

DOI: 10.17516/1998-2836-0198

УДК 541.49:548.73

## The Structure and Properties of Fe(II) 1,10-Phenanthroline-Thiobarbiturate

**Nicolay N. Golovnev<sup>\*a</sup>, Maxim S. Molokeyev<sup>a,b,c,\*</sup>,  
Irina V. Sterkhova<sup>d</sup> and Timur Yu. Ivanenko<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*<sup>b</sup>Kirensky Institute of Physics, FRC KSC SB RAS  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*<sup>c</sup>Far Eastern State Transport University  
Khabarovsk, Russian Federation*

*<sup>d</sup>Favorsky Institute of Chemistry SB RAS  
Irkutsk, Russian Federation*

Received 21.05.2020, received in revised form 04.07.2020, accepted 03.09.2020

*Abstract.* The structure of the mononuclear complex  $[\text{Fe}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**I**), where Bipy – 2,2'-dipyridine,  $\text{H}_2\text{tba}$  – 2-thiobarbituric acid ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ), was determined by single crystal X-ray diffraction technique (cif-file CCDC No. 1831367). Crystals **I** are rhombic:  $a = 17.4697$  (7),  $b = 11.7738$  (4),  $c = 13.4314$  (5) Å,  $V = 2762.6(2)$  Å<sup>3</sup>, space group  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . Two nitrogen atoms of the Bipy molecule and two water molecules are located in the equatorial plane of the octahedral complex, and two S-coordinated  $\text{Htba}^-$  ions the axial positions are occupied. The structure is stabilized by N–H $\cdots$ O, O–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ O, C–H $\cdots$ S intermolecular hydrogen bonds and  $\pi$ – $\pi$  interaction between Bipy and  $\text{Htba}^-$ . The compound is characterized by the methods of powder X-ray diffraction, thermal analysis, and IR spectroscopy.

*Keywords:* iron(II), 2-thiobarbituric acid, 2,2'-dipyridine, complex, structure, properties.

*Citation:* Golovnev N.N., Molokeyev M.S., Sterkhova I.V., Ivanenko T.Yu. The structure and properties of Fe(II) 1,10-phenanthroline-thiobarbiturate, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(4), 479–488. DOI: 10.17516/1998-2836-0198

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

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

## Структура и свойства 2-тиобарбитурато-2,2'- дипиридилного комплекса железа(II)

Н.Н. Головнев<sup>а</sup>, М.С. Молокеев<sup>а,б,в</sup>,

И.В. Стерхова<sup>г</sup>, Т.Ю. Иваненко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

<sup>б</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

<sup>в</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения

Российская Федерация, Хабаровск

<sup>г</sup>Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Российская Федерация, Иркутск

*Аннотация.* Методом РСА определена структура (cif-file CCDC № 1831367) моноядерного комплекса  $[\text{Fe}(\text{Віру})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{tba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**I**), где **Віру** = 2,2'-дипиридил и **H<sub>2</sub>tba** = 2-тиобарбитуровая кислота. Кристаллы **I** ромбические:  $a = 17.4697(7)$ ,  $b = 11.7738(4)$ ,  $c = 13.4314(5)$  Å,  $V = 2762.6(2)$ , пр. гр. *Pnma*,  $Z = 4$ . В экваториальной плоскости октаэдрического комплекса расположены два атома азота молекулы Віру и две молекулы воды, а два S-координированных иона H<sub>2</sub>tba<sup>-</sup> занимают аксиальные позиции. Структура стабилизирована многочисленными водородными связями N–H··O, O–H··O, C–H··O, C–H··S и π–π-взаимодействием между молекулами Віру и ионами H<sub>2</sub>tba<sup>-</sup>. Соединение охарактеризовано методами порошковой рентгенографии, термического анализа и ИК-спектроскопии.

*Ключевые слова:* железо(II), 2-тиобарбитуровая кислота, 2,2'-дипиридил, комплекс, структура, свойства.

Цитирование: Головнев, Н.Н. Структура и свойства 2-тиобарбитурато-2,2'-дипиридилного комплекса железа(II) / Н.Н. Головнев, М.С. Молокеев, И.В. Стерхова, Т.Ю. Иваненко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(4). С. 479–488. DOI: 10.17516/1998-2836-0198

Применение 2-тиобарбитуровой кислоты (**H<sub>2</sub>tba**) и ее производных в медицине, биологии и аналитической химии [1, 2] обуславливает неослабевающий интерес к химии этих соединений. H<sub>2</sub>tba, как N,N',O,O,S-полифункциональный лиганд, образует с ионами металлов комплексы разного молекулярного и супрамолекулярного строения [3, 4]. При изменении условий из водного раствора могут кристаллизоваться нейтральные 2-тиобарбитуратные комплексы, содержащие различные количества координированных молекул воды, некоторые из них структурно охарактеризованы [5–10]. Данные по структуре аква-тиобарбитуратных комплексов, содержащих кроме H<sub>2</sub>tba<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O другие дополнительные лиганды, отсутствуют [11]. В качестве одного из таких дополнительных лигандов можно использовать 2,2'-дипиридил (**Віру**). Комплексы Віру и его производных с 3d<sup>4</sup>–3d<sup>7</sup>-ионами металлов, например Fe<sup>2+</sup> (3d<sup>6</sup>), при внешнем

воздействии могут обратимо переходить из высокоспинового в низкоспиновое состояние, что делает их перспективными кандидатами для применения в спинтронике, датчиках, цифровых дисплеях и устройствах хранения информации [12, 13]. Вiру образует устойчивые комплексы с Fe(II), что используется для его спектрофотометрического определения. Если комплексы с общей формулой  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Viry})_3$  и  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Viry})_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{CN}, \text{SCN}$  и т.п.) сравнительно хорошо изучены [14], то соединения, содержащие  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Viry})$ , охарактеризованы гораздо меньше. Например, установлены структуры только двух аква-2,2'-дипиридилных комплексов Fe(II), которые условно содержат катион  $\text{Fe}(\text{Viry})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  [11, 15]. Представляет интерес проследить влияние координации Вiру на молекулярное и надмолекулярное строение ранее изученного тиабарбитурата Fe(II) [16]. В настоящей работе получен комплекс  $[\text{Fe}(\text{Viry})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , методом РСА определена его кристаллическая структура, а также охарактеризованы рентгенограмма порошка, ИК-спектр и термическое разложение на воздухе.

### Экспериментальная часть

**Синтез I.** К смеси 0.097 г (0.35 ммоль)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ХЧ), 0.109 г (0.70 ммоль) Вiру (Aldrich) и 2.5 мл воды по каплям добавляли 2.5 мл водного раствора, полученного нейтрализацией 0.10 г (0.70 ммоль)  $\text{H}_2\text{tba}$  (Aldrich) эквимолярным количеством (0.028 г, 0.70 ммоль)  $\text{NaOH}$  (ХЧ). При перемешивании смеси в течение 5 мин ее окраска изменилась с бледно-желтой до красной и образовался светло-красный объемный осадок ( $\text{pH} = 6$ ). Через сутки при стоянии на воздухе он полностью переходил в красные кристаллы, имеющие форму палочек с острыми концами. Кристаллы отделяли фильтрованием, сушили между листами фильтровальной бумаги, а затем на воздухе до постоянной массы (выход: 45 %, 0.102 г). Монокристалл, пригодный для РСА, выбирали из общей массы осадка. Найдено, %: С 34.1; Н 4.35; N12.8; S10.2. Для  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{FeN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$  вычислено, %: С33.7; Н 4.56; N13.1; S10.0.

ИК-спектр (Nicolet 6700, Thermo Scientific, USA; ЦКП СФУ) I в  $\text{KBr}$  ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 533  $\nu(\text{FeN})$ , 1160  $\nu(\text{CS})$ , 1596 и 1608  $\nu(\text{CO})$ , 2867, 2988, 3074  $\nu(\text{CH})$ , 3107  $\nu(\text{NH})$  и 3405  $\nu(\text{OH})$ . Он отличается от спектров исходных реагентов (Вiру,  $\text{H}_2\text{tba}$ ) (рис. 1) и содержит полосы, относящиеся к координированным  $\text{Htba}^-$  [17] и Вiру [18]. Широкая полоса с максимумом поглощения при 3405  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая  $\nu(\text{OH})$ , согласуется с присутствием в соединении как координированных, так и некоординированных молекул воды.

**РСА.** Исследован красный кристалл I размером 0.5-0.16-0.1 мм при 100 К. Интенсивности отражений измерены на монокристалльном дифрактометре D8 Venture (Байкальский ЦКП СО РАН) с CCD детектором (Bruker AXS,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [19] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELXTL [20]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода. Атомы водорода Вiру и  $\text{Htba}^-$  идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме, атомы водорода молекул воды уточнялись с наложением ограничений на длины связей. Один атом водорода у молекулы воды O5W не был обнаружен, и геометрически вычислить его расположение не удалось.

Основные кристаллографические характеристики I и параметры эксперимента: брутто-формула  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{FeN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$ ,  $a = 17.4697(7)$ ,  $b = 11.7738(4)$ ,  $c = 13.4314(5)$  Å,  $V = 2762.6(2)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.

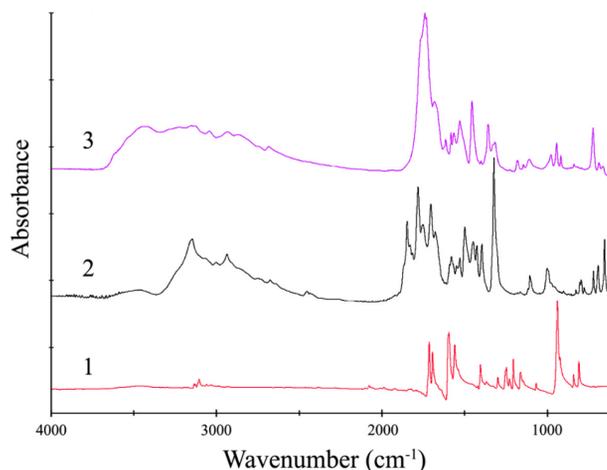


Рис. 1. ИК-спектры: 2,2'-ВіруН (1); Н<sub>2</sub>tba (2); Fe(Віру)<sub>2</sub>(Нtba)<sub>2</sub> (3)

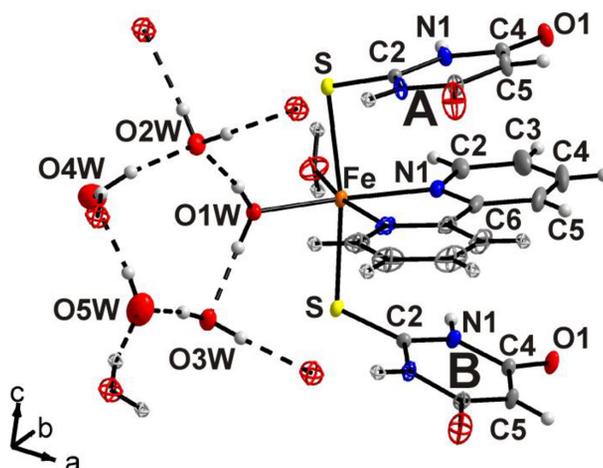
Fig. 1. IR spectra: 2,2'-Bipyridine (1); H<sub>2</sub>tba (2); Fe(Bipy)<sub>2</sub>(Htba)<sub>2</sub> (3)

$Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.547 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu = 0.7661 \text{ мм}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 60.10^\circ$ ; число измеренных отражений 65032, число независимых отражений 4226, число отражений с  $F > 4\sigma(F)$  3661,  $-24 \leq h \leq 24$ ,  $-16 \leq k \leq 16$ ,  $-18 \leq l \leq 18$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0584$ , весовая схема  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0424P)^2 + 4.5099P]$  ( $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ), число уточняемых параметров 214,  $R1[F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.0402$ ,  $wR2[F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.1043$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.0501$ ,  $wR2_{\text{all}} = 0.1088$ ,  $\text{GOOF} = 1.108$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 1.088/-0.717 \text{ e/\AA}^3$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$ .

Структура депонирована в Кембриджском банке структурных данных и имеет номер CCDC1831367; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

В независимой части ячейки **I** содержатся: половина иона  $\text{Fe}^{2+}$  в частной позиции  $4c$ , две независимые половины ионов  $\text{Htba}^-$  (A, B), одна половина молекулы  $\text{Bipy}$ , одна молекула воды, две молекулы кристаллизационной воды в общих позициях и две ее половинки в частных позициях (рис. 2). Атомы из независимой части ячейки, кроме атомов водорода, обозначены символами, остальные показаны не закрашенными эллипсами. Эллипсоиды тепловых параметров показаны на уровне вероятности 50 %. Ион  $\text{Fe}^{2+}$  имеет координационное окружение в виде октаэдра  $\text{FeN}_2\text{S}_2\text{O}_2$ , и эти октаэдры изолированы друг от друга. В экваториальной плоскости октаэдра лежат два атома азота  $\text{Bipy}$  и две молекулы воды, а два S-координированных иона  $\text{Htba}^-$  находятся в аксиальных позициях. N,N'-координированные к  $\text{Fe(II)}$  молекулы  $\text{Bipy}$  замыкают обычный для комплексов этого лиганда 5-членный цикл. Строение **I** соответствует формуле  $[\text{Fe}(\text{Bipy}-\text{N},\text{N}')(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba}-\text{S})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и названию гексагидрат бис(2-тиобарбитурато-S)-диаква-(2,2'-дипиридил-N,N')-железа(II).

Длины связей  $\text{Fe}-\text{OW}$  (2.085(1) Å) и  $\text{Fe}-\text{S}$  (2.5525(8)–2.5698(8) Å) (табл. 1) типичны для комплексов  $\text{Fe(II)}$  [11]. Расстояние  $\text{Fe}-\text{N}$  (2.168 (2) Å) согласуется с найденными ранее для других высокоспиновых комплексов  $\text{Fe(II)}$  с  $\text{Bipy}$  [14, 15], для низкоспиновых комплексов  $d(\text{Fe}-\text{N})$  короче (1.959(3)–1.971(3) Å [21]). Угол  $\text{N1}-\text{Fe}-\text{N1}^i$  в **I**, равный  $75.49(10)^\circ$ , имеет такое же значение, как в другом комплексе  $\text{Fe(II)}$  с  $\text{Bipy}$  [22]. Молекула  $\text{Bipy}$  плоская, торсионный угол  $\text{N1}-\text{C6}-\text{C6}^i-\text{N1}^i$  равен  $0.0(3)^\circ$ . Геометрические параметры двух независимых ионов  $\text{Htba}^-$  (A и B) практически совпадают, например длины связей  $\text{C}-\text{O}$  1.257(2)–1.267(2),  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$  1.393(2)

Рис. 2. Независимая часть ячейки  $[\text{Fe}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Fig. 2. The asymmetric unit cell of  $[\text{Fe}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Таблица 1. Основные длины связей ( $d$ , Å) и углы ( $\omega$ , град) в  $\mathbf{I}^*$ Table 1. The main bond lengths ( $d$ , Å) and bond angles ( $\omega$ , deg) in  $\mathbf{I}^*$ 

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Fe—O1W	2.0846 (14)	Fe—O1W <sup>i</sup>	2.0846 (14)
Fe—N1	2.1683 (17)	Fe—N1 <sup>i</sup>	2.1683 (17)
Fe—S2	2.5525 (8)	Fe—S1	2.5698 (8)
C6—C6 <sup>i</sup>	1.477 (5)	N1—C2	1.345 (3)
N1—C6	1.354 (3)	C2—C3	1.389 (3)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
N1—Fe—N1 <sup>i</sup>	75.49 (10)	O1W <sup>i</sup> —Fe—O1W	96.58 (8)
O1W <sup>i</sup> —Fe—N1	93.95 (6)	O1W—Fe—N1	169.40 (6)
O1W—Fe—S2	88.15 (4)	N1—Fe—S2	93.38 (5)
O1W—Fe—S1	85.60 (4)	N1—Fe—S1	94.04 (5)
S2—Fe—S1	170.60 (3)	C2A—S1—Fe	99.51 (9)
A		B	
Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
O1A—C4A	1.257 (2)	O1B—C4B	1.267 (2)
S1—C2A	1.702 (3)	S2—C2B	1.702 (3)
C4A—C5A	1.393 (2)	C4B—C5B	1.393 (2)

\* Операция симметрии: (i)  $x, -y + 3/2, z$ .

и C—S1.702(3) Å. В единственном структурно охарактеризованном комплексе Fe(II) с  $\text{H}_2\text{tba}$  состава  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]$  длины связей Fe—S (2.681 Å) и Fe—OW (2.189 Å) [16] примерно такие, как в  $\mathbf{I}$ . Сравнение значений длин связей и валентных углов в  $\text{Htba}^-$  указывает на делокализацию электронной плотности в атомных группировках  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ .

Анализ структуры показал наличие тринадцати водородных связей (**BC**) (табл. 2) N—H $\cdots$ O, O—H $\cdots$ O, C—H $\cdots$ O и C—H $\cdots$ S, в которых участвуют все ионы  $\text{Htba}^-$  и все молекулы

воды и Bipy. Ионы  $\text{Htba}^-$  с помощью двух ВС  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  образуют бесконечные цепи вдоль оси  $b$  (рис. 3). Эти цепи объединены ионами  $\text{Fe(II)}$ , каждый из которых связывает через атомы S два лиганда  $\text{Htba}^-$  из соседних цепей. Многочисленные ВС  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ , в которых участвуют ионы  $\text{Htba}^-$ , координированные и кристаллизационные молекулы воды, образуют трехмерный каркас. В структуре можно выделить слой, параллельный плоскости  $bc$ , и супрамолекулярные мотивы [23]  $R_2^2(8)$ ,  $R_3^2(10)$ ,  $R_5^4(10)$ ,  $R_4^3(12)$  и  $R_4^4(12)$  (рис. 3). В молекуле  $[\text{Fe}(\text{Bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ионы  $\text{Htba}^-$  связаны  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием [24] с молекулами Bipy (рис. 4) с межплоскостными расстояниями 3.2261 (9) и 3.4230 (9) Å (табл. 3), что наряду с ВС стабилизирует структуру I.

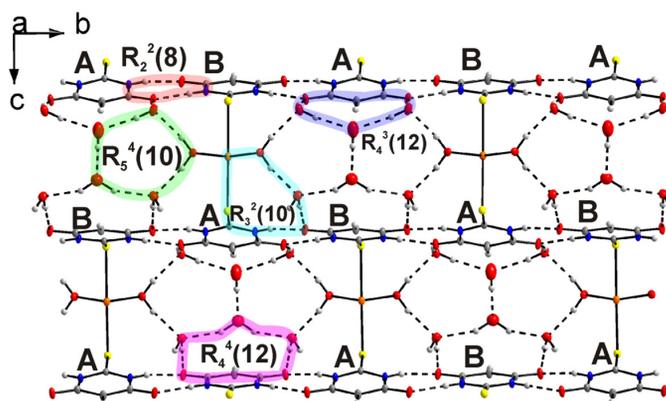


Рис. 3. Слой в плоскости  $bc$ , образованный водородными связями. Супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены. Буквами А, В обозначены независимые ионы  $\text{Htba}^-$

Fig. 3. The layer in  $bc$  plane formed by hydrogen bonds. Supramolecular motifs are highlighted. Independent  $\text{Htba}^-$  ions are designated by A, B letters

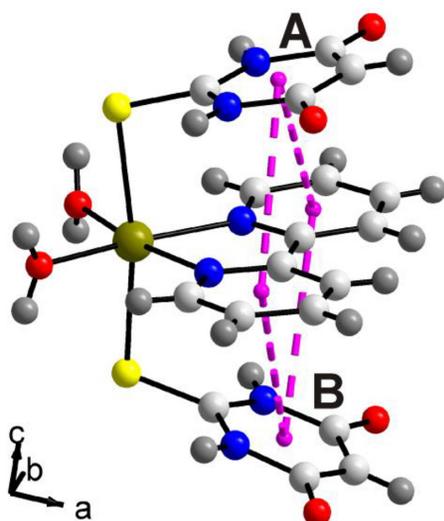


Рис. 4.  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между ионами  $\text{Htba}^-$  и Bipy

Fig. 4.  $\pi$ - $\pi$ -interaction between  $\text{Htba}^-$  and Bipy ions

Таблица 2. Водородные связи (Å, град) в структуре I

Table 2. Hydrogen bonds (Å, deg.) in structure I

D—H	$d(D—H)$	$d(H\cdots A)$	$\angle DHA$	$d(D\cdots A)$	A	Преобразование для атома A
N(1A)—H(1A)	0.86	1.92	170	2.766 (2)	O(1B)	$-x + 3/2, -y + 2, z + 1/2$
N(1B)—H(1B)	0.86	1.88	178	2.736 (2)	O(1A)	$-x + 3/2, -y + 2, z - 1/2$
O(1W)—H(1WA)	0.89 (2)	1.89 (2)	168 (2)	2.770 (2)	O(2W)	$x, y, z$
O(1W)—H(1WB)	0.87 (2)	1.82 (2)	168 (2)	2.676 (2)	O(3W)	$x, y, z$
O(2W)—H(2WA)	0.85 (2)	1.99 (2)	179 (3)	2.838 (2)	O(1B)	$-x + 3/2, y - 1/2, z + 1/2$
O(2W)—H(2WB)	0.86 (2)	2.02 (2)	178 (2)	2.874 (2)	O(1B)	$x - 1/2, -y + 3/2, -z + 1/2$
O(3W)—H(3WA)	0.87 (2)	1.86 (2)	169 (2)	2.710 (2)	O(1A)	$-x + 3/2, y - 1/2, z - 1/2$
O(3W)—H(3WB)	0.88 (2)	1.87 (2)	170 (3)	2.739 (2)	O(5W)	$x, y, z$
O(4W)—H(4WA)	1.06 (3)	1.95 (2)	157 (2)	2.943 (2)	O(2W)	$x, -y + 1/2, z$
O(5W)—H(5WA)	0.86 (4)	1.85 (5)	169 (5)	2.696 (5)	O(4W)	$x, y, z$
C(5)—H(5)	0.93	2.57	139	3.328 (3)	O(1W)	$x + 1/2, y - 3/2, -z + 1/2$
C(5A)—H(5A)	0.93	2.42	178	3.355 (4)	O(5W)	$-x + 3/2, y - 1, z + 1/2$
C(5B)—H(5B)	0.93	2.81	139	3.571 (3)	S(1)	$x + 1/2, y - 3/2, -z + 1/2$

Таблица 3. Параметры  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия Htba<sup>-</sup> и Bipy в кристалле ITable 3. The  $\pi$ - $\pi$ -interaction parameters of Htba<sup>-</sup> and Bipy in crystal I

Cg <sub>i</sub> -Cg <sub>j</sub>	$d(Cg_i-Cg_j)$ , Å	$\alpha$ , град	$\beta$ , град	$\gamma$ , град	Cg <sub>i</sub> -p, Å	Shift, Å
Cg <sub>1</sub> - Cg <sub>2</sub>	3.889 (1)	12.2 (1)	31.4	34.0	3.2261 (9)	2.172
Cg <sub>1</sub> - Cg <sub>3</sub>	4.195 (1)	21.3 (1)	31.3	35.3	3.4230 (9)	2.425

Cg<sub>1</sub> – центр кольца Bipy; Cg<sub>2</sub> – центр кольца Htba<sup>-</sup> (A); Cg<sub>3</sub> – центр кольца Htba<sup>-</sup> (B), Cg<sub>i</sub>-p – расстояние между центром кольца Cg<sub>i</sub> и плоскостью кольца Cg<sub>j</sub>, участвовавшего в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействии.

Экспериментальная рентгенограмма порошка I совпадает с теоретически рассчитанной из данных для монокристалла (рис. 5), что подтверждает их фазовую идентичность. Приведена разностная рентгенограмма согласно уточнению Ритвельда и брэгговские рефлексы.

Термический анализ I проведен на приборе SDT-Q600 (TA Instruments, USA) в токе воздуха (50 мл/мин) в интервале 22–850 °C при скорости нагревания 10 град/мин, масса образца 8.277 мг. Состав выделяющихся газов определяли с помощью совмещенного с термическим анализатором ИК-спектрометра Nicolet380 (Thermo Scientific, USA). Потеря массы ( $\Delta m$ ) образца начинается уже при ~70 °C (рис. 6), по данным ИК-спектроскопического анализа выделившихся газов, на этой стадии происходит только дегидратация. В диапазоне ~150–200 °C масса вещества практически не изменяется. При 150 °C экспериментальная потеря массы ( $\Delta m_{\text{эксп}} = 13.4\%$ ) ближе всего соответствует удалению не шести кристаллизационных молекул воды, а пяти ( $-5H_2O \Delta m_{\text{выч}} = 14.0\%$ ). На второй стадии окислительного разложения

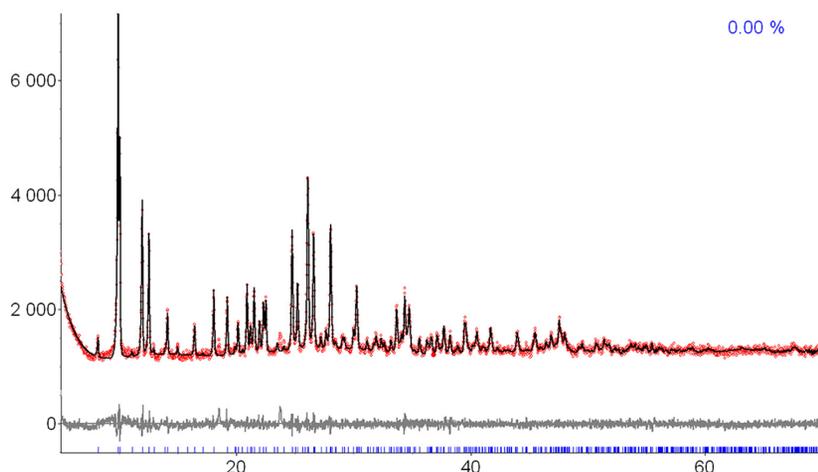


Рис. 5. Рентгенограмма  $\text{Fe}(\text{Bipy})_2(\text{Htba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : экспериментальные данные показаны точками, а вычисленные из монокристаллических параметров – кривой линией

Fig. 5. Difference X-ray powder pattern of  $\text{Fe}(\text{Bipy})_2(\text{Htba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Bragg reflexes are shown below

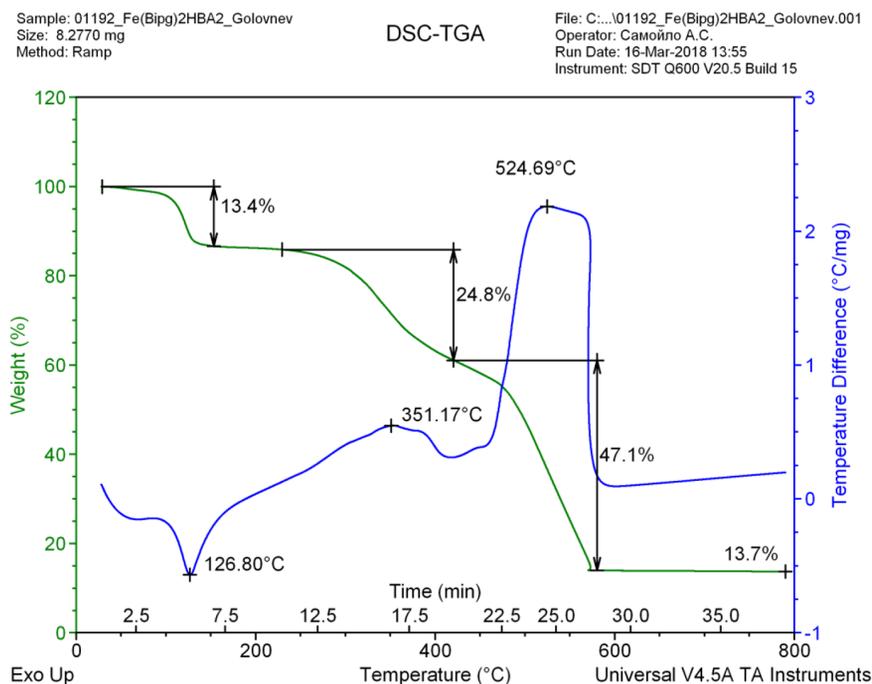


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК для комплекса **I** на воздухе

Fig. 6. TG and DSC curves for thermal decomposition of **I** in air

в интервале  $\sim 250\text{--}470$  °C одновременно удаляются оставшиеся молекулы воды и органические лиганды в виде  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ . На третьей стадии термолитза при  $\sim 470\text{--}570$  °C преимущественно выделяются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и немного  $\text{NH}_3$ , а конечный продукт – оксид железа(III),  $\Delta m_{\text{эксп}} = 86.3$  % и  $\Delta m_{\text{выч}} = 87.6$  %. Некоторое различие в значениях  $\Delta m_{\text{эксп}}$  и  $\Delta m_{\text{выч}}$  может

быть связано с частичной дегидратацией образца до эксперимента и/или наличием в нем примесей.

Введение в состав  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$  концевой лиганда Віру приводит к разрушению полимерной структуры и образованию дискретной структуры; в изоструктурных комплексах  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) [16] октаэдрические полиэдры связаны  $\mu_2$ -O,S-мостиковыми ионами  $\text{Htba}^-$  в 3D-сети. Вместо  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ионами  $\text{Htba}^-$  в  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$  в I ионы  $\text{Htba}^-$  участвуют в стекинг-взаимодействии только с молекулами Віру. Введение Віру в состав  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$  увеличивает число молекул воды на одну формульную единицу с двух до восьми в I и способствует образованию циклов, состоящих только из связанных ВС молекул воды (рис. 3). Можно предположить, что добавка координированных молекул Віру к нейтральным 2-тиобарбитуратным комплексам других металлов приведет к новым структурам с интересной топологией.

### Благодарности / Acknowledgements

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-52-80003.

The study was funded by RFBR according to the research project no. 19-52-80003.

### Список литературы / References

1. Szterne P.R., Galvão T. L.P., Amaral L. M.P.F., Ribeiro da Silva M. D.M.C., Ribeiro da Silva M. A.V. 5-Isopropylbarbituric and 2-thiobarbituric acids: an experimental and computational study. *Thermochim. Acta.* 2016. Vol. 625, P. 36-46.
2. Daneshvar N., Shirini F., Langarudi M.S.N., Karimi-Chayjani R. Taurine as a green bio-organic catalyst for the preparation of bio-active barbituric and thiobarbituric acid derivatives in water media. *Bioorganic Chemistry* 2018. Vol. 77, P. 68-73.
3. Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M., Kurbanova M.M., Gurbanov A.V., Pombeiro A.J.L. Barbituric acids as a useful tool for the construction of coordination and supramolecular compounds. *Coord. Chem. Rev.* 2014. Vol. 265, P. 1-37.
4. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства: монография. 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. Krasnoyarsk: Siberian Federal University (2014), 252 p. (In Russ.)]
5. Golovnev N.N., Molokeev M.S. Bridging behaviour of the 2-thiobarbiturate anion in its complexes with LiI and NaI. *Acta Crystallogr.* 2013. Vol. 69(7), P. 704-708.
6. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. Calcium and strontium thiobarbiturates with discrete and polymeric structures. *J. Coord. Chem.* 2013. Vol. 66(23), P. 4119-4130.
7. Golovnev N.N., Molokeev M.S. Crystal structures of cesium and rubidium 2-thiobarbiturates. *Russ. J. Inorg. Chem.* New York, 2014. Vol. 59(2), P. 943-946 [Головнев Н.Н., Молокеев М.С. Кристаллическая структура 2-тиобарбитуратов цезия и рубидия. Журн. неорганической химии. Москва, 2014. Т. 59(2). С. 1174. (In Russ.)]
8. Golovnev N.N., Molokeev M.S. Crystal structures of two barium 2-thiobarbiturate complexes. *J. Struct. Chem.* 2014. Vol. 55(5), P. 871-878.

9. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Sterkhova I.V., Atuchin V.V., Sidorenko M.Y. Hydrates [Na-2(H<sub>2</sub>O)(x)](2-thiobarbiturate)(2) (x=3, 4, 5): crystal structure, spectroscopic and thermal properties. *J. Coord. Chem.: Abingdon*, 2016. Vol. 69(21), P. 3219-3230.
10. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Lesnikov M.K. Structure of Hydrates of Metal Complexes with Barbituric Acids. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2017. Vol. 3(10), P. 401-415 [Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М. К. Структура гидратов комплексов металлов с барбитуровыми кислотами. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2017. Т. 3(10), С. 401-415 (In Russ.)]
11. Cambridge Structural Database. Universty of Cambridge, UK. 2018.
12. Xue S., Guo Y., Rotaru A., Müller-Bunz H., Morgan G.G., Trzop E., Collet E., Ollah J., Garcia Y. Spin crossover behavior in a homologous series of iron (II) complexes based on functionalized bipyridyl ligands. *Inorg. Chem.* 2018, Vol. 57(16), P. 9880–9891.
13. Rohlf S., Gruber M., Floser B.M., Flöser B.M., Grunwald J., Jarausch S., Diekmann F., Kalläne M., Jasper-Toennies T., Buchholz A., Plass W., Berndt R., Tuzcek F., Rossnagel K.. Light-induced spin crossover in an Fe (II) low-spin complex enabled by surface adsorption. *Phys. Chem. Lett.* 2018. Vol. 9(7), P. 1491-1496.
14. Constable E.C. Homoleptic complexes of 2,2'-bipyridine. *Adv. Inorg. Chem.* 1989. Vol. 34, P. 1-63.
15. Soula B., Galibert A.M., Donnadiou B., Fabre P.-L. Diversity of the coordination modes of Croconate Violet. Crystal structures, spectroscopic characterization and redox studies of mono-, di- and poly-nuclear iron (II) complexes. *Dalton Trans.* 2003. Vol. 12, P. 2449-2456.
16. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V., Sidorenko M.Y., Dmitrushkov M.S. Crystal structure and properties of the precursor [Ni(H<sub>2</sub>O)(6)](HTBA)(2)center dot 2H(2)O and the complexes M(HTBA)(2)(H<sub>2</sub>O)(2) (M = Ni, Co, Fe). *Polyhedron*. Oxford, 2014. Vol. 70(1), P 71-76.
17. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Belash M.Y. Crystal structure of potassium 2-thiobarbiturate. *J. Struct. Chem.* New York, 2013. Vol. 54(3), P. 566-570.
18. Hazari D., Jana S.K., Puschmann H., Zangrando E., Dalai S. Three manganese (II) coordination polymers with mixed donor ligands: synthesis, X-ray structures and luminescence properties. *Trans. Met. Chem.* 2015. Vol. 40(6), P. 595-604.
19. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
20. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
21. Huang W., Ogawa T. Structural and spectroscopic characterizations of low-spin [Fe(4,4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine)<sub>3</sub>](NCS)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O prepared from high-spin iron (II) dithiocyanate tetrapyridine. *J. Mol. Struct.* 2006. Vol. 785(1-3), P. 21-26.
22. Wang J.-P., Guo G.-L., Niu J.-Y. Hydrothermal syntheses, crystal structures of three new organic-inorganic hybrids constructed from Keggin-type [BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] 5-clusters and transition metal complexes. *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 885(1), P. 161-167.
23. Сид. Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1–2. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. [Steed J.V., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Chichester: Wiley, 2000 (In Russ.)]
24. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht (Netherlands): Univ. of Utrecht, 2008.