

УДК 541.49:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
КАТЕНА-{ТРИС(1,3-ДИЭТИЛ-2-ТИБАРБИТУРАТА) ЕВРОПИЯ(III)}****Н.Н. Головнёв¹, М.С. Молокеев^{2,3}, С.Н. Верещагин⁴**¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия⁴Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Статья поступила 10 февраля 2015 г.

Синтезирован комплекс $[\text{Eu}(\text{DETBA})_3]_n$ (**I**), HDETBA — 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$), и методом РСА определена его структура. Кристаллы **I** триклин-ные: $a = 11,0205(2)$, $b = 11,8811(3)$, $c = 12,7312(2)$ Å, $\alpha = 100,933(1)$, $\beta = 109,704(1)$, $\gamma = 101,161(1)^\circ$, $V = 1479,88(5)$ Å³, пр. гр. $P-1$, $Z = 2$. Каждый из трех независимых ионов DETBA⁻ является мостиковым $\mu_2\text{-O, O'}$ -координированным лигандом. Координационный полиэдр Eu(III) представляет искаженный октаэдр. Мостиковые DETBA⁻ объединяют октаэдры в бесконечный двумерный слой. В структуре есть внутримолекулярные водородные связи, но отсутствуют межмолекулярные водородные связи и π — π взаимодействие. Результаты ИК спектроскопии и фотолюминесценции согласуются с данными РСА. Основным продуктом термического разложения **I** при 900 °С является оксисульфат $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

DOI: 10.15372/JSC20160120

Ключевые слова: кристаллическая структура, комплекс, европий(III), 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровая кислота, термический анализ, ИК спектроскопия, фотолюминесценция.

Металлорганические гибридные материалы на основе лантаноидов обладают высокой монокроматичностью люминесцентного излучения, что находит применение в клинической диагностике и биотехнологии [1, 2] и ряде высокотехнологичных устройств [3—5]. Так, оксид европия широко используется в трубках цветных телевизоров как активатор люминесценции красного фосфора ($\text{Eu}^{3+}:\text{YVO}_4$), а в последние годы в качестве красного фосфора выступают оксид Y_2O_3 или оксисульфид $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ допированные Eu. Соединения европия также применяются в мониторах компьютеров, в рентгеновских экранах, ртутных лампах, нейтронных сцинтилляторах, детекторах заряженных частиц [4, 5].

Ранее нами [6] синтезирован комплекс Eu(III) с 2-тиобарбитуровой кислотой (H_2TBA) и установлена его структура. В данной работе с целью изучения влияния заместителей в H_2TBA на молекулярное и супрамолекулярное строение комплексов Eu(III) изучены структура и некоторые свойства нового комплекса Eu(III) с N,N'-замещенным производным H_2TBA — 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой кислотой ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, HDETBA). В настоящее время отсутствуют данные о структуре комплексов металлов с HDETBA [7], помимо (Li, Na, K)DETBA [8]. Некоторые тиобарбитуровые кислоты используются в медицине под торговыми названиями

тиопентал натрия, тиобарбитал и тиобутабарбитал [9—11]. Тиобарбитуровые кислоты являются β -дикетонами, комплексы которых с Eu(III) обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции и высокой термической стабильностью, что делает их перспективными материалами, например при производстве светоизлучающих диодов [2, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровую кислоту (Sigma-Aldrich, CAS No. 110871-86-8, основного вещества ≥ 98 %), $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ), NaOH (ХЧ), KBr (ХЧ).

Синтез $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$ (**I**). 0,15 г (0,33 ммоль) $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, добавляли 0,20 г (1,0 ммоль) твердой HDETBA и 1М раствором NaOH доводили pH смеси до 4,5—5,0. После интенсивного перемешивания и измельчения комков HDETBA смесь оставляли на сутки, затем образовавшийся желтый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Монокристаллы выделялись при медленном испарении фильтрата при комнатной температуре. Результаты элементного анализа для **I** (найденно/вычислено, мас.%): C 39,1/38,45, H 4,62/4,44, N 11,0/11,21, S 12,57/12,83. Выход продукта 95 мас.%.

РСА. Интенсивности рентгеновских отражений от кристалла размерами 0,2×0,2×0,2 мм измерены при 296 К с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II с CCD детектором (Bruker AXS), MoK_α -излучение, $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$. Матрица ориентации и параметры ячейки определены и уточнены по 7161 отражениям. Ячейка соответствовала триклинной сингонии. Пространственная группа *P*-1 была определена из анализа статистики интенсивностей всех отражений. Учет поглощения рентгеновских лучей кристаллом введен из анализа интенсивностей эквивалентных рефлексов. После этого интенсивности эквивалентных рефлексов были усреднены и в дальнейшем использовались только независимые рефлексы.

Поиск модели проводился с помощью комплекса программ SHELX-2014 [13] прямыми методами. В результате найдены координаты всех неводородных атомов. В независимой части ячейки находились ион Eu^{3+} в общей позиции $2i$, три иона DETBA^- в общей позиции $2i$. Полученная структура уточнена методом наименьших квадратов с помощью SHELX-2014. Тепловые параметры всех неводородных атомов уточнялись в анизотропном приближении. Координаты атомов водорода иона DETBA^- были идеализированы. Анализ структуры на наличие дополнительных пропущенных элементов симметрии и возможных пустот при помощи программы PLATON [14] не выявил таковых.

Порошковая рентгенограмма продукта разложения кристаллов **I** снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и CuK_α -излучение. Почти все рефлексы были проиндексированы моноклинной ячейкой (*C2/c*) с параметрами, близкими к $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [15]. Таким образом, ее структура была использована в качестве стартовой модели уточнения Ритвельда. Уточнение реализовано при помощи программы TOPAS 4.2 [16], шло стабильно и дало низкие факторы недостоверности: $R_{wp} = 4,72$ %, $R_p = 3,74$ %, $\chi^2 = 1,11$, $R_B = 1,08$ % (рис. 1).

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA Jupiter 449С, который был сопряжен с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403С. Эксперименты проводились в потоке смеси 20 % O_2 —Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками, масса навески 4 мг. Температурная программа включала сегмент стабилизации температуры при 40 °С 30 мин, за которым следовал нагрев до 900 °С со скоростью 10 град./мин. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с $m/z = 18$ (H_2O), 28 (N_2 , CO), 30(NO), 32 (O_2), 44 (CO_2), 60 (COS) и 64(SO_2 , SO_3).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) воздушно-сухих образцов **I** сняты на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО, Россия) при 77 К. ИК спектры веществ в KBr регистрировали в диапазоне 400—4000 см^{-1} на спектрометре FTIR Nicolet 6700.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента даны в табл. 1.

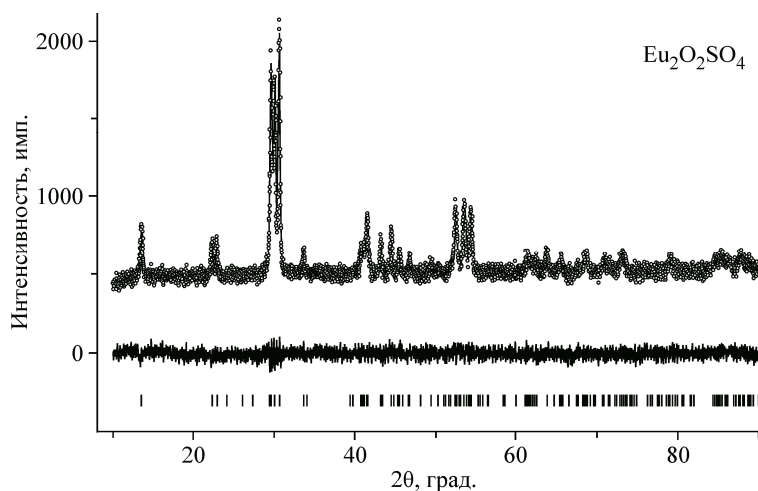


Рис. 1. Экспериментальная (точки), теоретическая (линия) и разностная (линия внизу) рентгенограммы результата уточнения Ритвельда продукта разложения кристалла **I**

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические характеристики **I** и параметры эксперимента

Кристаллографические данные	
Брутто формула	$C_{24}H_{33}EuN_6O_6S_3$
M_r	749,70
Пространственная группа; Z	$P-1$; 2
$a, b, c, \text{Å}$	11,0205(2), 11,8811(3), 12,7312(2)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	100,933(1), 109,704(1), 101,161(1)
$V, \text{Å}^3$	1479,88(5)
$D_x, \text{г/см}^3$	1,682
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2,379
Параметры сбора данных	
Число измер. / независ. рефлексов N_1	18798 / 7161
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$, N_2	6275
Учет поглощения	Мультисканирование
R_{int}	0,0279
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	56,61
h, k, l	$-14 \rightarrow 11, -15 \rightarrow 15, -13 \rightarrow 16$
Результаты уточнения	
$R / wR(F^2)$ (по N_1 рефлексам)	0,0353 / 0,0673
$R / wR(F^2)$ (по N_2 рефлексам)	0,0269 / 0,0633
S	0,999
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0325P)^2 + 1,2197P]$, где $P = \max(F_0^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	<0,028
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	0,777 / -0,799

Графическое представление всех кристаллических структур и молекул построено в программе DIAMOND [17]. Структура **I** депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер 1047007. Данные могут быть получены через сайт www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

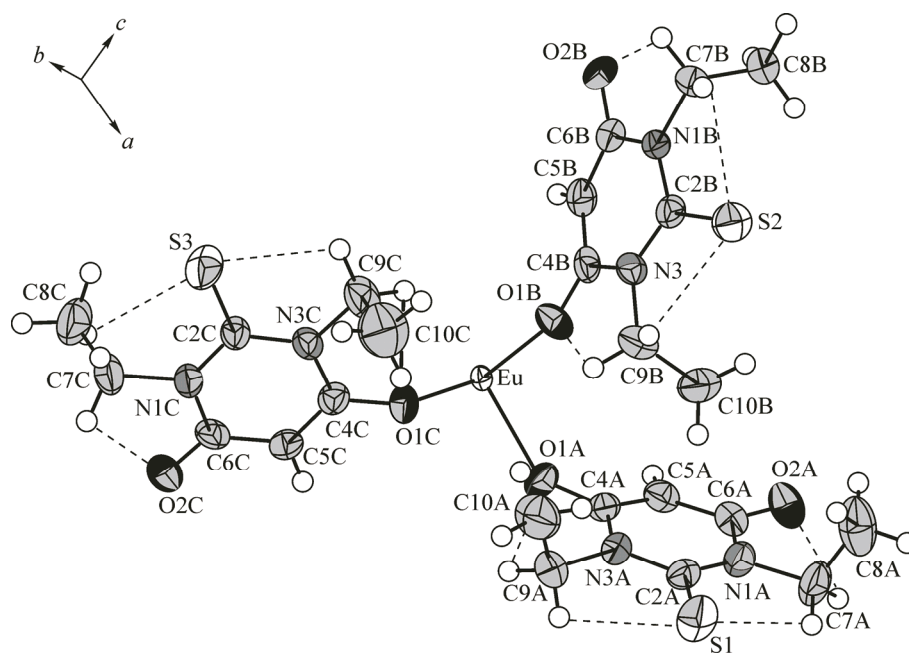


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.

Внутримолекулярные водородные связи показаны штриховыми линиями

Независимая часть ячейки комплекса I содержит катион Eu^{3+} и три аниона DETVA^- (рис. 2), два из которых имеют *цис*-, а один *транс*-конформацию. Эти обозначения разных конформаций использованы ранее в работе [8]. Все ионы DETVA^- координируются к Eu^{3+} через атомы кислорода, в итоге Eu^{3+} окружен шестью атомами кислорода (диапазон длин связей 2,207(2)—2,249(3) Å) с образованием октаэдра. Октаэдры не соприкасаются между собой непосредственно, однако они объединяются в бесконечный двумерный слой в плоскости *ac* $\mu_2\text{-O}_3\text{O}'$ мостиковыми ионами DETVA^- (рис. 3).

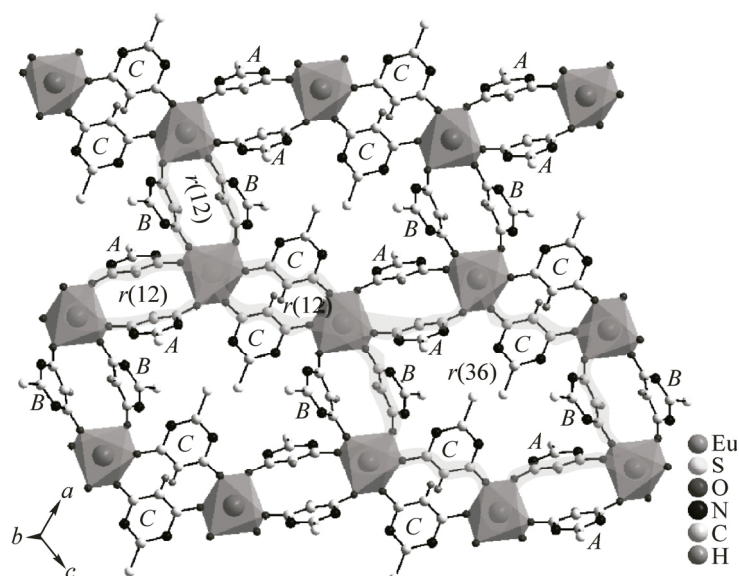


Рис. 3. Строение слоя в плоскости *ac*, образованного октаэдрами EuO_6 за счет мостиковых DETVA^- .

Для упрощения рисунка убраны группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ у ионов DETVA^- . Выделены циклические структуры, они обозначены буквой *r*, а в скобках приведена их размерность.

Буквами *A*, *B*, *C* обозначены три независимых иона DETVA^-

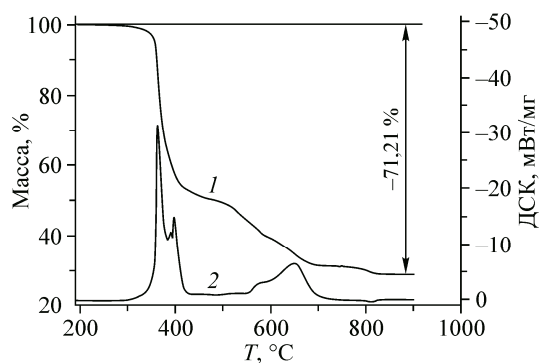


Рис. 4. ТГ (1) и ДСК (2) кривые для процесса окислительного разложения **I**

очередь, длины связей С4—О1 и С6—О2 в **I** (1,269—1,281 Å) превышают таковые в (Li, Na, K)DETBA (1,248—1,270 Å), что можно отнести за счет большего формального заряда иона Eu^{3+} и, как следствие, большего поляризующего воздействия его на связи С—О по сравнению с однозарядными ионами Li^+ , Na^+ и K^+ . Следует отметить, что длины связей С4—О1 и С6—О2 в HDETBA с тиомонокарбониль-

ной структурой существенно отличаются друг от друга [19, 20], но при образовании соединений (Li, Na, K)DETBA и **I** происходит замещение протона в HDETBA на ион металла и μ_2 -O,O'-координация DETBA⁻, которые приводят к выравниванию электронной плотности в молекулярном фрагменте O1—C4—C5(H)—C6—O2. Ранее это наблюдали для 2-тиобарбитуратных комплексов металлов [21].

По данным термического анализа в окислительной атмосфере комплекс **I** устойчив до 250—280 °С. При более высоких температурах на кривых ТГ и ДСК термического разложения можно выделить три температурные области превращения (рис. 4), отличающиеся по знаку теплового эффекта и составу продуктов.

На первом этапе, который начинался около 280 °С и протекал со значительным выделением тепла, снижение массы сопровождалось появлением в масс-спектре ионов с m/z 18, 30, 44, 60 и 64 (рис. 5). Наиболее вероятно, что в этом температурном интервале происходит окислительное разложение органического компонента соли с образованием газообразных продуктов окисления (CO_2 , H_2O , NO , COS , SO_2) и карбонизация непрореагировавшей части; потеря массы на этом участке составляет около 51 %.

На втором также экзотермическом этапе при 450—750 °С происходит дополнительное окисление карбонизированного остатка, который содержит значительные количества серы и азота, но практически не содержит водорода (см. рис. 5, *A* и *B*). Снижение массы на последнем эндотермическом этапе превращения сопровождается увеличением интенсивности иона $m/z = 64$ (см. рис. 4, 5, *B*). Выделение на нем SO_2 при 750—900 °С, скорее всего, соответствует разложению сульфата Eu(III) (уравнение 1), протекающему около 800 °С [22]. Общая потеря массы (Δm) при нагревании **I** до 900 °С составляет 71,21 %, что хорошо соответствует теоретическому значению для процесса (2)

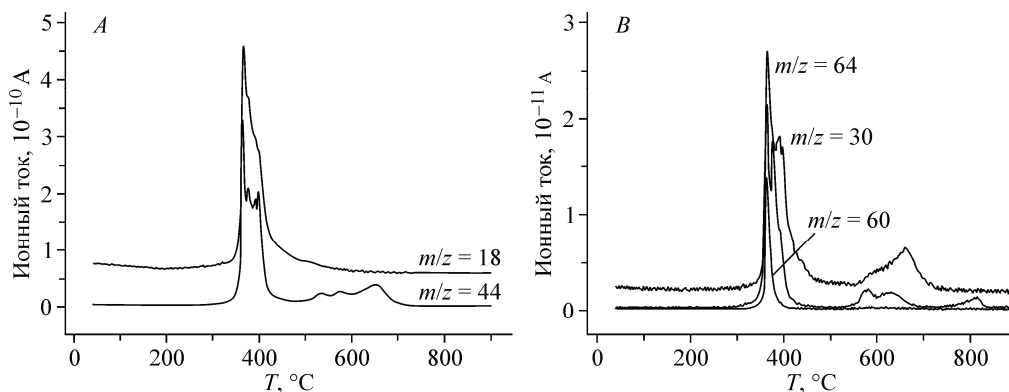
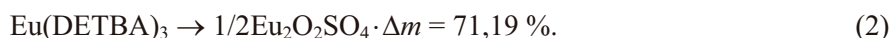
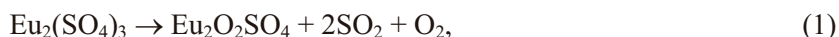


Рис. 5. Масс-спектральные интенсивности ионов с m/z 18, 30, 44, 60 и 64 для процесса окислительного разложения **I**

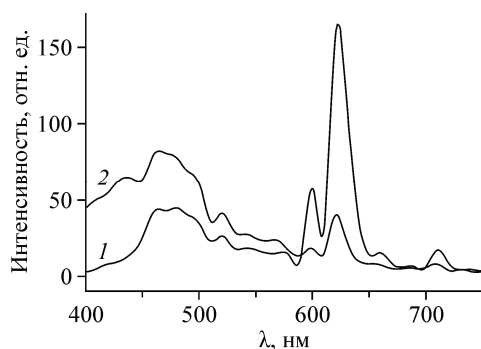


Рис. 6. Спектры фотолуминесценции $\text{Eu}(\text{DETBA})_3$ (1) и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (2)

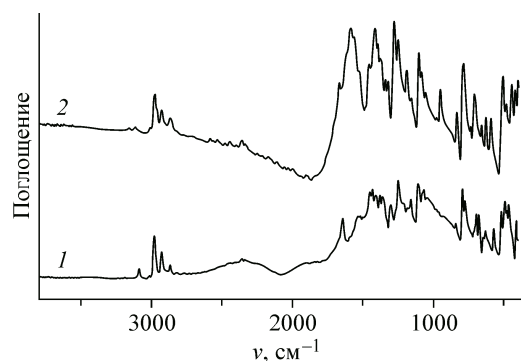


Рис. 7. Обзорные ИК спектры HDETBA (1) и I (2)

Оксисульфаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ обладают большой емкостью по атомам кислорода [22] и перспективны в качестве устойчивых к отравлению серой катализаторов реакции получения водорода из CO и H_2O [23]. Термическое разложение I представляет новый способ получения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

На рис. 6 приведены спектры ФЛ при 77 К воздушно-сухих I и продукта его термического разложения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, полученные возбуждением при 273 нм (наиболее интенсивная полоса в спектре возбуждения). При комнатной температуре люминесценции образцов не наблюдается. Спектры ФЛ обусловлены $f-f$ -люминесценцией $\text{Eu}(\text{III})$. Наблюдается полное совпадение наблюдаемых полос для I и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в диапазоне 500—750 нм. Интенсивная линия при 620 нм относится к электродипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ [3, 24]. Малоинтенсивные полосы при 710 и 600 нм отнесены к переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ соответственно. Отсутствие полосы электродипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ при 577—581 нм согласуется с установленной РСА высокой симметрией O_h комплекса $\text{Eu}(\text{III})$. Интенсивность полосы перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ гораздо выше, чем ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, т.е. ион Eu^{3+} не находится в центре инверсии. Следует отметить, что люминесцентное излучение, соответствующее упомянутым выше переходам, применимо в светотехнике, в качественном и количественном анализе, при получении люминесцентных изображений [3, 5].

В ИК спектре кристаллической HDETBA (рис. 7) интенсивная полоса при 1646 cm^{-1} ранее отнесена к колебанию $\nu(\text{C}=\text{O})$ [17]. Наряду с ней, в ИК спектре I в области колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ появились три интенсивные полосы при 1667 , 1587 и 1563 cm^{-1} , которые указывают на координацию лиганда через атом кислорода. Сильную полосу в ИК спектре HDETBA и I при 1160 cm^{-1} , как и в случае 2-тиобарбитуровой кислоты [25], можно отнести к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$. Неизменность положения и интенсивности этой полосы согласуется с отсутствием координации DETBA^- через атомы S. Таким образом, результаты ИК спектроскопии косвенно подтверждают рентгеноструктурные данные.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение НИР Сибирскому федеральному университету в 2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heffen M.C., Matosziuk L.M., Meade T.J. // Chem. Rev. – 2014. – **114**, N 8. – P. 4496 – 4539.
2. Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F. // Chem. Rev. – 2013. – **113**, N 1. – P. 192 – 270.
3. Cotton S. Lanthanide and Actinide Chemistry. – UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006.
4. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A., Ananias D. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – **40**. – P. 926 – 940.
5. Binnemans K. // Chem. Rev. – 2009. – **109**, N 9. – P. 4283 – 4374.
6. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. // Координац. химия. – 2014. – **40**, № 9. – С. 564 – 568.
7. Cambridge Structural Database. Version 5.35. – University of Cambridge, UK, November, 2013.
8. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N. et al. // Polyhedron. – 2015. – **85**. – P. 493 – 498.
9. Машковский М.Д. Лекарственные средства: пособие для врачей. – М.: РИА Новая волна, 2008.
10. Справочник биохимика: Пер. с англ. / Р. Досон, Д. Элиот, У. Элиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991.

11. *Bamanie F.H., Shehata A.S., Moustafa M.A., Mashaly M.M.* // J. Amer. Sci. – 2012. – **8**, N 1. – P. 481 – 485.
12. *Tian H., Tang R., Zhao M.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2013. – **2**, N 3. – P. 33 – 38.
13. *Sheldrick G.M.* // Acta. Cryst. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
14. PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2008.
15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2008.
16. *Hartenbach I., Schleid T.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – **628**. – P. 2171.
17. *Brandenburg K., Berndt M.* // DIAMOND — Visual Crystal Structure Information System CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.
18. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
19. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Cryst. – 1976. – **B32**, N 2. – P. 481 – 482.
20. *Bideau J.P., Huong P.V., Toure S.* // Acta Cryst. – 1977. – **B33**, N 12. – P. 3847 – 3849.
21. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.
22. *Machida M., Kawamura K., Ito K., Ikeue K.* // Chem. Mater. – 2005. – **17**, N 6. – P. 1487 – 1492.
23. *Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Appl. Catal. – 2011. – **B106**. – P. 255 – 263.
24. *Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г., Жихарева П.А., Карасев В.Е.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 6. – С. 1200 – 1205.
25. *Mendez E., Cerda M.F., Gancheff J.S. et al.* // J. Phys. Chem. – 2007. – **C111**, N 8. – P. 3369 – 3383.