

На правах рукописи



ЛЕСНИКОВ Максим Кириллович

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

**Научный руководитель**

доктор химических наук,  
профессор кафедры физической и неорганической химии  
Головнев Николай Николаевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии  
Сережкин Виктор Николаевич  
ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева», г. Самара

кандидат химических наук, научный сотрудник  
Мулагалеев Руслан Фаатович  
ФГБУН Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН,  
г. Красноярск

**Ведущая организация**

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

защита состоится «19» июня 2019 г. в 10.00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «25» апреля 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н.



В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Барбитуровые кислоты содержат 2,4,6-триоксоили 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.

Барбитуровая ( $H_2BA$ ), тиобарбитуровая ( $H_2TBA$ ) кислоты и их производные образуют с ионами металлов соединения, которые могут обладать антибактериальной и антираковой активностью, полезными магнитными, оптическими и люминесцентными свойствами, а также использоваться в химическом анализе и органическом синтезе. 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 возможности различных способов координации барбитуровых кислот можно ожидать, что при кристаллизации из воды 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  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии, что в сочетании с их полифункциональностью и способностью существовать в виде нескольких таутомеров обуславливает богатое разнообразие молекулярного и супрамолекулярного строения их соединений. 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. Поэтому синтез, изучение строения и физико-химических свойств этих комплексов является актуальной фундаментальной задачей. В качестве объектов исследования выбраны малоизученные комплексы *s*- и *3d*-металлов с  $H_2BA$  и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой (**HDETBA**).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по проектам № 3049 «Синтез, структура и свойства комплексов металлов с биолигандами как основа разработки технологии производства практически значимых соединений,

препаратов и материалов» (2014-2016 гг.) и 4.7666.2017/БЧ «Получение, изучение структуры и свойств новых потенциально полезных соединений и материалов на основе биологически активных барбитуровых кислот и фторхинолонов» (2017-2018 гг.).

**Степень разработанности темы.** На момент начала работы имелись сведения о синтезе, строении и свойствах небольшого числа комплексных соединений металлов, содержащих барбитурат- и 1,3-диэтилбарбитуратионы. В обзоре Махмудова и др. и Кембриджской базе структурных данных (2015 г.) содержатся данные о структуре только четырех комплексов Mn(II), Cu(II), Zn(II) и Rb(I) с однозарядным барбитурат-ионом  $\text{HBA}^-$  и комплекса Pd(II) с двухзарядным анионом  $\text{BA}^{2-}$ . Строение и физико-химические свойства соединений N,N'-производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот с металлами практически не изучены, так сведения 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. 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 pH, 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 (ИК), термографии (ТГ/ДСК), электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), спектроскопии диффузного отражения (СДО), фотолюминесценции (ФЛ).
- описание упаковки и конформационных состояний органических лигандов ( $\text{HBA}^-$ ,  $\text{BA}^{2-}$ ,  $\text{DETBA}^-$ ,  $\text{Bipy}$ ), 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  $\text{HBA}^-$ , один –  $\text{BA}^{2-}$  и один –  $\text{DETBA}^-$ . Показано, что ионы  $\text{HBA}^-$  и  $\text{DETBA}^-$  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  $\text{HBA}^-$  оно достигает 9; ионы металлов связаны с  $\text{HBA}^-$  через атомы кислорода; в комплексе  $\text{Cu(II)}$  реализован новый тип координации  $\text{BA}^{2-}$  только через атом азота; ионы  $\text{DETBA}^-$  в комплексах с ионами  $3d$ -элементов ( $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ) и щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) координированы через атомы O; в барбитуратах металлов (M) при движении по группе 1A «сверху вниз» увеличивается координационное число  $\text{M}^+$  и уменьшается содержание воды; ионы  $\text{HBA}^-$ , в отличие от  $\text{DETBA}^-$ , в комплексах связаны водородными связями в бесконечные цепи и чаще участвуют в  $\pi$ - $\pi$ -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  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  с  $\text{HBA}^-$  и  $\text{DETBA}^-$  соответственно образуют несколько соединений, содержащих разное количество координированных молекул воды.

Установлено, что в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов ион  $\text{DETBA}^-$  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 позволяют 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, CHNS, 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*- ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) и *3d*-металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) с анионами барбитуровой ( $\text{HBA}^-$ ,  $\text{BA}^{2-}$ ) и *3d*-металлов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) с анионом 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой ( $\text{DEТBA}^-$ ) кислот;

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

– новые способы координации ионов  $\text{HBA}^-$  и  $\text{DEТBA}^-$  в комплексах металлов;

– экспериментально обоснованный на примере образования комплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HBA})_2]$  ( $x = 2, 4$ ) и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DEТBA})_2]$  ( $x = 2, 3, 3.33$  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  $\text{DEТBA}^-$  в 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах металлов в виде двух конформеров.

**Личный вклад автора.** Синтез всех соединений, получение монокристаллов и порошков для РСА, 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 наименований) и приложения. Работа изложена на 160 страницах, содержит 121 рисунок и 28 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации представляет обзор литературы и состоит из трех частей. В первой части приведены сведения о межмолекулярных взаимодействиях в кристаллах, которые необходимы для анализа надмолекулярного строения барбитуратных лигандов и их комплексов с металлами. Во второй части рассмотрены физические свойства, таутомерия, полиморфизм, кислотно-основные равновесия, УФ- и ИК-спектры барбитуровой, 2-тиобарбитуровой и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислот. Третья часть содержит имеющуюся в литературе информацию о синтезе, строении и физико-химических свойствах комплексов металлов с выбранными для исследования лигандами. На основе анализа литературных данных [1] сделан вывод об актуальности изучения новых комплексов металлов с барбитуровыми кислотами.

**Вторая глава** содержит описание реактивов, методик синтеза и анализа, а также характеристику методов физико-химического исследования полученных в работе 16 комплексов катионов *s*- и *3d*-металлов с анионами  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{BA}^{2-}$  и  $\text{DETBA}^-$ . Структуры трех барбитуратов *s*-металлов (K, Cs и Ba) и трех барбитуратов Co(II) определены методом РСА порошка, а всех остальных – монокристалльным РСА. Список полученных в работе соединений и методы их исследования представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Список полученных соединений и методы их исследования\*

Соединение	Методы исследования
$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')_n]_n$ (I)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, ЭСП
$[\text{K}(\mu_6-\text{HBA}-\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'',\text{O}'')_n]_n$ (II)	РСА порошка, РФА, ИК, ТГ/ДСК
$[\text{Cs}(\mu_6-\text{HBA}-\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'',\text{O}'')_n]_n$ (III)	РСА порошка, РФА, ИК, ТГ/ДСК
$[\text{Ba}(\mu_2-\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA}-\text{O},\text{O},\text{O}')_2]_n$ (IV)	РСА порошка, РФА, ИК, ЭСП, ТГ/ДСК, СНН
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA}-\text{O})_2]$ (V)	РСА порошка, РФА, ИК, ТГ/ДСК, ЭСП, СНН, СДО
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{HBA}-\text{O},\text{O}')_2]_n$ (VI)	РСА порошка, РФА, ИК, ТГ/ДСК, ЭСП, СНН, СДО
$[\text{Co}(\mu_3-\text{HBA}-\text{O},\text{O}',\text{O}'')_2]_n$ (VII)	РСА порошка, РФА, ИК, ТГ/ДСК, ЭСП, СНН, СДО
$[\text{Cu}_2(\text{Bipy}-\text{N},\text{N}')_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VIII)	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГ/ДСК
$[\text{Cu}(\text{Bipy}-\text{N},\text{N}')(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA}-\text{O})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IX)	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГ/ДСК
$[\text{Cu}(\text{Bipy}-\text{N},\text{N}')_2(\text{BA}-\text{N})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (X)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{DETBA}-\text{O},\text{O}')_2]_n$ (XI)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, СННС
$[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_2-\text{DETBA}-\text{O},\text{O}')_2(\text{DETBA}-\text{O})_4]$ (XII)	РСА
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIII)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, СННС
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIV)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, СННС, ФЛ
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XV)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, СННС, ФЛ
$[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{DETBA}-\text{O})_4]$ (XVI)	РСА, РФА, ИК, ТГ/ДСК, СННС

\*  $\text{HBA}^-$  и  $\text{BA}^{2-}$  – барбитурат-ионы,  $\text{DETBA}^-$  – 1,3-диэтил-2-тиобарбитурат-ион,  $\text{BuOH}$  – бутанол-1,  $\text{Bipy}$  – 2,2'-дипиридил,  $\text{РСА}$  – монокристалльный рентгеноструктурный анализ;  $\text{РСА порошка}$  – рентгеноструктурный анализ порошка,  $\text{РФА}$  – рентгенофазовый анализ,  $\text{СНН}$  и  $\text{СННС}$  – элементный анализ,  $\text{ТГ}$  – термогравиметрия,  $\text{ДСК}$  – дифференциально-сканирующая калориметрия,  $\text{ИК}$  – инфракрасная спектроскопия,  $\text{ЭСП}$  – электронная спектроскопия в УФ и видимой области,  $\text{СДО}$  – спектроскопия диффузного отражения,  $\text{ФЛ}$  – фотолюминесценция.



В третьей главе приведены результаты исследования и их обсуждение. Она включает описание структуры и результаты изучения физико-химических свойств полученных соединений.

### Однородные барбитуратные комплексы металлов

Под однородными обычно понимают комплексы, содержащие в первой координационной сфере лиганды одного сорта и возможно молекулы воды. Из однородных барбитуратов щелочных металлов нам удалось получить монокристаллы только комплекса лития,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA}-\text{O},\text{O}')_n]_n$  (**I**), по реакции между  $\text{H}_2\text{BA}$  и  $\text{LiOH}$  в воде. В диаквабарбитурате лития ион  $\text{Li}(\text{I})$  связан с двумя ионами  $\mu_2\text{-HBA}^-$  и двумя терминальными молекулами воды с образованием тетраэдрического окружения. Ионы  $\mu_2\text{-HBA}^-$  объединяют тетраэдры в цепь (рис. 1). ВС  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить супрамолекулярные мотивы  $\text{S}(6)$ ,  $\text{R}_2^2(8)$ ,  $\text{R}_4^4(12)$ ,  $\text{R}_2^2(16)$ ,  $\text{R}_4^4(14)$ ,  $\text{R}_5^4(14)$ ,  $\text{C}_2^1(6)$ ,  $\text{C}(12)$ ,  $\text{C}_2^2(16)$ . Межцентроидное расстояние ( $l = 3.70 \text{ \AA}$ ) между циклами  $\text{HBA}^-$  указывает на  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие.

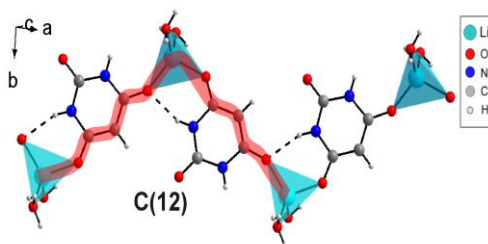
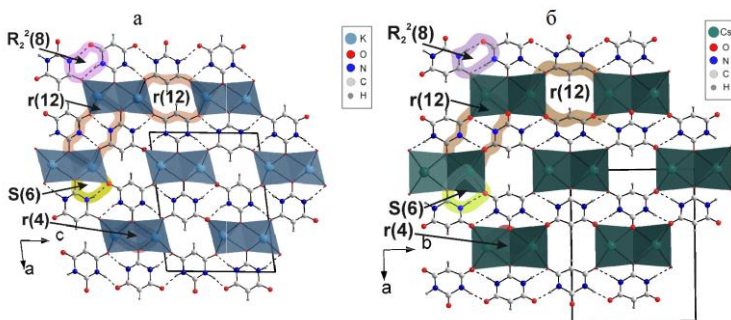


Рис. 1. Цепи из повторяющихся фрагментов в **I**.  
ВС обозначены штриховыми линиями

Смещение полос колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в ИК-спектре **I**, по сравнению с  $\text{H}_2\text{BA}$ , в низкочастотную область согласуется с координацией  $\text{HBA}^-$  через атомы  $\text{O}$ . Дегидратация соединения протекает ступенчато в области  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  и  $150\text{--}240^\circ\text{C}$ .

Комплексы  $[\text{K}(\mu_6\text{-HBA}-\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'',\text{O}'')]_n$  (**II**) и  $[\text{Cs}(\mu_6\text{-HBA}-\text{O},\text{O},\text{O}',\text{O}',\text{O}'',\text{O}'')]_n$  (**III**) получены нейтрализацией  $\text{H}_2\text{BA}$  соответственно водными растворами  $\text{LiOH}$  и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . В них ион щелочного металла ( $\text{M}$ ) окружен по вершинам искаженного октаэдра шестью атомами  $\text{O}$  от шести анионов  $\text{HBA}^-$ . В отличие от **II**, в соединении **III** каждый атом  $\text{O}$  связан с двумя катионами металла. Октаэдры  $\text{MO}_6$  общими ребрами объединены в пары, связанные мостиковыми  $\text{HBA}^-$  в трехмерный каркас (рис. 2). Общее в структуре соединений **II** и **III** – образование однотипных 4-, 12-членных циклов ( $\tau(4)$ ,  $\tau(12)$ ) и цепочек из связанных ВС  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  ионов  $\text{HBA}^-$  (мотив  $\text{R}_2^2(8)$ ), а также одинаковая  $\pi$ - $\pi$ -упаковка  $\text{HBA}^-$ .



**Рис. 2.** Строение КНВА (II) вдоль оси *b* (а) и CsНВА (III) вдоль оси *c* (б)  
 Здесь и далее супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены

Из барбитуратов щелочноземельных металлов решена структура только комплекса Ва(II), полученного при взаимодействии  $\text{H}_2\text{BA}$  и  $\text{BaCO}_3$  в воде. В комплексе  $[\text{Ba}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-НВА-O, O, O}')_2]_n$  (IV) ион  $\text{Ba}^{2+}$  образует трехшапочную призму (рис. 3а). Полиэдры  $\text{BaO}_9$  связаны друг с другом ребрами и гранями в бесконечные цепи. Благодаря мостиковым лигандам в структуре 3D образуются 4- и 12-членные циклы (рис. 3б). Все ионы  $\text{НВА}^-$  лежат в параллельных плоскостях (рис. 3а), и в этих плоскостях они связаны ВС с образованием цепей. Цепи, в свою очередь, связаны друг с другом ионами  $\text{Ba}^{2+}$ . Четыре  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  и четыре  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  межмолекулярных ВС образуют трехмерную сеть, где можно выделить 2D-слои из ионов  $\text{НВА}^-$ . Все атомы Н всех молекул воды и NH-групп участвуют в Н-связывании с образованием циклических супрамолекулярных мотивов S(6),  $\text{R}_2^2(8)$ ,  $\text{R}_4^2(8)$  и  $\text{R}_4^2(14)$ .  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие в структуре отсутствует ( $l = 5.25 \text{ \AA}$ ).

В комплексе с тиобарбитуровой кислотой аналогичного состава,  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-НТВА-O, S, S}_2)]_n$ , ион  $\text{Ba}^{2+}$  окружают шесть ионов  $\mu_3\text{-НТВА}^-$  (четыре связаны через атомы S и два – через атомы O) и две концевые молекулы воды с образованием искаженной квадратной антипризмы [2].

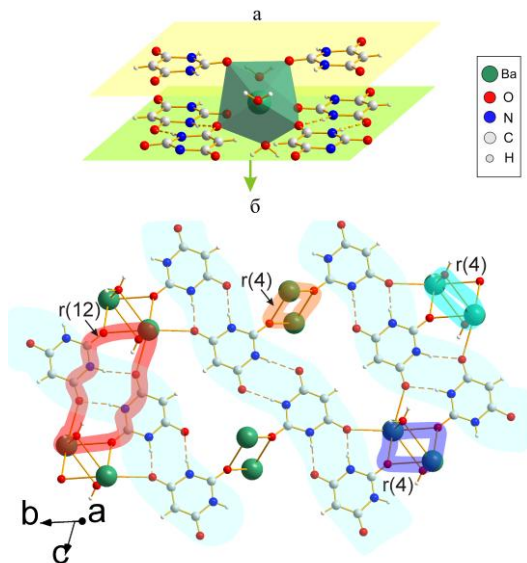


Рис. 3. Структура **IV** (а). Цепи  $\text{HBA}^-$ , связанные ионами  $\text{Ba}^{2+}$  (б)

Также, в отличие от **IV**, в нем реализована другая система ВС и есть  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие ( $l = 3.79 \text{ \AA}$ ). Таким образом, замещение в  $\text{H}_2\text{TVA}$  атома S на атом O изменяет структуру комплекса бария, как на молекулярном, так и супрамолекулярном уровне. Соединение **IV** имеет новую топологию трехмерной решетки (трехузельная (3,3,7)-связанная с точечным символом  $(3.4.5)(3^2.4^4.5.6^4.7^4.8^5.9)(4^2.6)$ ), которая добавлена в ToposPro database.

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**) получены при взаимодействии  $\text{CoCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{BA}$  в воде при комнатной температуре и  $90^\circ\text{C}$ , соответственно. 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  $260^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Во всех комплексах Co(II) находится в октаэдрическом окружении  $\text{CoO}_6$  (рис. 4). При нагревании происходит ступенчатая дегидратация: **V**  $\rightarrow$  **VI**  $\rightarrow$  **VII**. Снижение количества молекул воды приводит к изменению способа координации лиганда от концевой до  $\mu_2$ -O,O и далее до  $\mu_3$ -O,O',O'' и структуры вещества: комплекс **V** имеет островную, **VI** – цепочечную и **VII** – каркасную структуру. Все расстояния  $d(\text{C}-\text{O})$  в **V–VII** больше чем в кетонной форме свободной  $\text{H}_2\text{BA}$ , что указывает на делокализацию электронной плотности в лиганде  $\text{HBA}^-$ . В соединениях  $d(\text{C}-\text{O})$  имеют средние значения между вычисленными для одинарной C–O (1.43  $\text{ \AA}$ ) и двойной связи C=O (1.22  $\text{ \AA}$ ). Углы C4–C5–C6 [118.6(3)–121.0(5) град] в **V–VII** лучше соответствуют  $\text{sp}^2$ -гибридации

атома С5. В  $\text{H}_2\text{BA}$  эти геометрические параметры соответственно равны 1.214–1.219 Å и 116.4 град. Расстояния С4–С5 и С5–С6 [1.363(9)–1.389(5) Å] в **V–VII** также ближе к типичным для ароматического кольца. Подобная делокализация заряда в ионах  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{HTBA}^-$  [2] и  $\text{DETBA}^-$  (см. ниже) имеет место во всех изученных барбитуратных комплексах. Между ионами  $\text{HBA}^-$  в **V–VII** есть  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие ( $l = 3.48$ – $3.71$  Å).

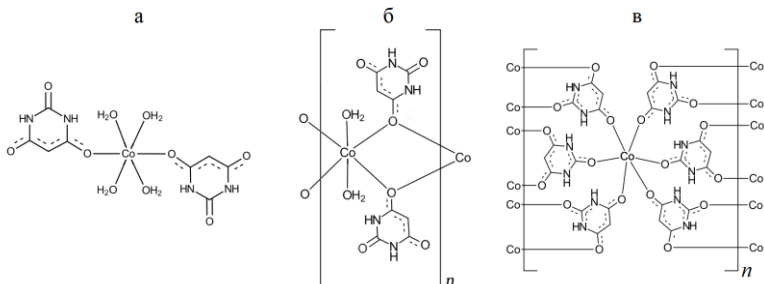


Рис. 4. Координационное окружение  $\text{Co(II)}$  в **V** (а), **VI** (б) и **VII** (в)

Можно отметить общее и различие в надмолекулярном строении в рассмотренных выше однородных барбитуратах металлов. В них ионы  $\text{HBA}^-$  связаны ВС  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  в бесконечные цепи. В **II–V** каждые два иона  $\text{HBA}^-$  в цепи объединены между собой сразу двумя водородными связями  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  с образованием супрамолекулярного мотива  $\text{R}_2^2(8)$ , в **VI** ионы  $\text{HBA}^-$  также образуют пары ( $\text{R}_2^2(8)$ ), которые связаны друг с другом только одной ВС  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ . В комплексах **I** и **VII** ионы  $\text{HBA}^-$  связаны между собой одной ВС. Наряду с ВС, все структуры, кроме **IV**, стабилизированы  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием между ионами  $\text{HBA}^-$ .

### 2,2'-Дипиридил-барбитуратные комплексы меди(II)

Во всех охарактеризованных выше барбитуратных комплексах ион  $\text{HBA}^-$  связан с ионами металлов только через атомы кислорода. Как следовало из диаграммы распределения химических форм  $\text{H}_2\text{BA}$ , заметное депротонирование  $\text{NH}$ -группы происходит только при высоких  $\text{pH} > 10$ . Все попытки получить однородные барбитуратные комплексы при  $\text{pH} > 10$  оказались безуспешными из-за гидролиза  $\text{Cu(II)}$ . Поэтому в реакционную смесь ввели дополнительный лиганд – 2,2'-дипиридил ( $\text{Bipy}$ ). В результате были получены и структурно охарактеризованы три смешаннолигандных комплекса меди(II), биядерный внешнесферный  $[\text{Cu}_2(\text{Bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**VIII**), моноядерные  $[\text{Cu}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**IX**) и  $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2(\text{BA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**X**). Соединения **VIII** и **IX** кристаллизуются из водного раствора при  $\text{pH} = 5$ – $6$  как продукты взаимодействия  $\text{Bipy}$ ,  $\text{H}_2\text{BA}$  с  $\text{CuCO}_3$  или  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

соответственно. Таким образом, состав продуктов зависит, от того какая соль использовалась в синтезе. Комплексы **VIII–X** устойчивы на воздухе при комнатной температуре, но уже при 50–70°C они начинают терять воду, а полная дегидратация происходит при ~150°C.

Каждый ион  $\text{Cu}^{2+}$  в **VIII** связан в экваториальной плоскости с двумя атомами N молекулы  $\text{Віру}$  и двумя  $\mu_2$ -мостиковыми ионами  $\text{OH}^-$ , а также с молекулой воды в аксиальном положении (рис. 5а). Короткое расстояние  $d(\text{Cu}-\text{O}) = 1.9272(1)–1.9441(1) \text{ \AA}$  в экваториальной плоскости указывает на сильное взаимодействие во фрагменте  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ . Большое расстояние  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{НВА}}$  ( $2.9278(2)–3.0725(3) \text{ \AA}$ ) указывает на внешнесферный тип связывания ионов  $\text{НВА}^-$ . Комплекс **VIII** – первый из структурно охарактеризованных соединений, содержащий симметричный катион  $[\text{Cu}_2(\text{Віру})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2-\text{OH})_2]^{2+}$ . Важной его особенностью является короткое расстояние  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  ( $2.8644(5) \text{ \AA}$ ). Следует отметить, что 2,2'-дипиридилные комплексы меди(II) обладают каталитической активностью, например они ускоряют процессы кислородной делигнификации целлюлозы хвойной древесины и электрохимического окисления воды. В **IX** (рис. 5б) длина связи  $\text{Cu}-\text{O}_{\text{НВА}}$  ( $1.952(1) \text{ \AA}$ ) короче, чем в **VIII**, что объясняется O-координацией  $\text{НВА}^-$ . Большое значение  $d(\text{O3В}-\text{C6В}) = 1.2834(17) \text{ \AA}$  объясняется координацией  $\text{НВА}^-$  к меди(II) через атом O3В.

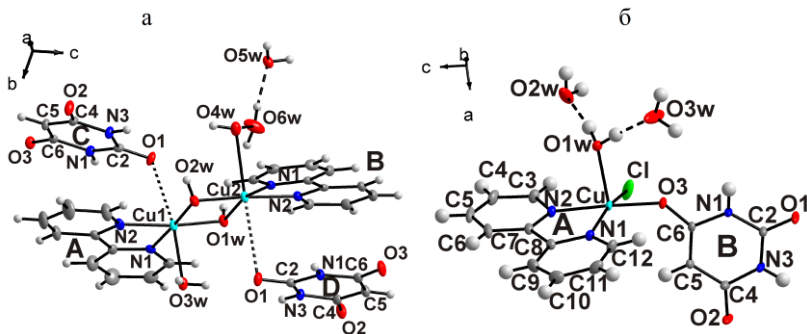


Рис. 5. Независимые части ячейки **VIII** (а) и **IX** (б). А, В, С и D – независимые частицы

Молекулы  $\text{Віру}$  плоские в обоих соединениях. В комплексе **IX** экваториальные позиции занимают два атома N молекулы  $\text{Віру}$ , один атом O иона  $\text{НВА}^-$  и один ион  $\text{Cl}^-$ , а аксиальную позицию занимает молекула воды. В **VIII** и **IX** аксиальное расстояние  $\text{Cu}-\text{O}$  длиннее экваториального. Ионы  $\text{НВА}^-$  объединены межмолекулярными  $\text{BC N}-\text{H}\cdots\text{O}$  в бесконечные цепи (мотив  $\text{R}_2^2(8)$ ). В **VIII** ионы  $\mu_2-\text{OH}^-$  и  $\text{НВА}^-$  связаны  $\text{BC O}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{НВА}}$  в бесконечную цепь (мотив  $\text{C}_2^2(10)$ ).  $\text{BC O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$

в **VIII-IX** и  $O-H\cdots Cl$ ,  $C-N\cdots Cl$  в **IX** образуют трехмерные сети. Дополнительно эти структуры стабилизированы  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием.

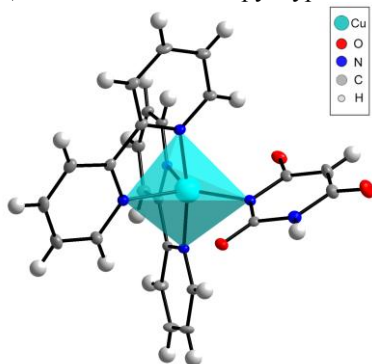


Рис. 6. Строение X

Кристаллизацией из водного раствора при pH = 10-11 получен комплекс X, в котором ион  $Cu^{2+}$  связан с двумя  $N,N'$ -координированными молекулами Bipy и координированным через атом N ( $d(Cu-N) = 1.990(3)$  Å) двухзарядным анионом  $BA^{2-}$  с образованием тригональной бипирамиды  $CuN_5$  (рис. 6). Молекулы Bipy и ионы  $BA^{2-}$  практически плоские. Ранее координация барбитурат- и тиобарбитурат-ионов [2] только через атом азота не установлена ни в одном соединении.

Многочисленные ВС  $O-H\cdots O$  и  $N-H\cdots O$  образуют трехмерную структуру, в которой в отличие от **VIII** и **IX**, анионы  $BA^{2-}$  непосредственно не связаны между собой, но их объединяют ВС кристаллизационные молекулы воды.  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между молекулами Bipy также стабилизирует структуру X.

Способы координации  $HBA^-$  в десяти изученных нами и четырех охарактеризованных в литературе барбитуратных комплексах  $Mn(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  и  $Rb(I)$  разнообразны, но всегда через атомы кислорода. С наибольшим числом атомов металла связан ион  $HBA^-$  в комплексах  $[K(\mu_6-HBA-O,O,O,O',O',O'')]_n$  (**II**) и  $[Cs(\mu_6-HBA-O,O,O,O',O',O'')]_n$  (**III**), оба способа координации ранее были неизвестны ни для однозарядного аниона, ни для нейтральной  $H_2BA$ . В отличие от барбитурат-иона, для 5,5-диэтилбарбитурат-иона в КБСД приведены структурные данные подтверждающие монодентатную O- или N-координацию, бидентатную O,N-координацию, мостиковые  $\mu_2-N,O$ ,  $\mu_2-N,N'$  и  $\mu_3-O,O',O''$  способы координации, т.е. присутствие заместителей в 5,5'-положении существенно влияет на способ координации барбитуратных лигандов. В отличие от однородных барбитуратов металлов, дополнительная координация терминальных лигандов Bipy приводит к образованию только островных структур. В них ионы  $HBA^-$  объединяются межмолекулярными ВС  $N-H\cdots O$  в бесконечные цепи (**VIII** и **IX**) с образованием супрамолекулярного мотива  $R_2^2(8)$ , как в однородных барбитуратах, а ионы  $BA^{2-}$  в X не связаны между собой водородными связями.

### 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратные комплексы $Mn(II)$ , $Co(II)$ и $Ni(II)$

Представляет теоретический интерес сравнить способы координации в ряду лигандов  $H_2BA-H_2TBA-N,N'$ -производное  $H_2TBA$ . Единственным

доступным соединением для достижения этой цели оказалась 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота (HDETBA), некоторые соединения которой являются полупроводниками и материалами нелинейной оптики, а также играют важную роль в медицинской и фармацевтической химии.

Синтезированы и структурно охарактеризованы три комплекса Mn(II) с HDETBA:  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DETBA})_2]_n$  (**XI**),  $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETBA})_6]$  (**XII**) и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XIII**). Соединения **XI–XII** получены при взаимодействии нейтрализованного NaOH водного раствора HDETBA с  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Бесцветные кристаллы **XI** выделены при быстром охлаждении горячего ( $90^\circ\text{C}$ ) раствора до  $-3^\circ\text{C}$ . Розовые кристаллы **XII** образовывались в течение 6 месяцев при медленном испарении воды из раствора комплекса, закрытого полимерной пленкой с небольшими отверстиями. Бледно-розовые кристаллы **XIII** также получены при комнатной температуре испарением растворителя на воздухе. В воде **XI** полностью переходил в **XIII** в течение 15 дней. В **XI–XIII** Mn(II) имеет октаэдрическое окружение из атомов O (рис. 7, 8). В **XI** он связан с четырьмя  $\mu_2$ -мостиковыми DETBA<sup>-</sup> и двумя концевыми молекулами воды (рис. 7а). Молекулы воды расположены в *транс*-положении, а ионы DETBA<sup>-</sup> лежат в экваториальной плоскости полиэдра  $\text{MnO}_6$ . Каждый ион DETBA<sup>-</sup> связан с двумя катионами  $\text{Mn}^{2+}$ . В соединении есть ВС O–H $\cdots$ S, но нет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия ( $l > 4.5 \text{ \AA}$ ). В **XII** к каждому из двух ионов Mn1 координированы три концевых молекул воды, два концевых и один  $\mu_2$ -мостиковый ионы DETBA<sup>-</sup> (рис. 7б). Mn2 связан с двумя  $\mu_2$ -мостиковыми DETBA<sup>-</sup> и четырьмя терминальными молекулами H<sub>2</sub>O. Два независимых иона DETBA<sup>-</sup> являются терминальными, а один –  $\mu_2$ -мостиковым. Межмолекулярные ВС связи O–H $\cdots$ O, O–H $\cdots$ S и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие ( $l = 3.97 \text{ \AA}$ ) стабилизируют структуру. В **XIII** (рис. 8) Mn(II) связан с двумя концевыми DETBA<sup>-</sup>, находящимися в *транс*-положении, и четырьмя терминальными молекулами H<sub>2</sub>O. ВС O–H $\cdots$ O и O–H $\cdots$ S образуют трехмерную сеть,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие отсутствует ( $l > 4.5 \text{ \AA}$ ).

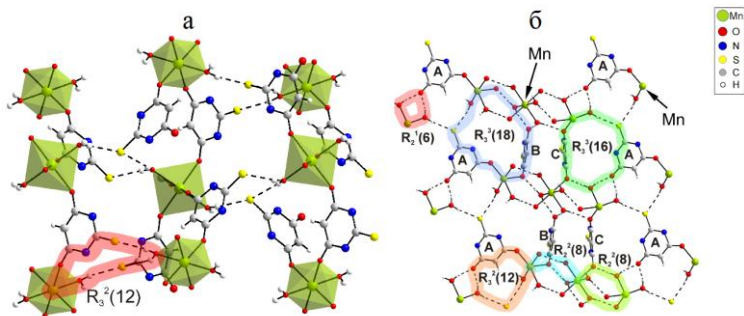


Рис. 7. Фрагменты структуры **XI** (а), **XII** (б). А, В, С – независимые ионы DETBA<sup>-</sup>



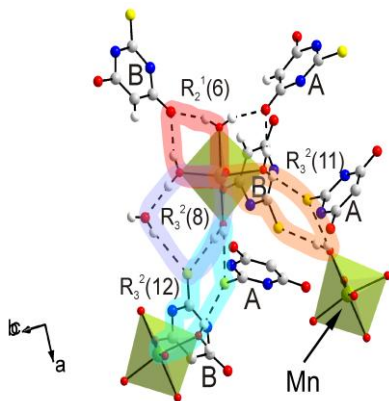


Рис. 8. Фрагменты структуры XIII

В зависимости от температуры и скорости кристаллизации из водного раствора осаждаются однородные октаэдрические комплексы  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DETVA})_2]$  ( $x = 2, 3.33, 4$ ) и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{HBA})_2]$  ( $x = 2, 4$ ), содержащие разное число координированных молекул воды (табл. 2). Можно ожидать, что при вариации условий также будут кристаллизоваться нейтральные однородные комплексы металлов с другими полифункциональными лигандами, отличающиеся только числом координированных молекул воды.

Кристаллизация того или иного соединения чаще всего определяется не его термодинамической устойчивостью, а кинетикой процессов формирования зародышей новой фазы, что объясняет образование разных гидратов при близких условиях.

Т а б л и ц а 2

Строение и условия получения аква-барбитуратных комплексов Co(II) и Mn(II)

Комплекс	Условия кристаллизации	Координация HBA <sup>-</sup> и DETVA <sup>-</sup>	Координация молекул воды
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HBA})_2]$ (VI)	90°C	$\mu_2$ -O, O	терминальная
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBA})_2]$ (V)	20-25°C	терминальная-O	терминальная
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DETVA})_2]$ (XI)	-3°C	$\mu_2$ -O, O'	терминальная
$[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETVA})_6]$ (XII)	20-25°C, 180 дней	$\mu_2$ -O, O'; терминальная-O	терминальная
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETVA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XIII)	20-25°C	терминальная-O	терминальная

Изоструктурные комплексы  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{DETVA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Co(XIV), Ni(XIV)) получены при взаимодействии в воде HDETVA с основными карбонатами кобальта(II) и никеля(II), соответственно. Анион DETVA<sup>-</sup> находится во внешней сфере соединений и связан с катионом  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  только ВС O-H...O и O-H...S, в которых участвуют все молекулы воды и ионы DETVA<sup>-</sup>. В отличие от HТВА<sup>-</sup>, наличие этильных заместителей в N- и N'-положении DETVA<sup>-</sup> уменьшает число межмолекулярных ВС в комплексах металлов, вместо них усиливается роль слабых ВС C-H...O и C-H...S и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия. XIV и XV оказались устойчивыми и в воде, и в твердом состоянии.



При взаимодействии  $\text{CoCO}_3$  и HDETBA в *n*-бутаноле (BuOH) получено биядерное соединение  $[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{DETBA})_4]$  (**XVI**), содержащее координированные ионы  $\text{DETBA}^-$ .

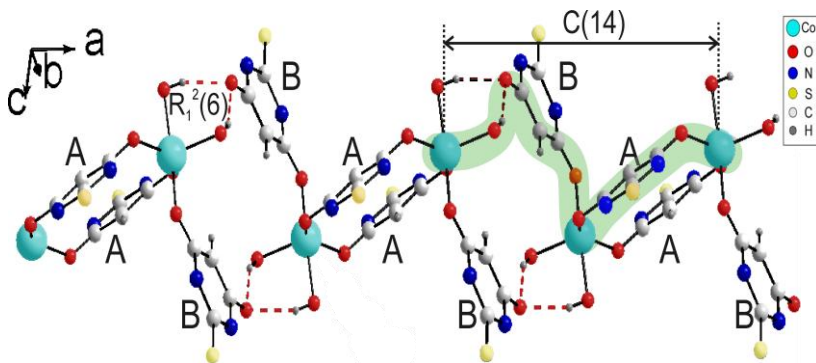
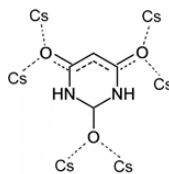
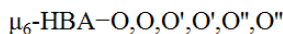
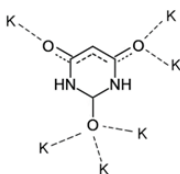
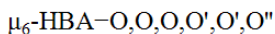
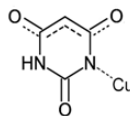
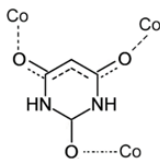
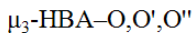
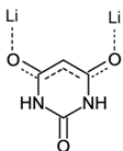
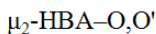


Рис. 9. Фрагмент структуры **XVI**

Ион  $\text{Co}^{2+}$  в **XVI** связан с двумя  $\mu_2$ -O,O'-мостиковыми и одним терминальным ионами  $\text{DETBA}^-$  и двумя терминальными молекулами BuOH с образованием тригональной бипирамиды  $\text{CoO}_5$ . Два мостиковых иона  $\text{DETBA}^-$  объединяют два иона  $\text{Co}^{2+}$  в биядерный комплекс с замыканием 12-членного цикла (рис. 9). В **XVI** есть две межмолекулярные ВС  $\text{O}\cdots\text{O}$ , в которых участвуют молекулы *n*-бутанола и ион  $\text{DETBA}^-$  (B). ВС связывают биядерные комплексы в бесконечную цепь вдоль оси *a* и образуют супрамолекулярные мотивы  $R_1^2(6)$  и C(14).  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие в **XVI** отсутствует.

Ион  $\text{DETBA}^-$  может присутствовать в соединениях в виде двух конформеров. В конформере «В» торсионный угол C8–C7–C9–C10 (~150–158°) по абсолютной величине больше, чем в конформере «А» (~0...12°). В **XI**, **XII**, **XIV** и **XV**  $\text{DETBA}^-$  находится в виде конформера «А», **XIII** – конформера «В» и **XVI** – конформеров «А» и «В».

**В настоящей работе установлено** четыре новых способа координации  $\text{HBA}^-$  и один новый способ координации  $\text{BA}^{2-}$  (рис. 10). Ранее неизвестный терминальный тип O-координации  $\text{DETBA}^-$  реализован в комплексах  $[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{DETBA})_6]$  (**XII**),  $[\text{Co}_2(\text{BuOH})_4(\text{DETBA})_4]$  (**XVI**) и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{DETBA})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**XIII**).



**Рис. 10.** Новые способы координации барбитурат-ионов в комплексах

Установлены следующие закономерности образования барбитуратных комплексов *s*- и *3d*-металлов:

– лиганды  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{HTBA}^-$  и  $\text{DETBA}^-$  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  $\text{HBA}^-$  и  $\text{HTBA}^-$  оно достигает 9;

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

– однородные октаэдрические комплексы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  с  $\text{HBA}^-$  и  $\text{HTBA}^-$  не содержат воду. Комплексы щелочных металлов (ЩМ) с  $\text{DETBA}^-$  безводные;

– в охарактеризованных соединениях щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{HTBA}^-$  и  $\text{DETBA}^-$  есть координированные молекулы воды;

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

– в октаэдрических комплексах  $3d$ -элементов ( $Mn^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ) ионы  $DETBA^-$  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  $DETBA^-$  кристаллизуется в виде нескольких соединений, содержащих различные количества координированных молекул воды.

В отличие от  $HBA^-$  и  $HTBA^-$ , группы  $C_2H_5$  в  $DETBA^-$  уменьшают число ВС в 1,3-диэтилтиобарбитуратных комплексах и исключают самоассоциацию  $DETBA^-$ . Слабые внутримолекулярные водородные связи  $C-H \cdots O$  и  $C-H \cdots S$  в координированных лигандах  $DETBA^-$  снижают способность атомов O и S участвовать в межмолекулярных ВС. Более объемные, чем  $HBA^-$  и  $HTBA^-$ , ионы  $DETBA^-$  реже упаковываются в кристаллах способами подходящими для  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ними, которое есть только в **XII**, **XIV**, **XV** и  $AgDETBA$ .

## 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, отличающихся значением торсионного угла  $C8-C7-C9-C10$ . 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,  $\mu_2-O, O'$ -,  $\mu_2-O, O$ -,  $\mu_3-O, O, O'$ -,  $\mu_3-O, O', O''$ -,  $\mu_6-O, O, O, O', O', O''$ - и  $\mu_6-O, O, O', O', O'', O''$ -мостиковым лигандом. В комплексах  $DETBA^-$  выступает в качестве терминального,  $\mu_2-O, O'$ -,  $\mu_3-O, O', S$ -,  $\mu_4-O, O, O', S$ -,  $\mu_4-O, O', S, S$ - и  $\mu_6-O, O, O', O', S, S$ -мостикового лиганда. В барбитуратах, тиобарбитуратах и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратах с увеличением ионного радиуса щелочного металла ( $M^+$ ) возрастает координационное число  $M^+$ , а также уменьшается число молекул воды в соединении из-за ослабления ион-дипольного взаимодействия  $M^+ \cdots OH_2$ .

3. На примере образования  $[Co(H_2O)_x(HBA)_2]$   $\{x = 4$  (**V**),  $2$  (**VI**) $\}$  и  $[Mn(H_2O)_x(DETBA)_2]$   $\{x = 2$  (**XI**),  $3.33$  (**XII**) и  $4$  (**XIII**) $\}$  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. В зависимости от pH и источника меди(II) дополнительная координация бидентатных молекул  $\text{Viry}$  привела к образованию островных смешаннолигандных комплексов  $[\text{Cu}_2(\text{Viry})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2](\text{HBA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**VIII**) {pH=8,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ },  $[\text{Cu}(\text{Viry})(\text{H}_2\text{O})(\text{HBA})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**IX**) {pH = 4,  $\text{CuCl}_2$ } и  $[\text{Cu}(\text{Viry})_2(\text{BA})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**X**) {pH = 10-11,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ }. В **VIII** барбитуратный лиганд является внешнесферным, **IX** – O-координированным и **X** – N-координированным. Соединение **X** – первый пример комплекса с лигандами  $\text{BA}^{2-}$ ,  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{HTBA}^-$  и  $\text{DETBA}^-$ , связанными с ионами металла только через атом азота.

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

6. Описаны упаковка и конформационное состояние органических лигандов, топологии кристаллических решеток и сеток водородных связей в соединениях. В отличие от  $\text{DETBA}^-$ , ионы  $\text{HBA}^-$  и  $\text{HTBA}^-$  в комплексах связаны водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  в бесконечные цепи и чаще участвуют в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии. В атомной группе  $\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}=\text{O}$  лигандов  $\text{HBA}^-$ ,  $\text{DETBA}^-$ ,  $\text{HTBA}^-$ , а также  $\text{BA}^{2-}$  в  $[\text{Cu}(\text{Viry})_2(\text{BA})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**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  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и  $\nu(\text{C}-\text{S})$  подтверждает результаты PCA по способам координации лигандов.

#### Список цитированной литературы:

- [1]. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds // Coord. Chem. Rev. – 2014. – V. 265. – P. 1-37.
- [2]. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 252с.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lesnikov M.K., Atuchin V.V. First outer-sphere 1,3-diethyl-2-thiobarbituric compounds  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](1,3\text{-diethyl-2-}$

thiobarbiturate)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (M = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>): crystal structure, spectroscopic and thermal properties // Chem. Phys. Letters. – 2016. – V. 653. – P. 54-59.

2. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М.К. Строение гидратов комплексов металлов с барбитуровыми кислотами // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 3, № 10. – С. 401-415.

3. Golovnev N.N., Molokeev 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.

4. Solovyov L.A., Golovnev N.N., Molokeev M. S., Lesnikov M.K. Bis(μ<sub>3</sub>-barbiturato-O,O,O')-(μ<sub>2</sub>-aqua)-aqua-barium(II): crystal structure, spectroscopic and thermal properties // J. Coord. Chem. – 2017. – V. 70, N. 12. – P. 1884-1893.

5. Golovnev N. N., Solovyov L. A., Lesnikov M. K., Vereshchagin S. N., Atuchin V. V. Hydrated and anhydrous cobalt(II) barbiturates: Crystal structures, spectroscopic and thermal properties // Inorg. Chim. Acta. – 2017. – V. 467. – P. 39-45.

6. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Смоленцев А.И., Лесников М.К. Структура тетракис ((1,3-диэтил-2-тиобарбитурато)-(бутанол-1))-дикообальта(II) // Координационная химия. – 2017. – Т. 43, № 2. – С. 81-84.

7. 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.

8. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М. К. Структура барбитуратов калия и цезия // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63. – №10. – С. 1299-1305.

9. Golovnev N.N. Molokeev M.S., Sterkhova I.V., Lesnikov M.K. Crystal structures of [Cu<sub>2</sub>(2,2'-bipyridine-N,N')<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>](barbiturate)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and [Cu(2,2'-bipyridine-N,N')(H<sub>2</sub>O)(barbiturate-O)Cl]·2H<sub>2</sub>O // Inorg. Chem. Commun. – 2018. – V. 97. – P. 88-92.

10. Лесников М.К., Головнев Н.Н. Синтез и свойства барбитурата Li(I) // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Проспект Свободный-2016, 15-25 апреля 2016, Красноярск. – С. 63.

11. Лесников М.К., Головнев Н.Н. Комплексные соединения Со(II) с барбитуровой кислотой // 54-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2016, 16-20 Апреля 2016, Новосибирск. – С. 112.

12. Головнев Н.Н., Лесников М.К., Соловьев Л.А. Структура трёх новых комплексов Со(II) с барбитуровой кислотой // 28-я научно-практическая конференция «Современные тенденции развития науки и технологий», 30 сентября 2016, Белгород. – С. 54.

13. Лесников М.К., Головнев Н.Н., Молокеев М.С. Some barbiturate complexes of metals: synthesis, structure and thermal properties // 27-я Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 2-6 Октября 2017, Н. Новгород. – С. У36.

14. Лесников М.К., Головнев Н.Н., Молокеев М.С. Синтез и оптические свойства барбитуратно-дипиридилных комплексов  $3d$ -элементов // XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», включая школу молодых ученых «Современные физико-химические методы в координационной химии», 1-5 Октября 2018, Туапсе. – С. 259.

15. 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.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность и признательность всем соавторам, коллективу кафедры физической и неорганической химии ИЦМиМ СФУ, помогавшим в повседневной работе. Особая благодарность моим соавторам к.ф.-м.н. с.н.с. лаборатории кристаллофизики Института физики ФИЦ КНЦ СО РАН Молокееву М.С. к.х.н., с.н.с. лаб. физической химии Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН Стерховой И.В., с.н.с. Института химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН Соловьеву Л.А. за проведение рентгеноструктурных исследований и помощь при интерпретации полученных данных. Автор также благодарен сотрудникам центра коллективного пользования ИЦМиМ СФУ Самойло А.С. и центра коллективного пользования ИНиГ СФУ Кузьмину А.П. за помощь при проведении термического анализа и записи ИК-спектров. Отдельную благодарность автор выражает научному руководителю д.х.н. Головневу Н.Н. за помощь при выполнении работы и обсуждении результатов.

**ЛЕСНИКОВ Максим Кириллович**

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

Подписано в печать 18.04.2019. Печать плоская  
Формат 60x84/16 Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,3  
Тираж 100 экз. Заказ № 8126

Отпечатано в Библиотечно-издательском комплексе  
Сибирского федерального университета  
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а  
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>  
E-mail: [publishing\\_house@sfu-kras.ru](mailto:publishing_house@sfu-kras.ru)