11)
N1A–Cu1–O3w	92.86(8)	O1w–Cu–Cl	100.73(3)	N1B–Cu–N2A	93.64(13)
O2w–Cu2–O1w	84.38(8)			N1A–Cu–N2A	78.80(14)
O1w–Cu2–N1B	97.11(9)			N2B–Cu–N2A	102.84(10)

1	2	3	4	5	6
O2w—Cu2—N2B	96.62(8)			N1C—Cu—N1B	96.43(14)
N1B—Cu2—N2B	80.86(9)				
Bipy					
N1A—C12A	1.335 (3)	N1A—C12A	1.340 (2)	N1A—C12A	1.334 (5)
N1A—C8A	1.348 (3)	N1A—C8A	1.351 (2)	N1A—C8A	1.343 (5)
N2A—C3A	1.330 (4)	N2A—C3A	1.341 (2)	N2A—C7A	1.340 (5)
N2A—C7A	1.355 (3)	N2A—C7A	1.349 (2)	N2A—C3A	1.347 (5)
N1B—C12B	1.333 (4)			N1B—C8B	1.340 (5)
N1B—C8B	1.355 (3)			N1B—C12B	1.343 (5)
N2B—C3B	1.339 (3)			N2B—C3B	1.326 (5)
N2B—C7B	1.352 (3)			N2B—C7B	1.351 (5)
HBA ⁻					
O1C—C2C	1.239 (3)	O1B—C2B	1.239 (2)	O1C—C2C	1.252 (4)
O2C—C4C	1.270 (3)	O2B—C4B	1.257 (2)	O2C—C4C	1.258 (5)
O3C—C6C	1.261 (3)	O3B—C6B	1.283 (2)	O3C—C6C	1.263 (5)
N1C—C2C	1.370 (3)	N1B—C2B	1.362 (2)	N1C—C2C	1.341 (4)
N1C—C6C	1.398 (3)	N1B—C6B	1.386 (2)	N1C—C6C	1.385 (5)
N3C—C2C	1.360 (3)	N3B—C2B	1.356 (2)	N3C—C2C	1.369 (5)
N3C—C4C	1.390 (3)	N3B—C4B	1.394 (2)	N3C—C4C	1.401 (5)
C4C—C5C	1.392 (4)	C4B—C5B	1.409 (2)	C4C—C5C	1.380 (6)
C5C—C6C	1.396 (4)	C5B—C6B	1.383 (2)	C5C—C6C	1.390 (5)
O1D—C2D	1.245 (3)				
O2D—C4D	1.262 (3)				
O3D—C6D	1.248 (3)				
N1D—C2D	1.365 (3)				
N1D—C6D	1.398 (3)				
N3D—C2D	1.352 (3)				
N3D—C4D	1.399 (3)				
C4D—C5D	1.398 (4)				
C5D—C6D	1.402 (4)				
C4C—C5C—C6C	121.3 (2)	C4B—C5B—C6B	119.9 (1)		
O1C—C2C—N3C	122.1 (2)	O1B—C2B—N3B	121.9 (1)		
O1C—C2C—N1C	122.5 (2)	O1B—C2B—N1B	122.3 (1)		
N3C—C2C—N1C	115.4 (2)	N3B—C2B—N1B	115.9 (1)		
C4D—C5D—C6D	122.2 (3)				
O1D—C2D—N3D	122.7 (2)				
O1D—C2D—N1D	121.0 (2)				
N3D—C2D—N1D	116.3 (2)				

Параметры водородных связей в VIII-X

D-H	$d(D-H)$, Å	$d(H\cdots A)$, Å	$\angle D-H\cdots A$, град	$d(D\cdots A)$, Å	A	Преобразование для атома A
[Cu ₂ (Bipy) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂](HBA) ₂ ·2H ₂ O (VIII)						
1	2	3	4	5	6	7
O1w-H1wA	0.79(3)	2.09(3)	177(3)	2.887(3)	O2C	1-x, 1-y, -z
N1C-H1C	0.86	2.00	167	2.848(3)	O1C	-x, 1-y, -z
N1D-H1D	0.86	2.00	165	2.842(3)	O1D	1-x, 2-y, 1-z
O2w-H2wA	0.86(3)	2.07(3)	160(3)	2.889(3)	O3C	-x, 1-y, -z
O3w-H3wA	0.82(3)	1.98(3)	154(3)	2.737(3)	O1D	x, y, z
N3C-H3C	0.86	1.91	176	2.767(3)	O2C	1-x, 1-y, -z
N3D-H3D	0.86	2.04	160	2.863(3)	O2D	-x, 2-y, 1-z
O3w-H3wB	0.81(2)	1.92(2)	177(3)	2.724(3)	O3D	1-x, 2-y, 1-z
O4w-H4wA	0.87(3)	2.02(3)	166(3)	2.864(3)	O2C	1-x, 1-y, -z
O4w-H4wB	0.86(2)	1.86(2)	165(3)	2.698(3)	O6w	x, y, z
O5w-H5wA	0.88(2)	1.93(3)	160(3)	2.765(3)	O3w	x, -1+y, z
O5w-H5wB	0.84(3)	1.94(3)	172(3)	2.774(3)	O2D	-x, 1-y, 1-z
O6w-H6wA	0.86(3)	1.89(3)	171(3)	2.738(3)	O3C	-x, 1-y, -z
O6w-H6wB	0.85(3)	1.90(3)	173(3)	2.742(3)	O5w	x, y, z
C5A-H5A	0.93	2.35	151	3.196(4)	O3D	x, y, -1+z
C9A-H9A	0.93	2.52	173	3.444(4)	O5w	-x, 1-y, -z
C9B-H9B	0.93	2.50	157	3.376(4)	O4w	1-x, 1-y, 1-z
[Cu(Bipy)(H ₂ O)(HBA)Cl]·2H ₂ O (IX)						
N(1B)-H(1B)	0.88	1.89	168	2.759(2)	O(1B)	3/2-x, 1/2-y, -z
N(3B)-H(3B)	0.88	1.93	174	2.803(2)	O(2B)	2-x, -y, -z
O(1w)-H(11w)	0.89(1)	1.89(2)	170(2)	2.762(2)	O(2w)	x, y, z
O(1w)-H(12w)	0.89(2)	1.83(2)	174(2)	2.714(2)	O(3w)	x, y, z
O(2w)-H(21w)	0.88(2)	2.48(3)	122(2)	3.033(2)	O(3B)	1-x, y, 1/2-z
O(2w)-H(22w)	0.88(2)	2.34(2)	178(2)	3.222(2)	Cl	1-x, y, 1/2-z
O(3w)-H(31w)	0.89(3)	1.95(3)	155(3)	2.781(3)	O(2B)	-1/2+x, 1/2+y, z
O(3w)-H(32w)	0.89(3)	2.15(3)	149(2)	2.955(2)	O(1B)	3/2-x, 1/2-y, -z
C(6A)-H(6A)	0.95	2.36	155	3.243(2)	O(1w)	3/2-x, 1/2-y, 1-z
C(5A)-H(5A)	0.95	2.64	157	3.528(2)	Cl	x, -y, 1/2-z
Cu(Bipy) ₂ (HBA)·7H ₂ O (X)						
O1W-H1WA	0.89(3)	1.90(3)	159(4)	2.750(4)	O1C	x, y, z
O1W-H1WB	0.89(3)	1.95(3)	164(4)	2.815(5)	O6W	1-x, 3/2-y, -1/2+z
O2W-H2WA	0.93(4)	2.02(5)	140(3)	2.795(7)	O5W	-1/4+x, 5/4-y, -1/4+z
N3C-H3C	0.88	1.98	177	2.857(6)	O5W	-1/4+x, 5/4-y, -1/4+z
O2W-H2WB	0.91(5)	1.73(5)	172(5)	2.638(5)	O2C	x, y, z
O3W-H3WB	0.88(3)	1.94(3)	168(6)	2.806(5)	O4W	x, y, z

1	2	3	4	5	6	7
O4W–H4WA	0.90(3)	1.80(4)	163(5)	2.672(5)	O2C	x, y, z
O4W–H4WB	0.91(4)	1.91(4)	165(5)	2.798(5)	O1W	1–x, 3/2–y, 1/2+z
O5W–H5WA	0.92(5)	1.98(5)	148(5)	2.801(6)	O4W	x, y, z
O6W–H6WA	0.89(3)	2.06(4)	135(4)	2.757(5)	O7W	x, y, z
O6W–H6WB	0.89(3)	1.94(4)	167(4)	2.814(5)	O2W	1/4+x, 5/4–y, 1/4+z
O7W–H7WA	0.90(4)	1.99(5)	134(4)	2.697(6)	O2W	5/4–x, 1/4+y, 1/4+z
O7W–H7WB	0.90(4)	1.71(4)	171(4)	2.606(4)	O3C	x, y, z

Т а б л и ц а П16

Параметры π - π -взаимодействий в VIII-X

Cg_i-Cg_j	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, (^\circ)$	$\beta, (^\circ)$	$\gamma, (^\circ)$	$Cg_{i-p}, \text{Å}$	Сдвиг, Å
[Cu ₂ (Bipy) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂](HBA) ₂ ·2H ₂ O (VIII)						
$Cg_1 - Cg'_2$	3.9291(19)	3.38(15)	25.9	24.4	3.5784(13)	1.623
$Cg_1 - Cg'_3$	4.1268(18)	9.69(15)	46.0	36.7	3.3085(13)	2.467
$Cg_2 - Cg_3$	3.3984(18)	6.47(15)	8.3	4.6	3.3875(13)	0.272
$Cg_4 - Cg'_5$	3.9403(18)	12.72(15)	35.1	29.3	3.4376(14)	1.926
$Cg_5 - Cg_6$	3.5328(18)	12.90(15)	15.0	8.2	3.4970(12)	0.502
[Cu(Bipy)(H ₂ O)(HBA)Cl]·2H ₂ O (IX)						
$Cg_1 - Cg'_3$	3.6157(9)	17.32(7)	13.2	10.7	3.5525(7)	0.673
$Cg_1 - Cg'_2$	3.7229(9)	7.36(8)	21.3	28.6	3.2679(7)	1.783
$Cg_3 - Cg''_2$	3.5637(9)	10.07(8)	19.8	27.5	3.1603(6)	1.647
[Cu(Bipy) ₂ (BA)·7H ₂ O] (X)						
$Cg_1 - Cg'_4$	3.723(2)	4.89(19)	22.4	21.3	3.4674(17)	1.356
$Cg_3 - Cg'_2$	3.823(2)	6.97(19)	19.3	25.7	3.4460(16)	1.655
$Cg_2 - Cg''_2$	3.730(2)	5.46(19)	9.1	9.1	3.6834(16)	0.588

(VIII): Cg_1 и Cg_2 центры колец Bipy (B), Cg_3 центр кольца HBA⁻ (D). Cg_4 и Cg_6 центры колец Bipy (A), Cg_5 центр кольца HBA⁻ (C). Cg'_2 был получен из Cg_2 преобразованием (1–x, 1–y, 1–z), Cg'_3 был получен из Cg_3 преобразованием (1–x, 2–y, 1–z), Cg'_5 был получен из Cg_5 преобразованием (–x, 1–y, –z).

Cg_{i-p} расстояние между центрами колец Cg_i , участвующих в π - π -взаимодействии

(IX): Cg_1 , Cg_2 центры колец Bipy (A), Cg_3 центры колец HBA⁻ (B). Cg'_2 , Cg''_2 получены из Cg_2 преобразованием (3/2–x, 1/2–y, 1–z) и (x, –y, –1/2+z), соответственно. Cg'_3 был получен из Cg_3 преобразованием (2–x, y, 1/2–z)

(X): Cg_1 и Cg_2 центры колец Bipy (A), Cg_3 и Cg_4 центры колец Bipy (A), Cg_5 центр кольца (B). Cg'_2 получен из Cg_2 преобразованием (1/4+x, 7/4–y, –1/4+z), Cg''_2 получен из Cg_2 преобразованием (1–x, 2–y, z), Cg'_4 получен из Cg_4 преобразованием (–1/4+x, 7/4–y, 1/4+z). Cg_{i-p} расстояние между центрами колец Cg_i , участвующих в π - π -взаимодействии

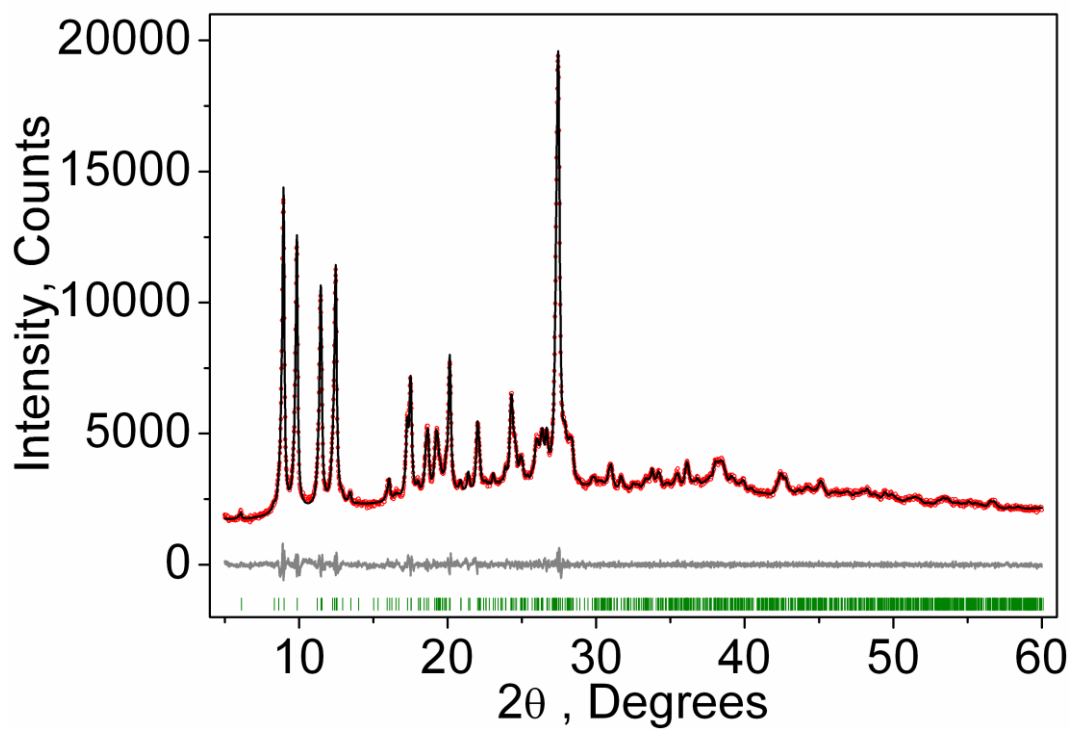


Рис. П17. Разностная рентгенограмма $[\text{Cu}_2(\text{Віру})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII)

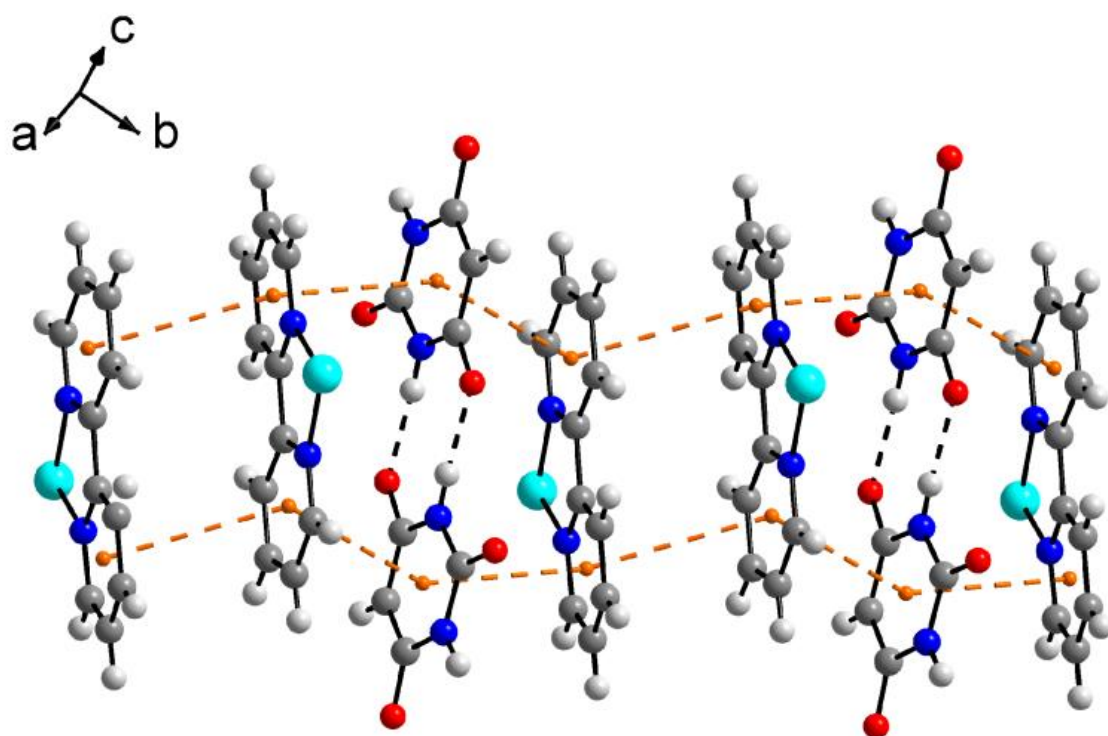


Рис. П18. π - π -взаимодействия в IX

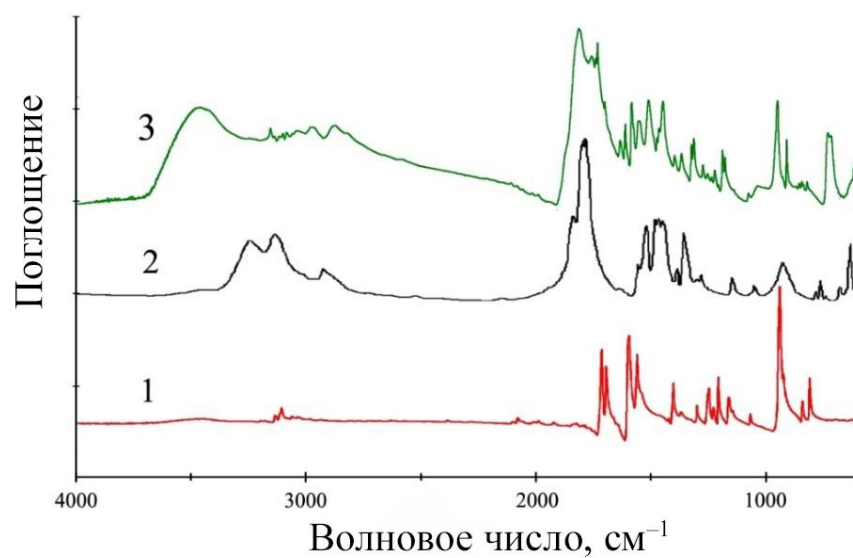


Рис. П19. Совмещенный ИК-спектр Viru (1), H₂BA (2), [Cu(Viru)(H₂O)(HBA)Cl]·2H₂O (3)

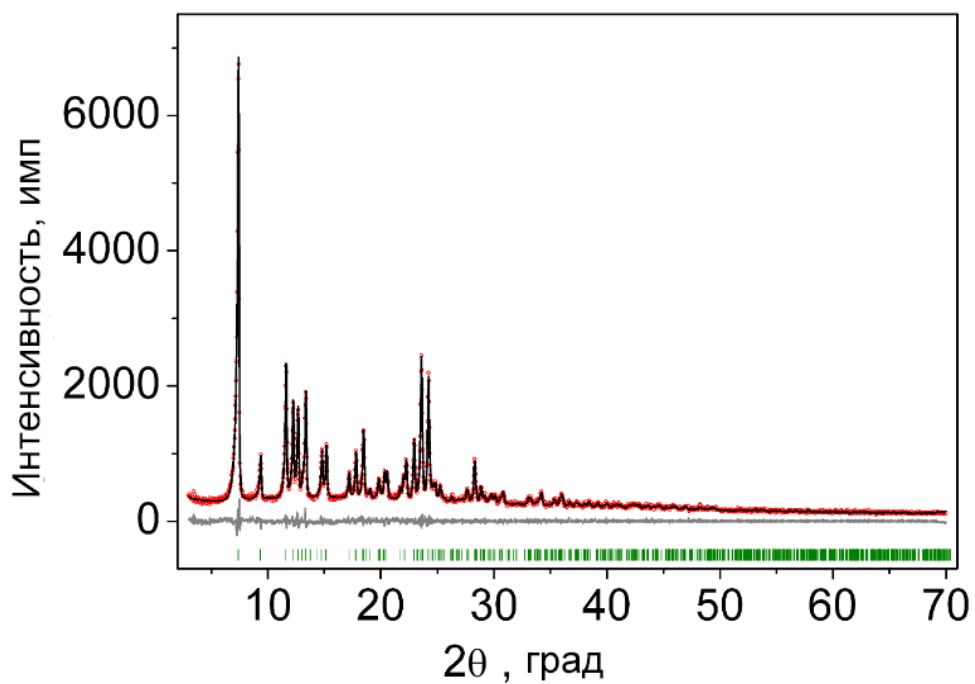


Рис. П20. Разностная рентгенограмма соединения [Cu(Viru)₂(BA-N)]·7H₂O (X)

Длины связей (Å) и валентные углы (град) в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах Mn(II)

Mn(H ₂ O) ₂ (DETBA) ₂ (XI)		Mn ₃ (H ₂ O) ₁₀ (DETBA) ₆ (XII)		Mn(H ₂ O) ₄ (DETBA) ₂ ·H ₂ O (XIII)	
1	2	3	4	5	6
Полиэдр Mn					
Mn–O2 ⁱ	2.1399(9)	Mn1–O1C Mn2–O5W ⁱ	2.1343(15) 2.1447(16)	Mn–O1A	2.1194(13)
Mn–O2 ⁱⁱ	2.1399(9)	Mn1–O1A Mn2–O5W	2.1352(15) 2.1447(16)	Mn–O1B	2.1622(11)
Mn–O1	2.1558(9)	Mn1–O3W Mn2–O1W	2.1940(17) 2.1694(16)	Mn–O4W	2.1656(14)
Mn–O1 ⁱⁱⁱ	2.1559(9)	Mn1–O2B Mn2–O1W ⁱ	2.2062(15) 2.1695(15)	Mn–O3W	2.1909(14)
Mn–O	2.216(1)	Mn1–O4W Mn2–O2C ⁱ	2.2142(16) 2.2026(15)	Mn–O1W	2.1933(15)
Mn–O ⁱⁱⁱ	2.216(1)	Mn1–O2W Mn2–O2C	2.2260(17) 2.2026(15)	Mn–O2W	2.2385(13)
Ион DETBA ⁻					
S–C2	1.7088(12)	S1–C2A S2–C2B S3–C2C	1.695(2) 1.686(2) 1.668(2)	S1–C2A S2–C2B	1.6958(16) 1.6966(16)
O1–C4	1.2561(15)	O1A–C4A O1B–C4B O1C–C4C	1.265(3) 1.260(3) 1.273(3)	O1A–C4A O1B–C4B	1.258(2) 1.2740(19)
O2–C6	1.2577(15)	O2A–C6A O2B–C6B O2C–C6C	1.265(3) 1.286(3) 1.273(3)	O2A–C6A O2B–C6B	1.260(2) 1.2483(19)
N1–C2	1.3608(15)	N1A–C2A N1B–C2B N1C–C2C	1.368(3) 1.369(3) 1.385(3)	N1A–C2A N1B–C2B	1.365(2) 1.361(2)
N1–C6	1.4185(15)	N1A–C6A N1B–C6B N1C–C6C	1.413(3) 1.404(3) 1.401(3)	N1A–C6A N1B–C6B	1.415(2) 1.415(2)
N1–C7	1.4802(15)	N1A–C7A N1B–C7B N1C–C7C	1.484(3) 1.482(3) 1.481(3)	N1A–C7A N1B–C7B	1.483(2) 1.479(2)
N3–C2	1.3623(16)	N3A–C2A N3B–C2B N3C–C2C	1.369(3) 1.373(3) 1.375(3)	N3A–C2A N3B–C2B	1.361(2) 1.367(2)
N3–C4	1.4203(15)	N3A–C4A N3B–C4B N3C–C4C	1.411(3) 1.405(3) 1.404(3)	N3A–C4A N3B–C4B	1.413(2) 1.411(2)

N3-C9	1.4812(15)	N3A-C9A N3B-C9B N3C-C9C	1.484(3) 1.485(3) 1.496(3)	N3A-C9A N3B-C9B	1.484(2) 1.482(2)
C4-C5	1.3915(17)	C4A-C5A C4B-C5B C4C-C5C	1.391(3) 1.401(3) 1.387(3)	C4A-C5A C4B-C5B	1.379(3) 1.372(2)
C5-C6	1.3927(17)	C5A-C6A C5B-C6B C5C-C6C	1.389(3) 1.373(3) 1.389(3)	C5A-C6A C5B-C6B	1.380(2) 1.389(2)
C7-C8	1.5185(18)	C7A-C8A C7B-C8B C7C-C8C	1.516(3) 1.515(3) 1.518(3)	C7A-C8A C7B-C8B	1.510(3) 1.514(3)
C9-C10	1.5177(18)	C9A-C10A C9B-C10B C9C-C10C	1.515(3) 1.507(4) 1.520(3)	C9A-C10A C9B-C10B	1.511(3) 1.505(3)
C2-N1-C6	123.20(10)	C2A-N1A-C6A C2B-N1B-C6B C2C-N1C-C6C	122.83(18) 122.81(18) 123.50(18)	C2A-N1A-C6A C2B-N1B-C6B	123.08(14) 123.31(13)
N1-C2-N3	117.63(11)	N1A-C2A-N3A N1B-C2B-N3B N1C-C2C-N3C	117.50(18) 116.84(19) 116.27(18)	N1A-C2A-N3A N1B-C2B-N3B	117.23(14) 117.41(14)
N3-C2-S	120.68(9)	N3A-C2A-S1 N3B-C2B-S2 N1C-C2C-S3	121.95(16) 122.05(16) 121.77(17)	N3A-C2A-S1 N3B-C2B-S2	121.57(12) 121.57(12)
C2-N3-C4	122.90(10)	C2A-N3A-C4A C2B-N3B-C4B C2C-N3C-C4C	123.28(18) 123.49(17) 123.36(18)	C2A-N3A-C4A C2B-N3B-C4B	123.26(14) 122.72(13)
N1-C2-S	121.67(9)	N1A-C2A-S1 N1B-C2B-S2 N1C-C2C-S3	120.54(15) 121.11(17) 121.77(17)	N1A-C2A-S1 N1B-C2B-S2	121.20(12) 121.00(12)
C4-C5-C6	121.87(11)	C4A-C5A-C6A C4B-C5B-C6B C4C-C5C-C6C	122.0(2) 121.66(19) 121.6(2)	C4A-C5A-C6A C4B-C5B-C6B	122.19(16) 122.43(16)

Параметры водородных связей в соединениях XI-XIII

D-H	$d(D-H)$ (Å)	$d(H\cdots A)$ (Å)	$\angle D-H\cdots A$ (град)	$D\cdots A$ (Å)	A	Преобразования для атома A
[Mn(H₂O)₂(DETBA)₂] (XI)						
O-H1	0.84(2)	2.44 (2)	170 (2)	3.269 (1)	S	$x, 1/2-y, -1/2+z$
O-H2	0.83(2)	2.66 (2)	155 (2)	3.429 (1)	S	$-1/2+x, 1/2-y, 1-z$
[Mn₃(H₂O)₁₀(DETBA)₆] (XII)						
O1W-H11W	0.83(3)	1.99 (3)	159 (3)	2.776 (3)	O1B	$1-x, 1-y, 1-z$
O1W-H12W	0.85(3)	1.88 (3)	161 (3)	2.692 (2)	O2B	$2-x, 1-y, 1-z$
O2W-H21W	0.85 (3)	2.34 (3)	168 (3)	3.174 (2)	S1	$1+x, y, z$
O2W-H22W	0.88 (3)	2.48 (3)	160 (2)	3.313 (2)	S2	$2-x, 1-y, -z$
O3W-H31W	0.86 (3)	2.47 (3)	169 (3)	3.323 (2)	S1	$1-x, -y, -z$
O3W-H32W	0.87 (3)	1.81 (3)	162 (3)	2.646 (3)	O2A	$2-x, -y, -z$
O4W-H41W	0.87 (3)	1.99 (2)	158 (3)	2.818 (2)	O2C	$1+x, y, z$
O4W-H42W	0.86 (3)	1.94 (3)	161 (3)	2.762 (3)	O2C	$2-x, -y, -z$
O5W-H51W	0.85 (3)	1.97 (3)	169 (2)	2.804 (2)	O1C	$2-x, 1-y, 1-z$
O5W-H52W	0.87 (3)	1.84 (2)	166 (3)	2.700 (2)	O1B	x, y, z
[Mn(H₂O)₄(DETBA)₂]·H₂O (XIII)						
O1W-H11W	0.87 (2)	2.38 (2)	173 (2)	3.242 (2)	S2	$3/2-x, 1/2+y, z$
O1W-H12W	0.82 (2)	2.71 (2)	143 (2)	3.404 (2)	S1	$1/2+x, y, 1/2-z$
O2W-H21W	0.83 (2)	1.92 (2)	164 (2)	2.724 (2)	O2A	$1/2-x, -1/2+y, z$
O2W-H22W	0.83 (2)	2.53 (2)	166 (2)	3.341 (1)	S1	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$
O3W-H31W	0.85 (2)	1.88 (2)	160 (2)	2.696 (2)	O2B	$1/2-x, 1/2+y, z$
O3W-H32W	0.84 (2)	1.88 (2)	160 (2)	2.681 (2)	O2A	$1/2-x, -1/2+y, z$
O4W-H41W	0.82 (2)	1.89 (2)	177 (2)	2.712 (2)	O5W	x, y, z
O4W-H42W	0.80 (2)	1.67 (2)	164 (2)	2.750 (2)	O2B	$1/2-x, 1/2+y, z$
O5W-H51W	0.82 (2)	2.10 (2)	169 (2)	2.912 (2)	O1B	$1-x, 1-y, 1-z$
O5W-H52W	0.85 (2)	2.58 (2)	166 (2)	3.417 (2)	S2	$3/2-x, 1/2+y, z$

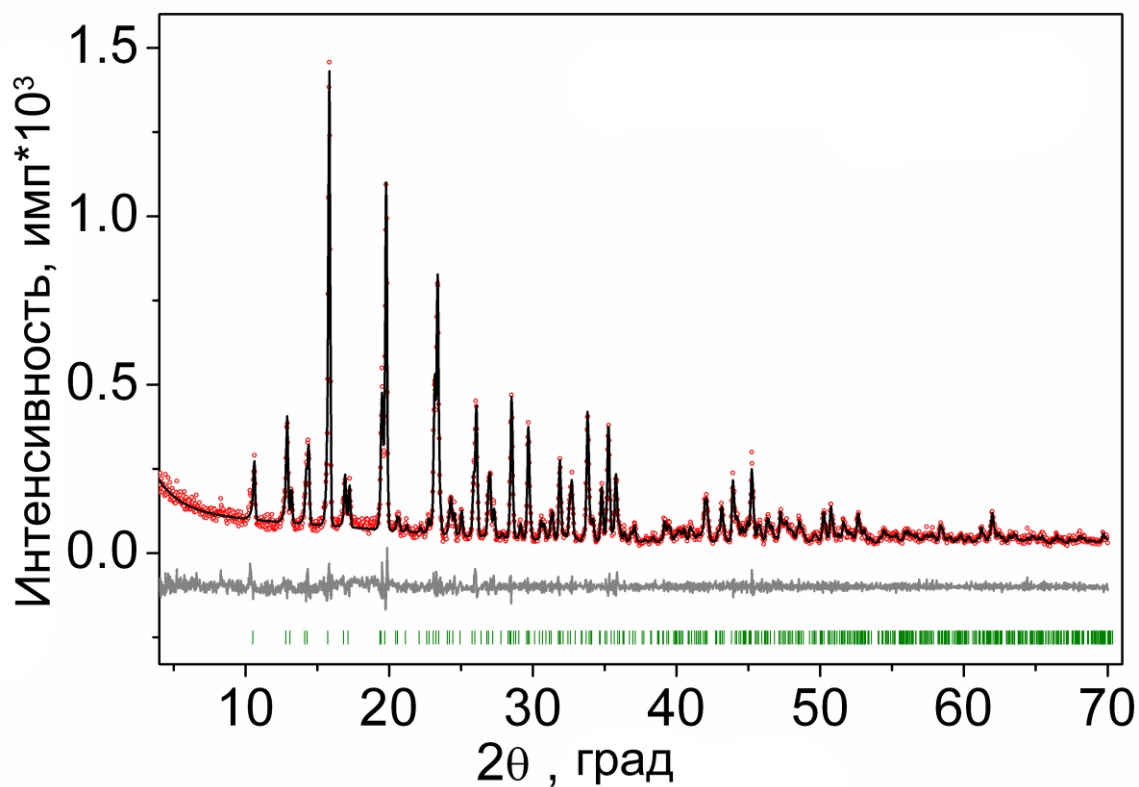


Рис. П23. Разностная рентгенограмма соединения (XI)

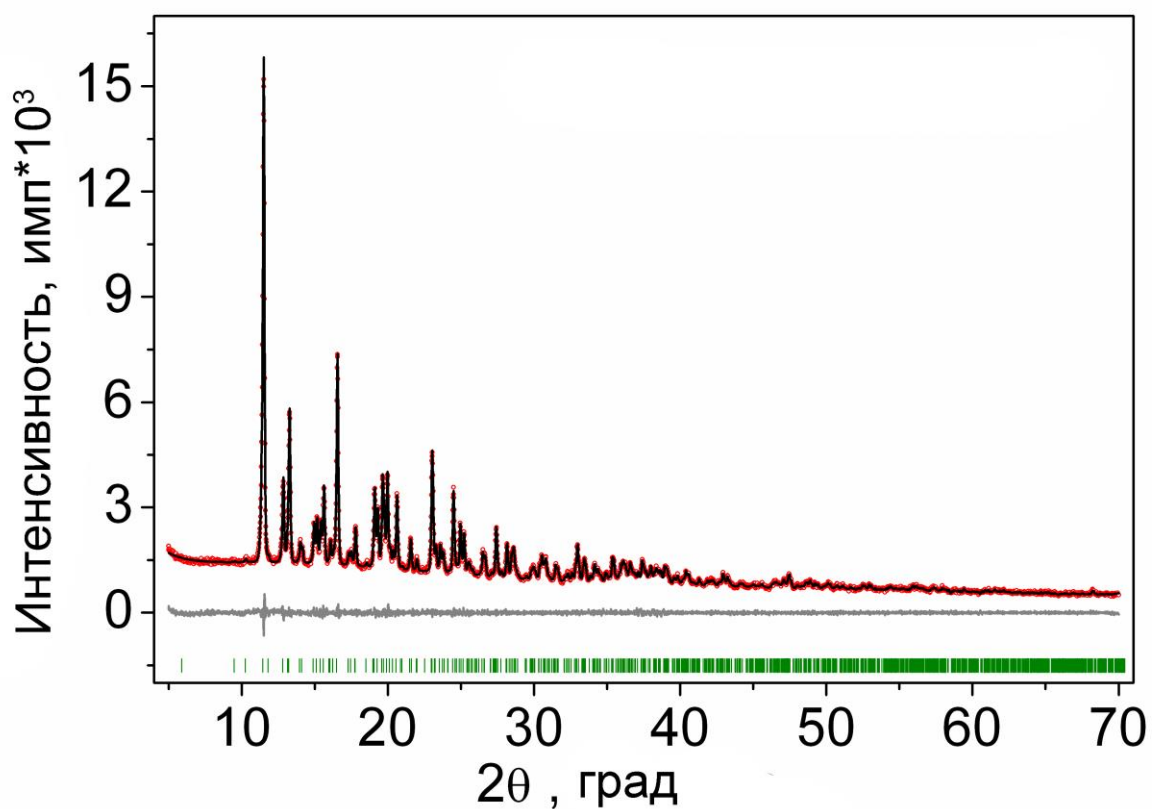


Рис. П24. Разностная рентгенограмма соединения XIII

Параметры эксперимента и результаты уточнения XIV и XV

Монокристалл	[Co(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XIV)	[Ni(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XV)
Брутто формула	C ₁₆ H ₃₈ CoN ₄ O ₁₂ S ₂	C ₁₆ H ₃₈ N ₄ NiO ₁₂ S ₂
Размер монокристалла (мм)	0.3×0.2×0.2	0.3×0.2×0.2
Цвет	Розовый	Розовый
M _r	601.55	601.33
Температура (К)	298	298
Пр. гр., Z	C2/c, 4	C2/c, 4
a (Å)	18.573 (1)	18.526 (1)
b (Å)	18.001 (1)	17.906 (1)
c (Å)	8.8812 (5)	8.9010 (5)
β (°)	114.882 (1)	114.856 (1)
V (Å ³)	2693.7 (3)	2679.2 (3)
ρ _{выч} (г/см ³)	1.483	1.491
Тип излучения	Co Kα	Co Kα
μ (mm ⁻¹)	0.854	0.942
Измерено отражений	12945	10956
Независимых отражений	3621	2773
Отражений с F>4σ(F)	2745	2202
2θ _{max} (°)	52.62	52.96
Диапазон индексов h, k, l	-24 ≤ h ≤ 25; -24 ≤ k ≤ 24; -12 ≤ l ≤ 12	-23 ≤ h ≤ 23; -22 ≤ k ≤ 22; -11 ≤ l ≤ 11
R _{int}	0.0273	0.0910
Весовая схема по F ²	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0422P) ² +1.0567P]	w=1/[σ ² (F _o ²)+(0.0395P) ²]
Число уточняемых параметров	185	185
Число ограничений	8	8
R1 [F _o > 4σ(F _o)]	0.0344	0.0328
wR2	0.0801	0.0840
Goof	1.027	1.034
Δρ _{макс} (e/Å ³)	0.300	0.285
Δρ _{мин} (e/Å ³)	-0.329	-0.406
(Δ/σ) _{макс}	0.001	0.001

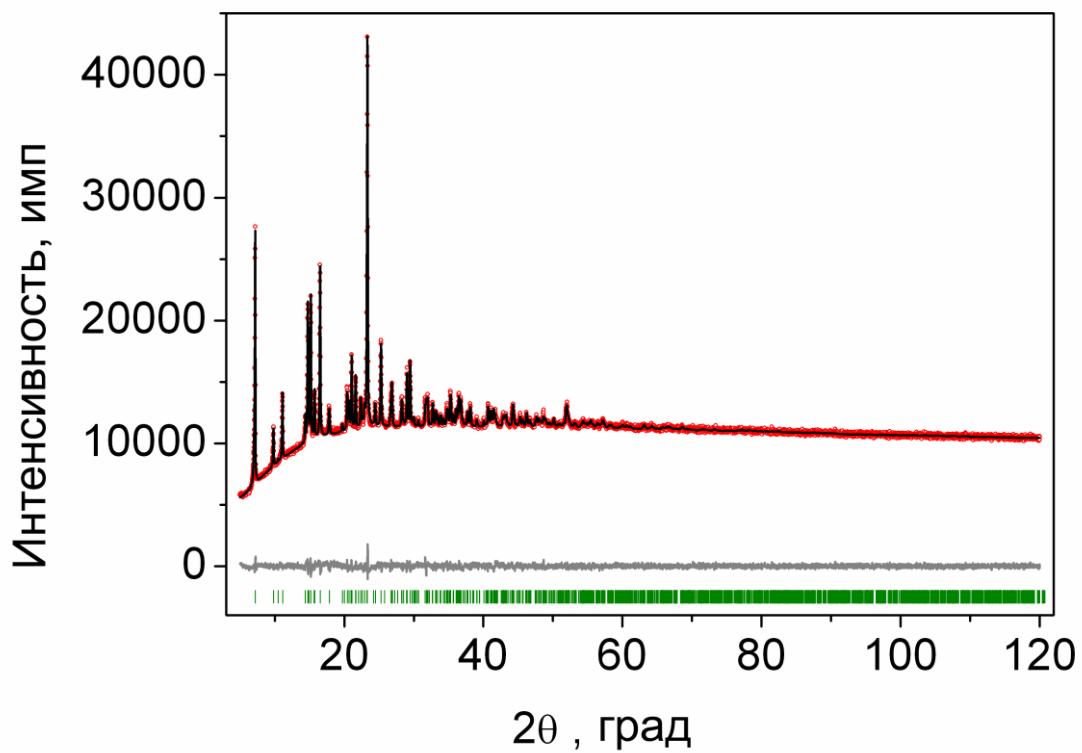


Рис. П26. Рентгенограмма соединения XIV

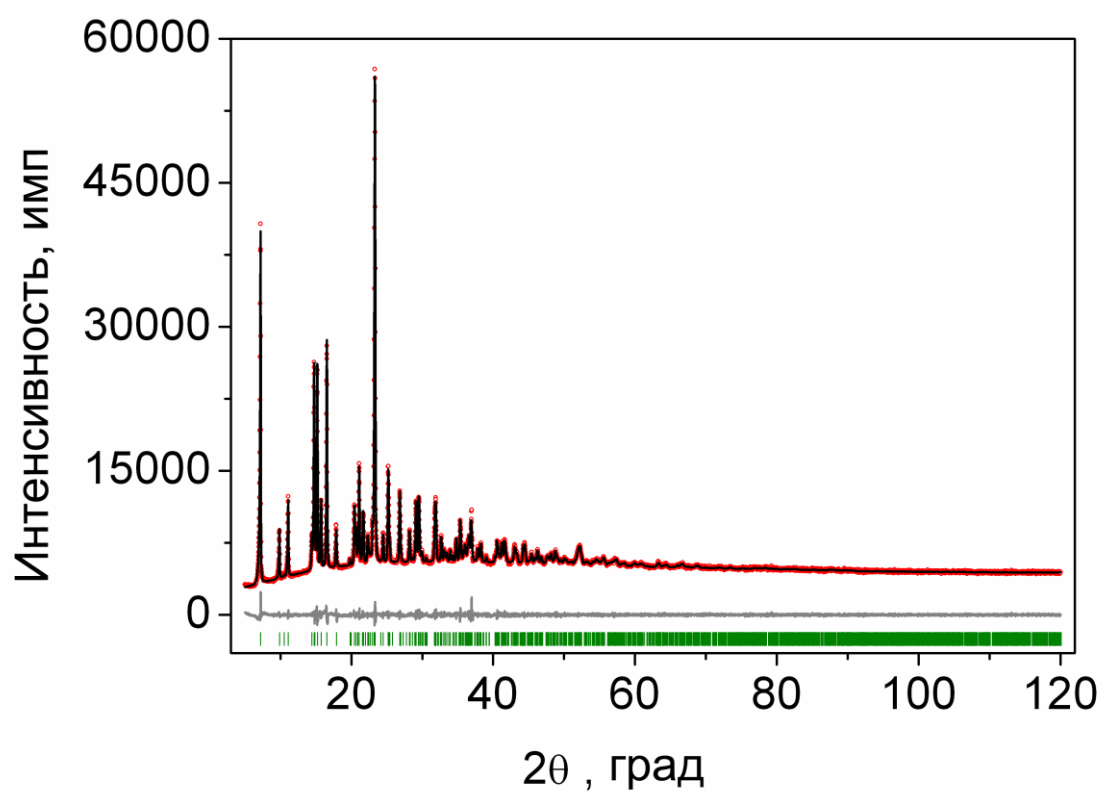


Рис. П27. Рентгенограмма соединения XV

Параметры водородных связей (Å, град) в XIV и XV

D–H	d(D–H)	d(H···A)	∠ D–H···A	D···A	A	Преобразования для атома A
[Co(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XIV)						
O3–H3WA	0.90(2)	1.74(2)	174(2)	2.527(2)	O1	x, y, –1+z
O3–H3WB	0.83(2)	2.16(2)	167(2)	2.970(2)	O4	x, –y, –0.5+z
O4–H4WA	0.85(2)	1.88(2)	167(2)	2.709(2)	O6	x, y, z
O4–H4WB	0.85(3)	1.94(3)	177(3)	2.790(2)	O6	x, –y, –0.5+z
O5–H5WA	0.82(2)	2.03(2)	146(2)	2.749(2)	O1	x, y, –1+z
O5–H5WB	0.83(2)	1.90(2)	165(2)	2.713(2)	O2	x, y, z
O6–H6WA	0.77(3)	2.85(2)	136(2)	3.440(2)	S	0.5–x, –0.5+y, 1.5–z
O6–H6WB	0.84(2)	1.87(2)	174(3)	2.705(2)	O2	x, y, z
[Ni(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XV)						
O3–H3WA	0.89(2)	1.74(2)	173(2)	2.625(2)	O1	x, y, –1+z
O3–H3WB	0.84(2)	2.18(3)	163(2)	2.998(2)	O4	x, –y, –0.5+z
O4–H4WA	0.83(3)	1.91(2)	166(3)	2.714(2)	O6	x, y, z
O4–H4WB	0.85(3)	1.94(3)	178(3)	2.785(3)	O6	x, –y, –0.5+z
O5–H5WA	0.80(3)	2.04(2)	148(2)	2.750(2)	O1	x, y, –1+z
O5–H5WB	0.79(3)	1.95(2)	165(3)	2.719(2)	O2	x, y, z
O6–H6WA	0.80(3)	2.74(2)	142(2)	3.411(2)	S	0.5–x, –0.5+y, 1.5–z
O6–H6WB	0.82(2)	1.88(2)	172(3)	2.699(2)	O2	x, y, z

Т а б л и ц а П29

Параметры π-π-взаимодействий между ионами DETBA⁻ в XIV и XV

Cg _i –Cg _j	d(Cg–Cg), Å	α, (°)	β, (°)	γ, (°)	Cg _i –p, Å	Сдвиг, Å
[Co(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XIV)						
Cg ₁ – Cg' ₁	3.772(1)	0	17.22	17.22	3.603	1.116
[Ni(H ₂ O) ₆](DETBA) ₂ ·2H ₂ O (XV)						
Cg ₁ – Cg' ₁	3.778(1)	0	17.24	17.24	3.608	1.121

Cg₁ центр кольца, составленного из атомов N1, C2, N3, C4, C5 и C6. Cg'₁ получен из Cg₁ преобразованием (1/2–x, 1/2–y, 2–z); Cg_i–p – расстояние между центрами колец Cg_i.

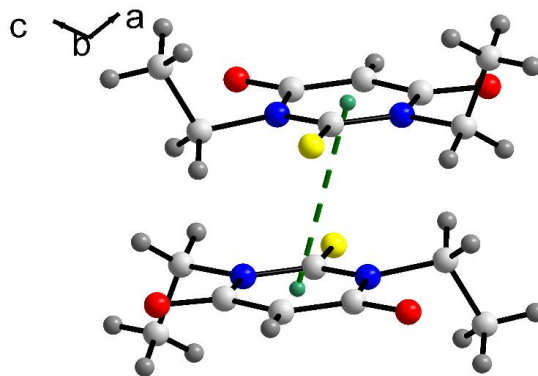


Рис. ПЗ0. π - π -взаимодействие между DETBA⁻ в XIV и XV

Т а б л и ц а ПЗ1

Параметры эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры XVI

Монокристалл	[Co ₂ (BuOH) ₄ (DETBA) ₄] (XVI)
Брутто формула	C ₄₈ H ₈₄ Co ₂ N ₈ O ₁₂ S ₄
Размер монокристалла (мм)	0.5×0.2×0.05
Цвет	Фиолетовый
M _r	1211.33
Температура (К)	150
Пр. гр., Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2
<i>a</i> (Å)	10.7185(5)
<i>b</i> (Å)	21.985(1)
<i>c</i> (Å)	12.7235(7)
β (°)	92.196(2)
<i>V</i> (Å ³)	2996.1(3)
$\rho_{\text{выч}}$ (г/см ³)	1.343
Тип излучения	Co K α
μ (мм ⁻¹)	0.754
Измерено отражений	24414
Независимых отражений	5669
<i>R</i> _B	9.48
2 θ_{max} (°)	51.35
$wR(F^2)$	21.19
<i>R</i> _{int}	6.27
$\Delta\rho_{\text{макс}}$ (e/Å ³)	0.837
$\Delta\rho_{\text{мин}}$ (e/Å ³)	-0.834

Длины связей (Å) и валентные углы (град) в XVI

Co–O2A	1.967 (4)	O1C–C2C2	1.33 (3)
Co–O1A ⁱ	2.004 (4)	O1C–C2C1	1.43 (2)
Co–O1C	2.010 (5)	O1C–H1C	0.92 (9)
Co–O1B	2.022 (5)	O1D–C2D2	1.352 (15)
Co–O1D	2.148 (6)	O1D–C2D1	1.456 (16)
S1–C2A	1.654 (7)	O1D–H1D	0.85 (9)
O1A–C4A	1.271 (7)	C2D1–C3D1	1.533 (9)
O1A–Co ⁱ	2.004 (4)	C2D1–H2D1	0.9900
O2A–C6A	1.272 (8)	C2D1–H2D2	0.9900

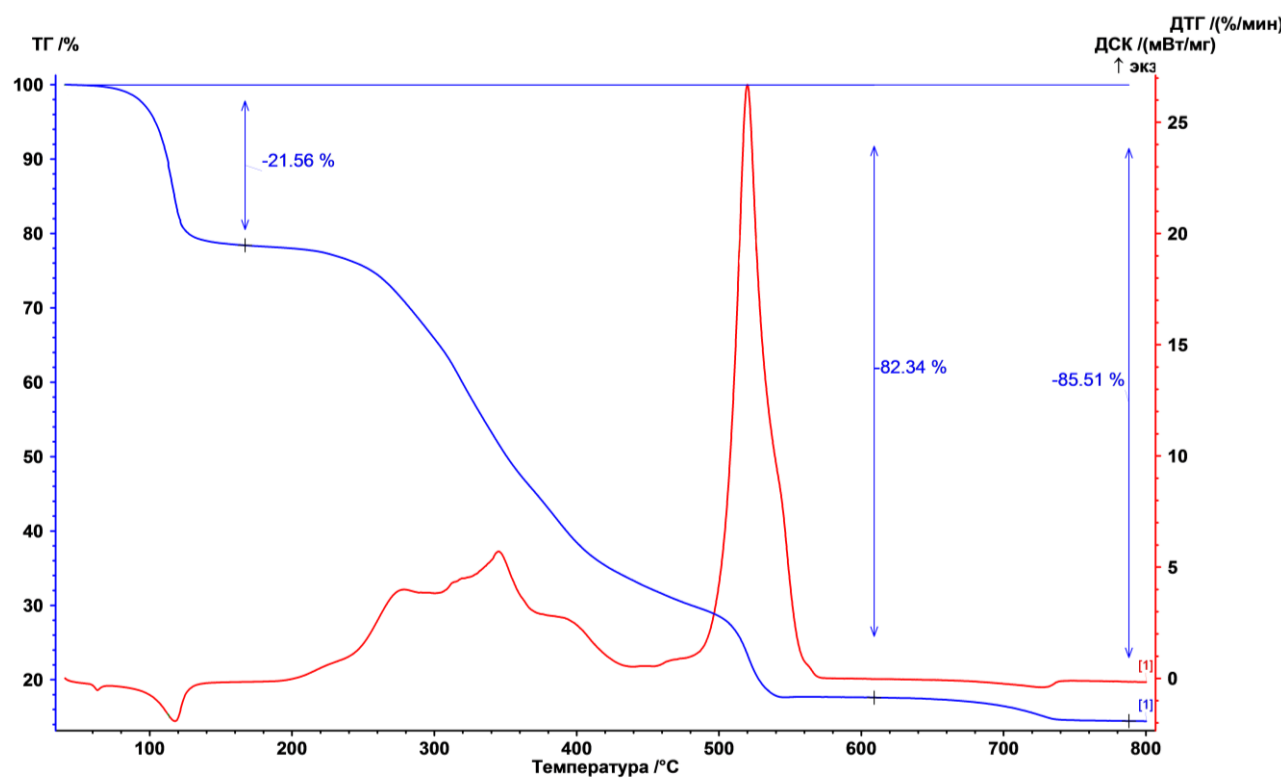


Рис. П33. Кривые ТГ/ДСК термического разложения XVI