

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

### СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2-ТИБАРБИТУРАТОВ Nd(III), Gd(III) И Tb(III)<sup>#</sup>

© 2019 г. Н. Н. Головнев<sup>1, \*</sup>, М. С. Молокеев<sup>1, 2, 3,</sup>, И. В. Стерхова<sup>4</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия<sup>3</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения, ул. Серышева, 47, Хабаровск, 680021 Россия<sup>4</sup>Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

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

Поступила в редакцию 28.12.2018 г.

После доработки 15.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Получены комплексы  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mu_2\text{-Htba}-\text{O}, \text{O}')_4(\text{Htba}-\text{O})_2]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb (I), Gd (II), Nd (III)}$ ;  $\text{H}_2\text{tba}$  – 2-тиобарбитуровая кислота). По данным монокристалльного РСА, моноклинные кристаллы I–III изоструктурны. Они содержат три независимых лиганда  $\text{Htba}^-$  (один концевой и два мостиковых) и два независимых иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Один ион  $\text{Ln}^{3+}$  координирует шесть ионов  $\text{Htba}^-$  (два концевых и четыре  $\text{O}, \text{O}'$ -мостиковых) и две молекулы воды, другой – четыре  $\text{O}, \text{O}'$ -мостиковых иона  $\text{Htba}^-$  и четыре молекулы воды с образованием квадратных антипризм. Антипризмы связаны мостиковыми ионами  $\text{Htba}^-$  в слои. Многочисленные водородные связи и  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия стабилизируют структуру соединений. При термическом разложении на воздухе III переходит в  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , а I и II превращаются в смеси, содержащие оксиды и оксисульфаты.

**Ключевые слова:** 2-тиобарбитураты лантанидов(III), строение, термическая устойчивость

DOI: 10.1134/S0044457X19090137

#### ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические координационные полимеры лантанидов(III) обладают высокой монокроматичностью люминесцентного излучения и используются в клинической диагностике и биотехнологии, органических светодиодах, дисплеях, оптических усилителях, лазерах [1–4]. Одним из многофункциональных лигандов, способных образовывать с ионами металлов координационные полимеры различного строения, является 2-тиобарбитуровая кислота (рис. 1) [5], производные которой – тиобарбитураты – используются в качестве лекарственных средств [6]. В настоящей работе в рамках систематического изучения структуры и свойств 2-тиобарбитуратных и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуратных комплексов лантанидов [7–10] получены и структурно охарактеризованы три изоструктурных комплекса  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{tba})_6]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb (I), Gd (II), Nd (III)}$ ) с потенциально полезными люминесцентными и магнитными свойствами [3, 4]. Исследовано их термическое разложение в воздушной атмосфере.

<sup>#</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X19090137

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали без дополнительной очистки  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{tba}$  и  $\text{NaOH}$  (все марки “х. ч.”).

**Синтез  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb (I), Gd (II) и Nd (III)}$ ).** Гидраты солей лантанидов (0.463 ммоль) растворяли в 10 мл воды и добавляли 0.200 г (1.39 ммоль) твердой  $\text{H}_2\text{tba}$ , затем смесь нейтрализовали 1 М раствором  $\text{NaOH}$  до pH 4. Образовались мелкокристаллические осадки I (желтый), II (красный) и III (фиолетовый), которые отфильтровывали через 8 ч. Выход соединений 60–70%.

	C	H	N	S
Найдено, %:	22.1;	2.47;	12.8;	14.8.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{S}_6\text{Tb}_2$ (I)				
вычислено, %:	22.4;	2.35;	13.1;	15.0.
	C	H	N	S
Найдено, %:	22.1;	2.55;	12.9;	14.7.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Gd}_2\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{S}_6$ (II)				
вычислено, %:	22.5;	2.36;	13.1;	15.0.

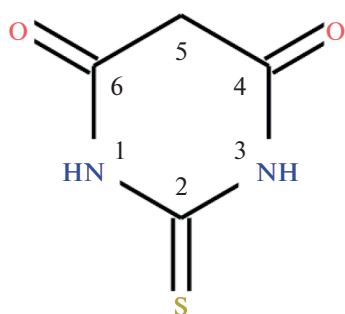


Рис. 1. Графическая формула молекулы 2-тиобарбитуровой кислоты ( $H_2tba$ ).

	C	H	N	S
Найдено, %:	22.7;	2.66;	13.0;	15.0.
Для $C_{24}H_{30}N_{12}Nd_2O_{18}S_6$ (III)				
вычислено, %:	23.0;	2.41;	13.4;	15.3.

При медленном испарении фильтратов в течение 2–4 нед. образовывались соответствующие монокристаллы, которые отделяли фильтрованием и сушили на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Интенсивность рентгеновских отражений от призматических кристаллов I–III с размерами  $0.2 \times 0.3 \times 0.4$  мм измерена при 100 К с помощью монокристалльного дифрактометра D8 VENTURE (Bruker AXS,  $MoK_{\alpha}$ -излучение). Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [11] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELXTL [12]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые затем идеализировали и уточняли в связанной с основными атомами форме. В табл. 1 при-

ведены параметры экспериментов и результаты уточнения структур.

Экспериментальные рентгенограммы мелкокристаллических порошков I–III совпадают с теоретически рассчитанными из данных PCA для соответствующих монокристаллов, что подтверждает их фазовую идентичность. Сравнение этих рентгенограмм приведено на рис. S1.

Структуры I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1576288, 1576438 и 1576287 соответственно); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Термическое разложение соединений изучено на термическом анализаторе SDT-Q600, совмещенном с FT-IR спектрометром Nicolet380 для качественного определения выделяющихся газов (скорость воздушного потока 50 мл/мин, скорость нагревания 10 град/мин, температурный интервал 24–850°C).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I–III вместе с  $[Eu_2(H_2O)_6(Htba)_6]_n$  [7] и  $[Sm_2(H_2O)_6(Htba)_6]_n$  [10] составляют ряд изоструктурных соединений  $[Ln_2(H_2O)_6(Htba)_6]_n$ . В независимой части ячеек содержатся два иона  $Ln^{3+}$  в частных позициях, три иона  $Htba^-$  и три молекулы воды в общих позициях. Ионы  $Htba^-$  связаны с катионами  $Ln^{3+}$  только через атомы O. Два независимых иона  $Ln^{3+}$  имеют разное координационное окружение (рис. 2). Полиэдры  $Ln(1)O_8$  и  $Ln(2)O_8$  – квадратные антипризмы, связанные друг с другом мостиковыми  $Htba^-$  с формированием бесконечного слоя в плоскости, перпендикулярной направлению  $a + c$  (рис. 3). В результате мостиковой O,O'-координации ионов  $Htba^-$  к  $Ln^{3+}$  образуются 24-членные циклы. Строе-

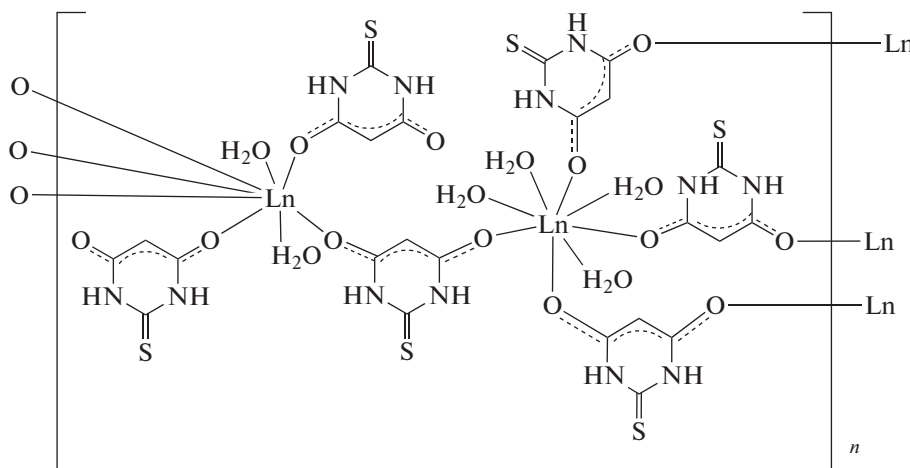


Рис. 2. Строение комплексов  $[Ln_2(H_2O)_6(Htba-O,O')_4(Htba-O)_2]_n$ .

Таблица 1. Параметры эксперимента и результаты уточнения структур

Кристалл	I	II	III
Цвет	Желтый	Красный	Фиолетовый
Брутто-формула	$C_{24}H_{30}N_{12}O_{18}S_6Tb_2$	$C_{24}H_{30}Gd_2N_{12}O_{18}S_6$	$C_{24}H_{30}N_{12}Nd_2O_{18}S_6$
$M_r$	1284.80	1281.46	1255.44
Пр. гр., $Z$	$P2/n, 2$	$P2/n, 2$	$P2/n, 2$
$a, \text{Å}$	13.9922 (4)	14.026 (1)	14.1330 (8)
$b, \text{Å}$	10.0297 (3)	10.0613 (8)	10.1339 (6)
$c, \text{Å}$	15.3486 (5)	15.325 (1)	15.3565 (8)
$\beta$ , град	109.981 (1)	110.017 (2)	110.750 (2)
$V, \text{Å}^3$	2024.3 (1)	2032.0 (3)	2056.7 (2)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.108	2.094	2.027
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.864	3.633	2.889
Всего отражений	59004	62552	62764
$2\theta_{\text{max}}$ , град	60.158	60.42	60.822
Независимых отражений $N_1 (R_{\text{int}})$	5935 (0.0445)	5994 (0.0457)	6082 (0.0410)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$ , $N_2$	5566	5602	5562
Диапазон индексов $h, k, l$	$-19 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$	$-19 \leq h \leq 19, -14 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 21$	$-19 \leq h \leq 19, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$
Весовая схема по $F^2$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0202P)^2 + 4.4974P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0301P)^2 + 4.401P]$ $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0238P)^2 + 3.9105P]$
Число уточняемых параметров	299	299	299
$R$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0223	0.0242	0.0255
$R$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0199	0.0213	0.0217
$wR(F^2)$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0513	0.0581	0.0570
$wR(F^2)$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0502	0.0565	0.0554
GOOF	1.055	1.012	1.121
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	Не уточнялся	Не уточнялся
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	<0.001	<0.001	<0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	0.529/–1.785	0.708/–2.043	0.707/–1.680

ние рассматриваемых комплексов соответствует общей формуле  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba}-\text{O}, \text{O}')_4(\text{Htba}-\text{O})_2]_n$ .

Основные геометрические характеристики соединений I–III даны в Приложении (табл. S1). Длины связей Ln–O лежат в интервале 2.3–2.5 Å и имеют обычные значения [13]. Они, как и объемы элементарных ячеек  $V$  (табл. 1), закономерно увеличиваются при переходе от соединения I к III, что объясняется монотонным увеличением кристаллографического радиуса ( $r$ ) иона  $\text{Ln}^{3+}$  [14]. Структуры

$[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6]_n$  [10] и  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6]_n$  [7] определены при других температурах (соответственно 296 и 300 K), поэтому зависимость  $V$  от  $r$  для комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6]_n$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ) оказалась немонотонной.

Геометрические параметры независимых ионов  $\text{Htba}^-$  (одного концевое и двух мостиковых) во всех трех соединениях практически совпадают (табл. S1), например, длины связей C–O (1.257(2)–1.273(2) Å), C(4)–C(5) и C(5)–C(6)

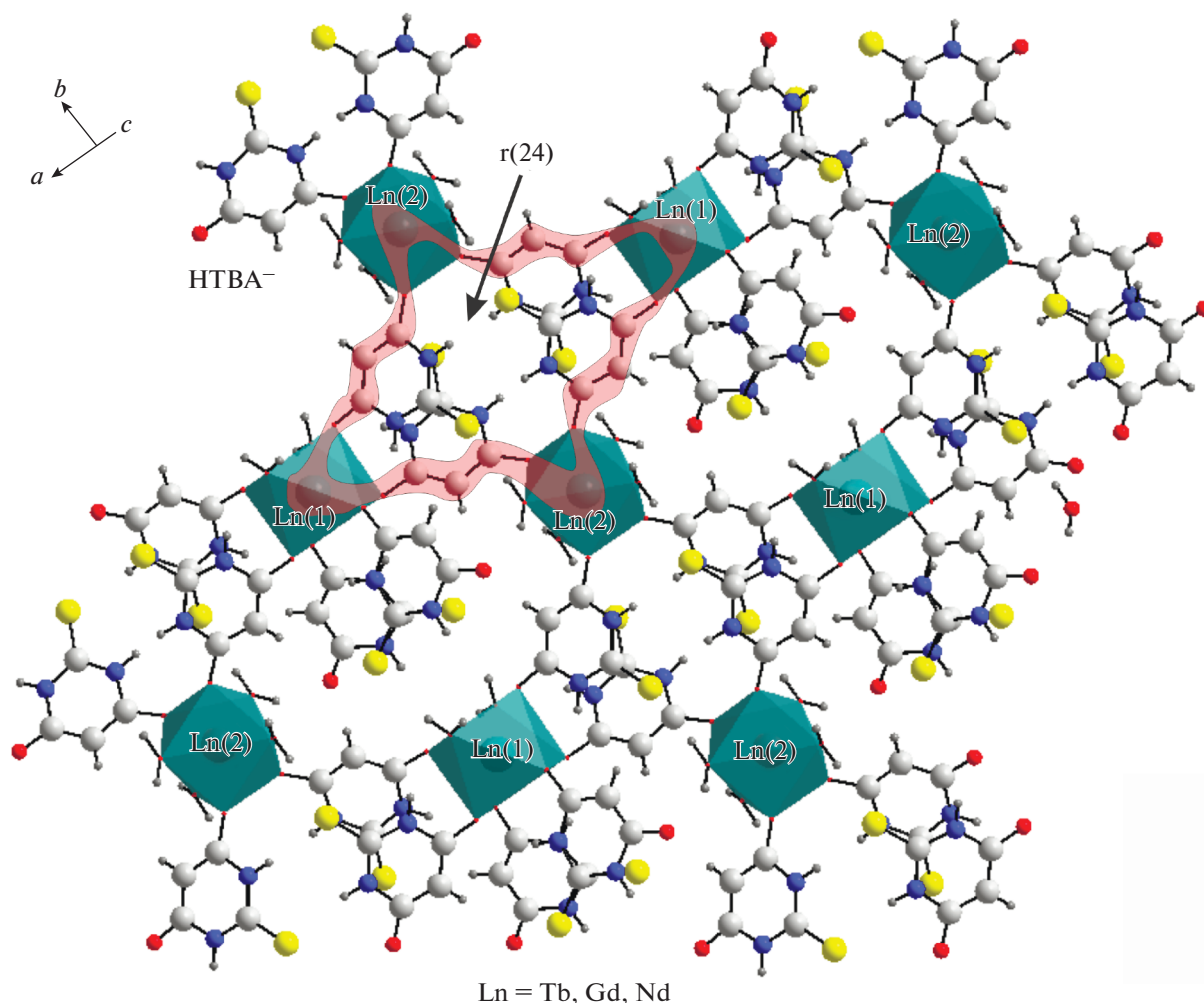


Рис. 3. Строение слоя, перпендикулярного направлению  $a + c$ . Циклический фрагмент структуры выделен полосой.

(1.389(3)–1.398(3) Å), C–S (1.678(2)–1.684(2) Å) и валентный угол C(6A)–C(5A)–C(4A) (119.8°–119.9°).

В I–III образуются двенадцать водородных связей (ВС) N–H...O, N–H...S, O–H...O и O–H...S (табл. S2), в которых участвуют все ионы  $\text{Htba}^-$  и все молекулы воды. ВС образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить супрамолекулярные мотивы  $R_2^2(8)$ ,  $S(6)$ ,  $R_2^2(28)$  и  $R_4^4(26)$  [15]. При помощи программы PLATON [16] определены параметры  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия между ионами  $\text{Htba}^-$  (табл. S3) типа “голова–хвосту”.

Термическое разложение I–III протекает в несколько стадий (рис. 4). На первой стадии происходит дегидратация комплексов с образованием не идентифицированных РФА кристаллических фаз. Экспериментальные потери массы веществ ( $\Delta m_{\text{эксп}}$ ) оказались близки к вычисленным ( $\Delta m_{\text{выч}}$ ) в предположении удаления всех шести молекул

$\text{H}_2\text{O}$  (для I  $\Delta m_{\text{эксп}} = 8.71\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 8.41\%$ ; для II  $\Delta m_{\text{эксп}} = 9.03\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 8.50\%$ ; для III  $\Delta m_{\text{эксп}} = 8.60\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 8.61\%$ ). Дегидратация сопровождается эндоэффектами на кривых ДСК (255°, 311° для I; 247° – II и 246° – III). Окисление органического лиганда в I–III начинается при ~300°C. В диапазоне 400–800°C этот процесс сопровождается двумя–тремя экзоэффектами и выделением газов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{SO}_2$ . По данным РФА, при 800°C конечным продуктом разложения III, как и в случае термолиты  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [8], является чистый  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\Delta m_{\text{эксп}} = 33.0\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 33.2\%$ ). Оксисульфаты  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  обладают большой емкостью по атомам кислорода [17] и перспективны в качестве устойчивых к отравлению серой катализаторов реакции получения водорода из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [18]. Термическое разложение III можно рассматривать как альтернативный способ получения оксисульфата Nd(III), который, в свою оче-

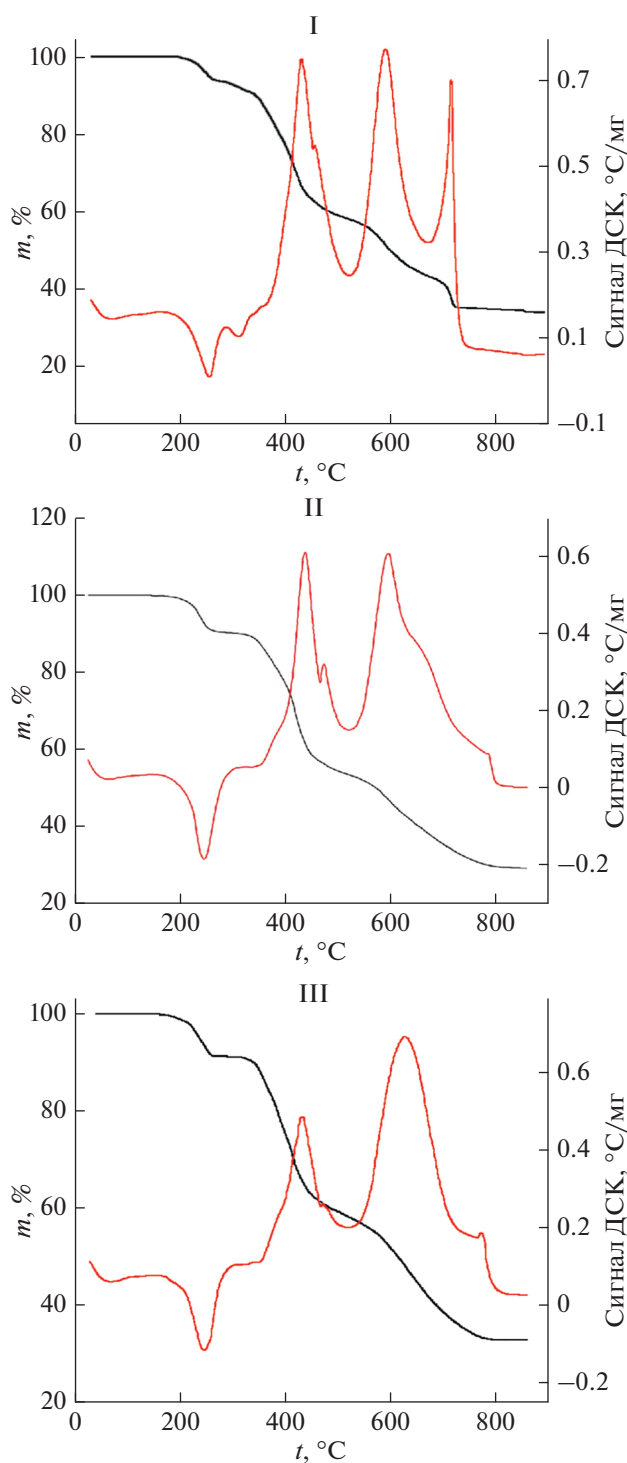


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК для комплексов I–III при разложении на воздухе.

редь, может служить прекурсором для получения перспективного лазерного материала  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  [19]. Конечные продукты разложения I и II представляют смеси соответствующих оксидов и оксисульфатов. Состав промежуточных продуктов разложения соединений не изучали.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При  $800^\circ\text{C}$  одни тиобарбитуратные комплексы переходят в оксисульфаты  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  (комплекс III),  $\text{Sm}$  [10],  $\text{Eu}$  [7]), а другие (I и II) превращаются в смеси, содержащие преимущественно оксиды  $\text{TbO}_2$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  соответственно и относительно небольшие количества  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ). Различный состав продуктов термического разложения  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6]_n$  можно объяснить уменьшением энтальпий образования оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с увеличением порядкового номера лантанида [20].

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Сибирскому федеральному университету в 2017–2019 гг. (4.7666.2017/БЧ). Рентгенографические данные получены с использованием оборудования Байкальского и Красноярского центров коллективного пользования СО РАН.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Рис. S1.** Экспериментальная, теоретическая и разностная рентгенограммы кристаллов: а) I; б) II; в) III после уточнения методом Ритвельда.

**Рис. S2.** Рентгенограмма продукта термоллиза III при  $800^\circ\text{C}$ .

**Таблица S1.** Основные длины связей ( $\text{\AA}$ ) и углы (град) в  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{tba})_6]_n$ .

**Таблица S2.** Геометрические параметры водородных связей в структурах.

**Таблица S3.** Параметры  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействия  $\text{Htba}^-$  в кристаллах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heffern M.C., Matosziuk L.M., Meade T.J.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 8. P. 4496. <https://doi.org/10.1021/cr400477t>
2. *Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 1. P. 192. <https://doi.org/10.1021/cr2004103>
3. *Cotton S.* Lanthanide and Actinide Chemistry. UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006. 263 p.
4. *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
5. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* 2-Тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. 252 с. [*Golovnev N.N., Molokeev M.S.* 2-Thiobarbituric Acid and its Complexes with Metals: Synthesis, Structure, and Properties [in Russian], Sib. Feder. Univ, Krasnoyarsk (2014).]
6. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: пособие для врачей. М.: РИА “Новая волна”: Издатель Умеренков, 2008. 1206 с.

7. *Golovnev N.N., Molokeev M.S.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 9. P. 648. [*Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 9. С. 564. <https://doi.org/10.7868/S0132344X14090035>] <https://doi.org/10.1134/S1070328414090036>
8. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 11. P. 1865. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1031119>
9. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N.* // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. № 1. P. 167. [*Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Верещагин С.Н.* // Журн. структур. химии. 2016. Т. 57. № 1. С. 193. <https://doi.org/10.15372/JSC20160122>] <https://doi.org/10.1134/S0022476616010200>
10. *Golovnev N.N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 3. P. 539. [*Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Стерхова И.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 3. С. 584. <https://doi.org/10.15372/JSC20170316>] <https://doi.org/10.1134/S0022476617030155>
11. *Sheldrick G.M.* SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
12. *Sheldrick G.M.* SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
13. Cambridge Structural Database, Version 5.37. Cambridge, UK: Univ. of Cambridge, 2015.
14. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. № 5. P. 925. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
15. *Стюд Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. / Пер. с англ. под ред. Цивадзе А.Ю., Арсланова В.В., Гарновского А.Д. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2007. 895 с.
16. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2008.
17. *Machida M., Kawamura K., Ito K., Ikeue K.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 6. P. 1487. <https://doi.org/10.1021/cm0479640>
18. *Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Appl. Catal. 2011. B. 106. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.037>
19. *Lessard J.D., Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 40. P. 4857. <https://doi.org/10.1039/C2CC31105D>
20. *Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Kislytsyn A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 9. P. 1482. [*Андреев П.О., Сальникова Е.И., Кислицын А.А.* // Журн. физ. химии. А. 2013. Т. 87. № 9. С. 1499.] <https://doi.org/10.1134/S0036024413080050>
21. *Хамидов Ф.А., Мирсаидов И.У., Бадалов А.* // Докл. АН Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. № 8. С. 676.