

УДК 54.022

СТРУКТУРА ТРЕХ БАРБИТУРАТО-ДИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Н.Н. Головнев, д-р. хим. наук, профессор
М.К. Лесников, аспирант, гр. А15-04_020001Д
О.Н. Бадмаев, магистрант, ЦМ18-22М
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»
г. Красноярск

Барбитуровые кислоты обладают анестезионными, седативными, антиконвульсионными, антимикробными, антигрибковыми, противовирусными и антираковыми свойствами [1, 2]. Их комплексы с металлами проявляют специфическую антибактериальную [3] и антираковую активность [4]. Ключевым представителем этого класса является барбитуровая кислота (рис. 1), структуры комплексов которой сравнительно мало изучены.

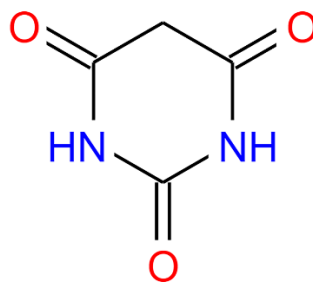


Рисунок 1 - Графическая формула барбитуровой кислоты (H_2ba)

Медь входит в состав металлоферментов и выполняет различные важные функции в организме. Показано, что она влияет на лекарственную активность производных H_2ba [5].

Нами получены и охарактеризованы РСА три смешаннолигандных комплекса меди(II), биядерный $[Cu_2(Віру)_2(H_2O)_2(OH)_2](Hba)_2 \cdot 2H_2O$ (I), мооядерные $[Cu(Віру)(H_2O)(Hba)Cl] \cdot 2H_2O$ (II) и $[Cu(Віру)_2(Hba)] \cdot 7H_2O$ (III) (где $Віру$ = 2,2'-дипиридил). Соединения I и II кристаллизуются из водного раствора при pH = 5–6 как продукты взаимодействия $Віру$, H_2ba с $CuCO_3$ или $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, соответственно. Комплекс III получен кристаллизацией из водного раствора при pH = 10–11. Таким образом, состав продуктов зависел от того, какая соль используется в синтезе и от значения pH.

Каждый ион Cu^{2+} в I связан в экваториальной плоскости с двумя атомами N молекулы $Віру$ и двумя μ_2 -мостиковыми ионами OH^- , а также с молекулой воды, находящейся в аксиальном положении. Короткое расстояние $d(Cu-O) = 1.9272(1)–1.9441(1)$ Å в экваториальной плоскости указывает на сильное взаимодействие во фрагменте $Cu-O-Cu$. Большое расстояние $Cu-O_{Hba}$ ($2.9278(2)–3.0725(3)$ Å указывает на внешнесферный тип связывания

ионов Hba^- . Комплекс **I** – первый из структурно охарактеризованных соединений, содержащих симметричный катион $[\text{Cu}_2(\text{Віру})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-OH})_2]^{2+}$. Важной особенностью этого комплекса является короткое расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ (2.8644(5) Å). Следует отметить, что гидроксо-2,2'-дипиридилные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ обладают каталитической активностью, например они ускоряют процесс кислородной делигнификации целлюлозы хвойной древесины [6] и электрохимическое окисление воды до кислорода [7]. В **II** длина связи $\text{Cu}-\text{O}_{\text{Hba}}$ (1.952(1)Å) гораздо короче, чем в **I**, что объясняется O -координацией Hba^- к меди(II). Молекулы Віру плоские в обоих соединениях. В комплексе **II** экваториальные позиции занимают два атома N молекулы Віру , один атом O иона Hba^- и один ион Cl^- , а аксиальную позицию занимает молекула воды. В **I** и **II** аксиальное расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ гораздо длиннее экваториального, а ионы Hba^- объединены межмолекулярными водородными связями (ВС) $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в бесконечные цепи. В **I** ионы $\mu_2\text{-OH}^-$ и некоординированные ионы Hba^- связаны ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}_{\text{Hba}}$ в бесконечную цепь. Структуры **I** и **II** стабилизированы π - π -взаимодействием между Віру и Hba^- .

В комплексе **III** (рисунок) ион Cu^{2+} связан двумя N,N' -координированными молекулами Віру и координированным через атом N ($d(\text{Cu}-\text{N}) = 1.990(3)$ Å) двухзарядным анионом ba^{2-} с образованием тригональной бипирамиды CuN_5 .

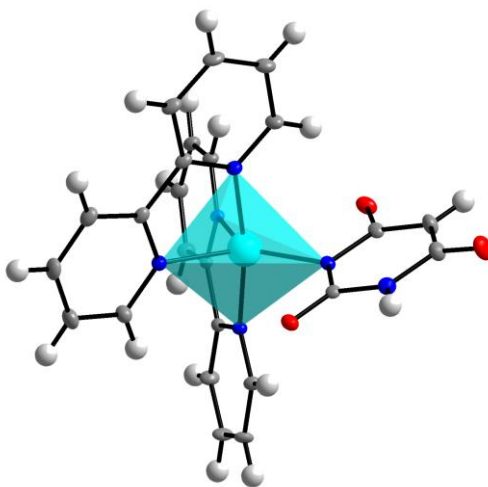


Рисунок 2 - Координационное окружение иона Cu^{2+} в **III**

Молекулы Віру и ионы ba^{2-} практически плоские. Ранее координация барбитурат- и тиобарбитурат-ионов только через атом азота структурно не была установлена ни в одном соединении. Многочисленные ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ образуют трехмерную структуру, в которой в отличие от **I** и **II**, барбитуратные анионы непосредственно не связаны между собой, что встречается довольно редко. Однако, их объединяют ВС с участием кристаллизационных молекул воды. π - π -взаимодействие между молекулами Віру также стабилизирует структуру **III**. Согласно результатам топологического анализа ВС структуры **I-III** являются новыми.

Список литературы:

1. *Mahmudov, K. T.* Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds / K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, A. M. Maharramov et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 265. – P. 1-37.
2. *Bondock, S.* Synthesis and Reactions of Some New Thiobarbituric Acid Derivatives / S. Bondock, A. E. Tarhoni, A. A. Fadda // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2007. – Vol. 182. – P. 1915 – 1936.
3. *El-Gahani, M. A.* Reactivity of five-coordinate Co(II), Ni(II) and Cu(II) chelates towards thiobarbituric acid as a sulfur donor ligand and their antimicrobial activities / M. A. El-Gahani, Ibrahim S.A., H. M. A. Salman // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1991. – Vol. 21. – № 10. – P. 1497–1509.
4. *Balas V. I.* Synthesis, structural characterization and biological studies of the triphenyltin (IV) complex with 2-thiobarbituric acid / V. I. Balas, I. I. Verginadi, G. D Geromichalos et al. // *Eur. J. Med. Chem.* – 2011. – Vol. 46. – №. 7. – P. 2835-2844.
5. *Xiong, Y.* An approach to the structure and spectra of copper barbiturate trihydrate / Y. Xiong, C. He, N.-C. An, C.-H. Cha, X.-H. Zhu // *Transition Metal Chem.* – 2003. – Vol. 28. – P. 69–73.
6. *Korpi H.* Copper-2,2'-bipyridines: Catalytic performance and structures in aqueous alkaline solutions / H. Korpi, V. Sippola, I. Filpponen et al. // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – Vol. 302. – P. 250–256.
7. *Barnett S. M.* A soluble copper–bipyridine water-oxidation / S.M. Barnett, K.I. Goldberg, J.M. Mayer. // *Electrocatalyst. Nature Chemistry.* – 2012. – Vol. 4. – P. 498–502.