

УДК 541.49:548.73

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНОГО ГЕКСААКВА-гексакис(2-ТИБАРБИТУРАТО)-ДИЕВРОПИЯ(III)

© 2014 г. Н. Н. Головнев<sup>1,\*</sup>, М. С. Молокеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

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

\*E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 19.02.2014 г.

Синтезирован комплекс  $[\text{Eu}_2(\text{HTBA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (I), где  $\text{H}_2\text{TBA}$  – 2-тиобарбитуровая кислота ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ), и методом РСА определена его структура (CIF file CCDC № 987519). Кристаллы I моноклинные:  $a = 14.1033(4)$ ,  $b = 10.0988(4)$ ,  $c = 15.4061(5)$  Å,  $\beta = 110.003(1)^\circ$ ,  $V = 2061.9(1)$ , пр. гр.  $P2/n$ ,  $Z = 2$ . Все три независимых лиганда  $\text{HTBA}^-$  координируются к  $\text{Eu}^{3+}$  через атомы кислорода. К одному из независимых ионов  $\text{Eu}^{3+}$  координированы шесть ионов  $\text{HTBA}^-$  (два концевых и четыре мостиковых) и две молекулы воды. Второй ион  $\text{Eu}^{3+}$  связан с четырьмя мостиковыми  $\text{HTBA}^-$  и четырьмя молекулами воды. Координационные полиэдры – квадратные антипризмы. Мостиковые  $\text{HTBA}^-$  объединяют антипризмы в слои. Структура стабилизирована многочисленными водородными связями и  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействием между  $\text{HTBA}^-$ .

DOI: 10.7868/S0132344X14090035

В последние 10–15 лет наблюдается большой интерес к металл-органическим гибридным материалам на основе лантанидов. Их преимуществом является высокая монохроматичность люминесцентного излучения [1]. Люминесценция биопроб с использованием комплексов лантанидов в качестве меток – один из самых высокочувствительных методов биотестирования – широко применяется в клинической диагностике и биотехнологии [2]. Комплексы также могут найти применение в высокотехнологичных устройствах: органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах, люминесцентных панелях [3].

В настоящей работе, в рамках систематического изучения структуры тиобарбитуратных комплексов металлов [4–10], получены монокристаллы и методом РСА установлена структура нового комплекса  $\text{Eu}(\text{III})$  с 2-тиобарбитуровой кислотой ( $\text{H}_2\text{TBA}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Последняя широко используется при синтезе препаратов, имеющих важное терапевтическое значение, например тиопентала натрия, тиобарбитала и тиобутабарбитала [11, 12]. Некоторые комплексы лантанидов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ ) с  $\beta$ -дикетонами сильно люминесцируют [2], а кислота  $\text{H}_2\text{TBA}$  содержит такой  $\beta$ -дикетонный фрагмент. Поэтому

синтез и изучение ее соединений с лантанидами представляет практический интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез  $[\text{Eu}_2(\text{HTBA})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (I).**  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (“х.ч.”) (0.177 г, 0.463 ммоль) растворяли в 10 мл воды и добавляли 0.200 г (1.39 ммоль) твердой  $\text{H}_2\text{TBA}$  (“х.ч.”) и 1 М  $\text{NaOH}$  до pH 4. Образовывался белый мелкокристаллический осадок, который через 6–8 ч отфильтровывали. При медленном испарении фильтрата в течение 2 мес. образовывались монокристаллы I, их отделяли и сушили на воздухе.

**РСА.** Исследован кристалл I желтого цвета размером  $0.35 \times 0.1 \times 0.08$  мм при 300 К. Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [13] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELXTL [14]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые

затем были идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме. В табл. 1 приведены параметры эксперимента и результаты уточнения структуры.

Структура I депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 987519; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В независимой части ячейки I содержатся два иона  $\text{Eu}^{3+}$  в частных позициях  $2e$  и  $2f$ , три иона  $\text{HTVA}^-$  и три молекулы воды в общих позициях. Две независимые позиции  $\text{Eu}^{3+}$  имеют одинаковую симметрию положения – ось второго порядка, однако координационное окружение ионов разное (рис. 1). Один из ионов  $\text{Eu}^{3+}$  связан с шестью ионами  $\text{HTVA}^-$  (двумя концевыми и четырьмя мостиковыми) и двумя молекулами воды, второй – с четырьмя мостиковыми  $\text{HTVA}^-$  и четырьмя молекулами воды. Координация ионов  $\text{HTVA}^-$  к ионам  $\text{Eu}^{3+}$  происходит только через атомы O. Длины связей  $\text{Eu}-\text{O}$  2.330(2)–2.495(2) Å типичны для комплексов  $\text{Eu}(\text{III})$  [15]. В структуре представлены три независимых иона  $\text{HTVA}^-$ , один концевой (**B**) и два мостиковых (**A** и **Б**). Их соответствующие геометрические параметры практически совпадают, например длины связей  $\text{C}-\text{O}$  1.253(3)–1.267(3),  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$  и  $\text{C}(5)-\text{C}(6)$  1.383(4)–1.393(4) и  $\text{C}-\text{S}$  1.676(3)–1.678(3) Å. Значения параметров свидетельствуют о делокализации электронной плотности в атомных группировках  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$  (рис. 1). Оба полиэдра  $\text{Eu}(1)\text{O}_8$  и  $\text{Eu}(2)\text{O}_8$  – квадратные антипризмы, связанные друг с другом мостиковыми  $\text{HTVA}^-$  с формированием бесконечного слоя в плоскости, перпендикулярной направлению  $x+z$  (рис. 2). В слое можно выделить 24-членный цикл  $r(24)$ , в котором содержатся оба атома  $\text{Eu}(1)$  и  $\text{Eu}(2)$ . Строение комплекса соответствует формуле  $[\text{Eu}_2(\text{HTVA}-\text{O}, \text{O}')_4(\text{HTVA}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  и названию *катена*-[тетраakis( $\mu_2$ -тиобарбитурато- $\text{O}, \text{O}'$ )-бис(тиобарбитурато- $\text{O}$ )-гексааква-диевропий(III)] (рис. 1 и 2).

Анализ структуры показал наличие двенадцати водородных связей (**BC**) (табл. 2)  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ , в которых участвуют все ионы  $\text{HTVA}^-$  и все молекулы воды. **BC** образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить слой, параллельный плоскости  $xu$  и супрамолекулярные мотивы  $\text{R}_2^2(8)$ ,  $\text{S}(6)$ ,  $\text{R}_2^2(28)$  и  $\text{R}_4^4(26)$  (рис. 3) [16]. При помощи программы PLATON [17] определены параметры  $\pi-\pi$ -взаимодействия между

**Таблица 1.** Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто формула	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{S}_6\text{Eu}_2$
$M$	1270.9
Пр. гр., $Z$	$P2/n, 2$
$a$ , Å	14.1033(4)
$b$ , Å	10.0988(4)
$c$ , Å	15.4061(5)
$\beta$ , град	110.003(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2061.9(1)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2.047
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.405
Всего отражений	24629
$2\theta_{\text{max}}$ , град	71.32
Независимых отражений ( $R_{\text{int}}$ ), $N_1$	9426 (0.0481)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$ , $N_2$	6870
Диапазон индексов $h, k, l$	$-12 \leq h \leq 23, -15 \leq k \leq 16, -25 \leq l \leq 16$
Весовая схема по $F^2$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0274P)^2 + 1.3193P]$ , $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число уточняемых параметров	299
$R$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0609
$R$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0373
$wR(F^2)$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0880
$wR(F^2)$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0775
GOOF	1.004
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	<0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ , $e/\text{Å}^3$	1.413/–1.902

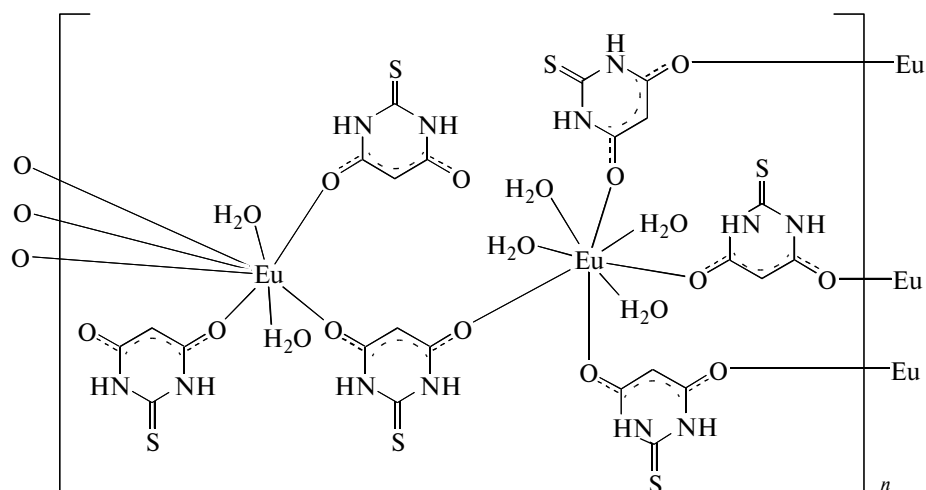


Рис. 1. Строение комплекса  $[\text{Eu}_2(\text{HTBA-O,O}')_4(\text{HTBA-O})_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ .

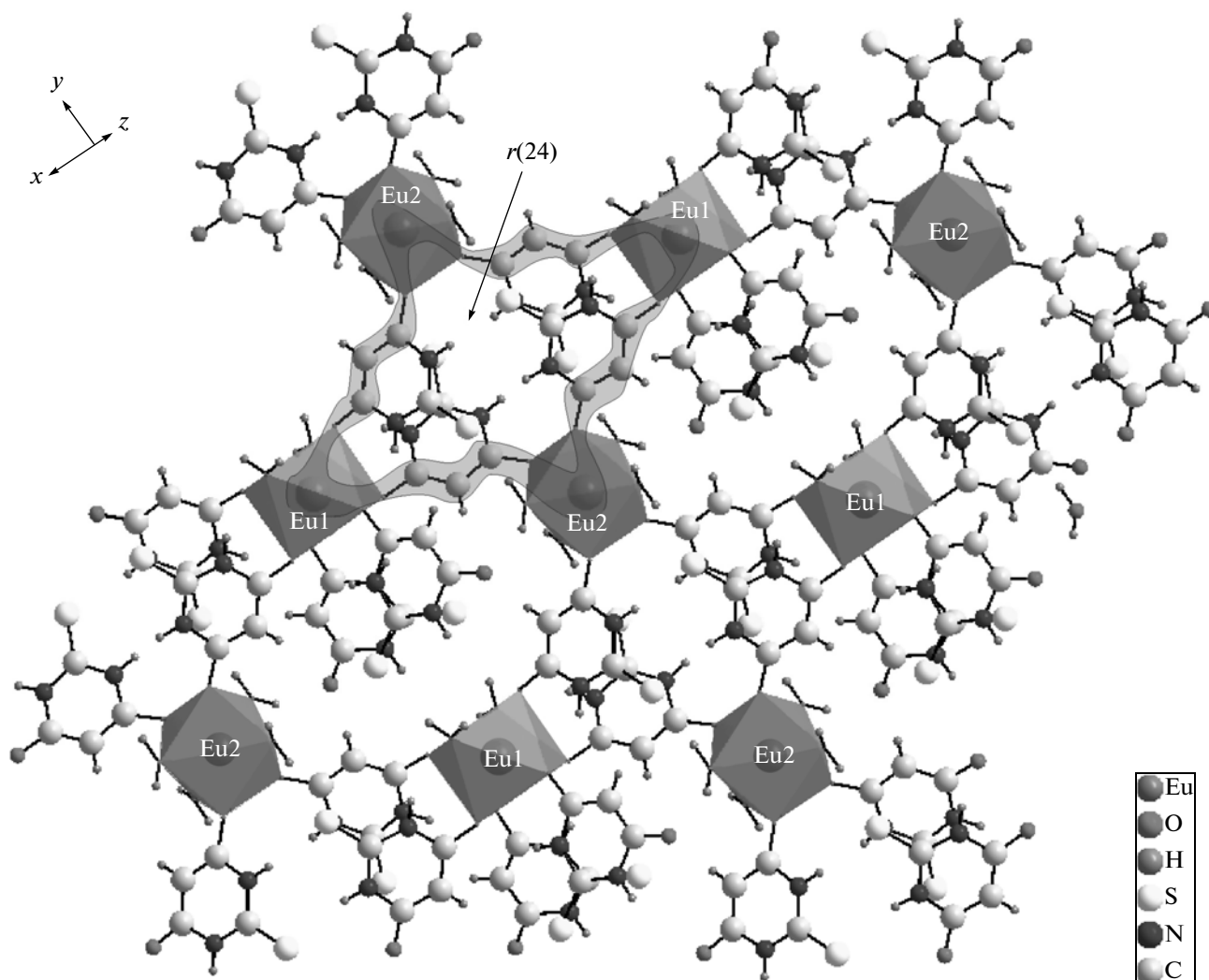
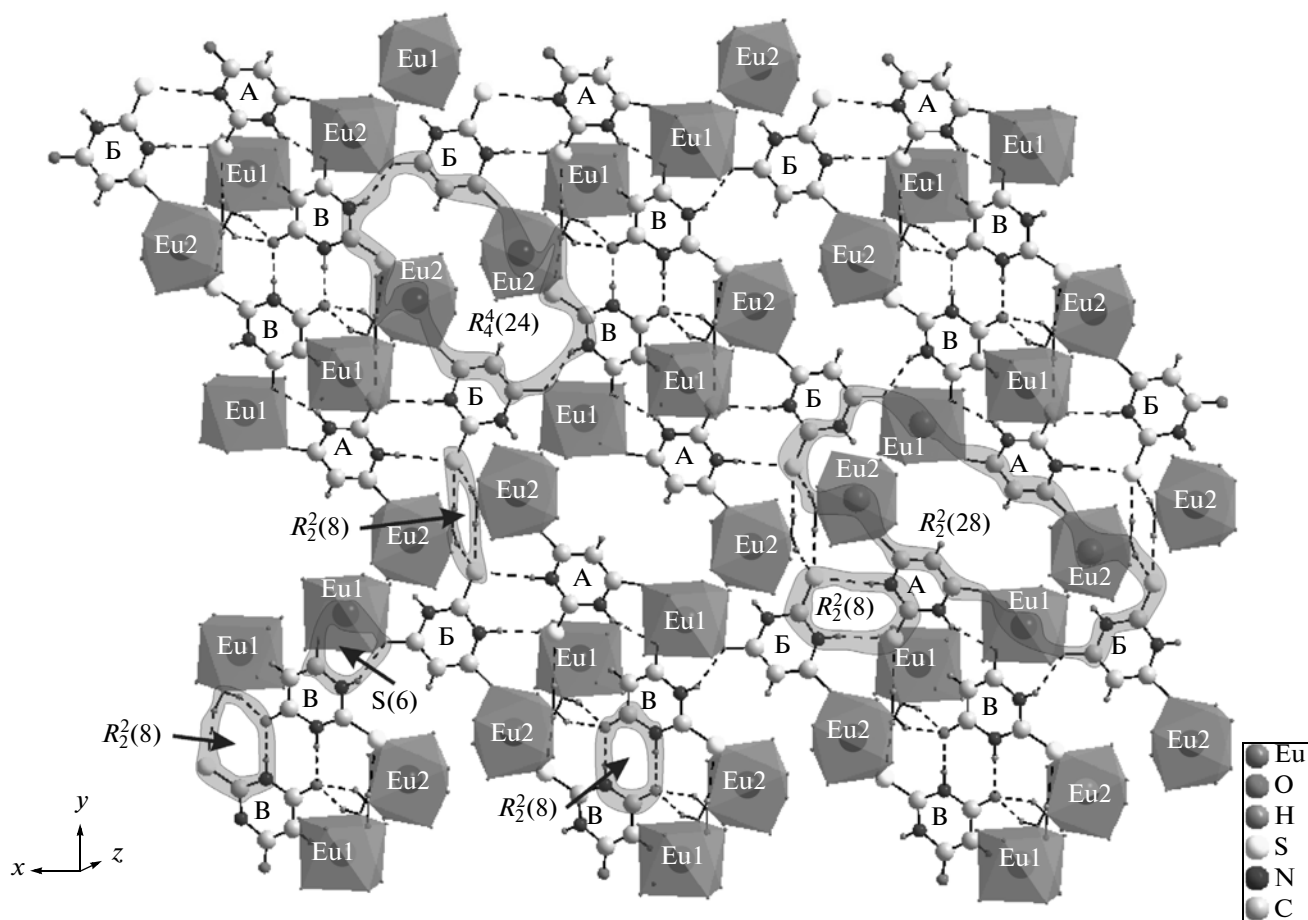


Рис. 2. Строение слоя, перпендикулярного направлению  $x + z$ . Циклический фрагмент структуры выделен полосой.

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

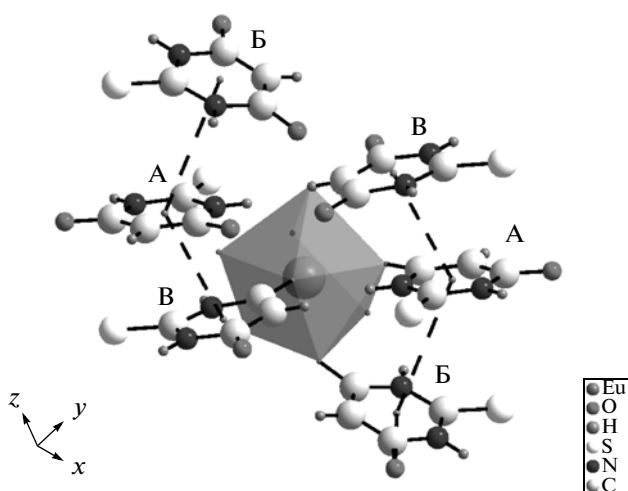
Контакт D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Преобразование для атома A
	D—H	H...A	D...A		
N(1A)—H(1A)...O(2C)	0.86	2.14	2.932(3)	154	$x, y, z$
N(1B)—H(1B)...O(1w)	0.86	2.36	3.132(4)	149	$x, y, z$
N(1C)—H(1C)...O(2B)	0.86	2.05	2.797(3)	145	$x, y, z$
N(3A)—H(3A)...S(2) <sup>i</sup>	0.86	2.53	3.384(3)	176	$x + 1, y, z$
N(3B)—H(3B)...S(1) <sup>ii</sup>	0.86	2.41	3.261(3)	169	$x - 1, y, z$
N(3C)—H(3C)...O(1C) <sup>iii</sup>	0.86	2.06	2.901(3)	164	$-x + 2, -y - 1, -z + 1$
O(1w)—H(11w)...S(3) <sup>iv</sup>	0.95(3)	2.38(2)	3.282(2)	158(3)	$x, y + 1, z$
O(1w)—H(12w)...O(1C) <sup>v</sup>	0.95(2)	1.85(3)	2.743(3)	157(4)	$-x + 2, -y, -z + 1$
O(2w)—H(21w)...S(2) <sup>vi</sup>	0.96(3)	2.31(3)	3.253(3)	170(3)	$-x + 1, -y, -z + 1$
O(2w)—H(22w)...S(2) <sup>vii</sup>	0.96(3)	2.36(2)	3.315(3)	176(4)	$x, y - 1, z$
O(3w)—H(31w)...O(1C) <sup>ii</sup>	0.96(4)	2.09(4)	2.962(4)	152(3)	$x - 1, y, z$
O(3w)—H(32w)...S(1) <sup>ii</sup>	0.96(2)	2.31(2)	3.238(3)	163(4)	$x - 1, y, z$

Рис. 3. Слой в плоскости  $xy$ , образованный водородными связями. Супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены. Буквами А, В и В на рис. 3, 4 обозначены независимые ионы НТВА<sup>-</sup>.

**Таблица 3.** Параметры  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия НТВА<sup>-</sup> в кристалле I\*

$Cg_1-Cg_j$	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	$Cg_{i-p}, \text{Å}$	Shift, Å
$Cg_1-Cg'_2$	3.916(2)	26.0(1)	26.5	18.8	3.506(1)	1.744(2)
$Cg_1-Cg''_3$	3.790(2)	9.6(1)	27.1	19.4	3.575(1)	1.258(2)

\*  $Cg_1$  – центр кольца N(1A), C(2A), N(3A), C(4A), C(5A), C(6A);  $Cg_2$  – центр кольца N(1B), C(2B), N(3B), C(4B), C(5B), C(6B);  $Cg_3$  – центр кольца N(1C), C(2C), N(3C), C(4C), C(5C), C(6C);  $Cg'_2$  получено из  $Cg_2$  преобразованием  $(3/2 - x, y, 1/2 - z)$ ;  $Cg''_3$  получено из  $Cg_3$  преобразованием  $(2 - x, -y, 1 - z)$ ;  $Cg_{i-p}$  – расстояние между центром кольца  $Cg_i$  и плоскостью кольца  $Cg_j$ , участвовавшего в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии.

**Рис. 4.**  $\pi$ - $\pi$ -Взаимодействие между центрами колец ионов НТВА<sup>-</sup>.

ионами НТВА<sup>-</sup> (табл. 3) типа “голова–хвост” (рис. 4).

Работа проведена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение НИР Сибирскому федеральному университету в 2014 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
2. *Zhang L., Wang Y., Ye Z. et al.* // Bioconjugate Chem. 2012. V. 23. P. 1244.
3. *Dzhabarov V.I., Knyazev A.A., Strelkov M.V. et al.* // Liquid Crystals. 2010. V. 37. № 3. P. 285.
4. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1193.
5. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 5. С. 968.
6. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Белаиш М.Ю.* // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. № 3. С. 566.
7. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V.* // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. № 23. P. 4119.
8. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 69. № 7. P. 704.
9. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al.* // Polyhedron. 2014. V. 70. P. 71.
10. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 122.
11. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: пособие для врачей. М.: Новая волна; Умеренков, 2008. 1206 с.
12. *Batmanie F.H., Shehata A.S., Moustafa M.A., Mashaly M.M.* // J. Am. Sci. 2012. V. 8. № 1. P. 481.
13. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
14. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
15. Cambridge Structural Database. Version 5.34. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2012.
16. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: Академкнига, 2007. 895 с.
17. *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool.* Utrecht (The Netherlands): Utrecht Univ., 2008.