

УДК 541.49:548.73

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНОГО ГЕКСААКВА-гексакис(2-ТИБАРБИТУРАТО)-ДИСАМАРИЯ(III)****Н.Н. Головнёв¹, М.С. Молокеев^{2,3}, И.В. Стерхова⁴, С.Н. Верещагин⁵, И.И. Головнёва⁶**¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия³Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия⁴Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия⁵Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия⁶Красноярский государственный аграрный университет, Россия

Статья поступила 12 января 2016 г.

С доработки — 11 августа 2016 г.

Определена структура (CIF-file CCDC № 1401886), изучены термическое разложение и ИК спектр полимерного комплекса гексааква-гексакис(2-тиобарбитурато)-дисамария $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HTBA})_6]_n$ (**I**), H_2TBA — 2-тиобарбитуровая кислота. Кристаллы **I** моноклинные: $a = 14,072(1)$, $b = 10,0842(6)$, $c = 15,323(1)$ Å, $\beta = 110,408(2)^\circ$, $V = 2037,9(2)$ Å³, пр. гр. $P2/n$, $Z = 2$. Все три независимых тиобарбитурат-аниона HTBA^- координируются к Sm^{3+} через атомы кислорода. К одному из независимых ионов Sm^{3+} координированы шесть ионов HTBA^- (два терминальных и четыре мостиковых) и две молекулы воды, второй связан с четырьмя мостиковыми HTBA^- и четырьмя молекулами воды с образованием квадратных антипризм. Мостиковые HTBA^- объединяют антипризмы в слои. Структура стабилизирована водородными связями и π — π -взаимодействием между ионами HTBA^- . Проанализирована топология полимерной сети **I**.

DOI: 10.15372/JSC20170315

Ключевые слова: структура, синтез, комплекс, 2-тиобарбитуровая кислота, самарий(III), термическое разложение, ИК спектр.

Соединения самария рассматриваются в качестве перспективных легирующих добавок в топливных элементах [1], фотолюминесцентных материалов [2] и катализаторов [3]. Они приобретают все большее значение в органическом синтезе полифункциональных веществ [4].

В настоящей работе приведены результаты по синтезу, термическому и ИК спектроскопическому исследованию нового комплекса $\text{Sm}(\text{III})$ с 2-тиобарбитуровой кислотой (H_2TBA). Он является потенциальным прекурсором для получения сульфида Sm_2S_3 и диоксосульфата $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Первое из соединений может быть использовано в суперконденсаторах [1], а второе — в качестве источника кислорода в различных химических процессах и материаловедении [5]. Оксисульфаты редкоземельных металлов являются активными и стабильными катализаторами реакции получения водорода конверсией воды CO [6], а также основой для синтеза систем анаэробного окисления [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворяли 0,128 г (0,232 ммоль) $\text{Sm}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) в 10 мл воды, затем добавляли небольшими порциями 0,200 г (1,39 ммоль) твердую H_2TBA (ХЧ) при 60 °С. Через 8 ч отфильтро-

ывали образовавшийся желто-коричневый мелкокристаллический осадок, промывали этанолом и высушивали на воздухе. При медленном испарении фильтрата образовывались монокристаллы новой фазы $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HTVA})_6]_n$ (**I**).

РСА. Исследован кристалл **I** желтого цвета размером $0,35 \times 0,28 \times 0,14$ мм при 296 К. Интенсивности отражений измерены с помощью монокристалльного дифрактометра D8 Venture (оборудование Байкальского аналитического ЦКП СО РАН), MoK_α -излучение, $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [8] методом мультисканирования. Модель структуры установлена прямыми методами и уточнена с помощью комплекса программ SHELXTL [9]. Из разностных синтезов электронной плотности определены положения атомов водорода, которые затем были идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме. Основные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента: $M_f = 1267,66$, $a = 14,072(1)$, $b = 10,0842(6)$, $c = 15,323(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110,408(2)^\circ$, $V = 2037,9(2) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 2$, $D_x = 2,066 \text{ г/см}^3$, $\mu = 3,249 \text{ мм}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 60,23^\circ$, всего отражений 83043, число независимых отражений 6001, $R_B = 3,28 \%$, $wR(F^2) = 5,33 \%$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 1,807/-1,127 \text{ е/}\text{\AA}^3$.

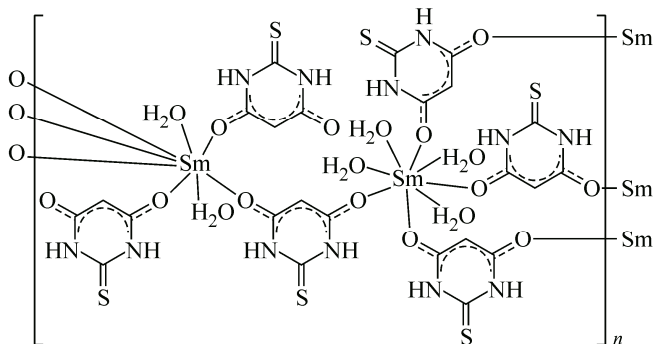
Структура **I** депонирована в Кембриджском банке структурных данных (№ 1401886; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ИК спектр **I** в KBr в диапазоне $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ получен с помощью спектрометра FTIR Nicolet 6700. Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA Jupiter 449C сопряженным с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS 403C в потоке смеси 20 % $\text{O}_2\text{—Ar}$ в платиновом тигле с перфорированной крышкой, масса навески 4,15 мг. Температурная программа включала сегмент стабилизации температуры при 40°C в течение 30 мин, за которым следовал нагрев до 900°C со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. 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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В независимой части ячейки **I** содержатся два иона Sm^{3+} в частных позициях $2e$ и $2f$, три иона HTVA^- и три молекулы воды в общих позициях. Две независимые позиции Sm^{3+} имеют одинаковую симметрию положения — ось второго порядка, однако координационное окружение ионов разное (рис. 1 и 2).

Один из ионов Sm^{3+} связан с шестью ионами HTVA^- (двумя терминальными и четырьмя мостиковыми) и двумя молекулами воды, второй — с четырьмя мостиковыми HTVA^- и четырьмя молекулами воды. Координация ионов HTVA^- к ионам Sm^{3+} происходит только через атомы O. Длины связей Sm—O ($2,344(2)\text{—}2,515(2) \text{ \AA}$) типичны для комплексов Sm(III) [10]. В структуре представлены три независимых иона HTVA^- , один концевой (**B**) и два мостиковых (**A** и **Б**). Их соответствующие геометрические параметры практически совпадают, например длины связей C—O ($1,257(3)\text{—}1,276(3) \text{ \AA}$), C(4)—C(5) и C(5)—C(6) ($1,393(3)\text{—}1,399(3) \text{ \AA}$) и C—C ($1,682(3)\text{—}1,689(3) \text{ \AA}$). Близость всех расстояний C—O свидетельствует о делокализации электронной плотности в атомных группировках O=C—CH—C=O (см. рис. 1). Оба поли-



эдра Sm1O_8 и Sm2O_8 — квадратные антипризмы, связанные друг с другом мостиковыми HTVA^- с формированием бесконечного слоя в плоскости, перпендикулярной направлению $a+c$. Как и в изоструктурном комплексе $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{HTVA})_6]_n$ [11], в этом слое образуется 24-членный цикл,

Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HTVA—O,O'})_4(\text{HTVA—O})_2]_n$

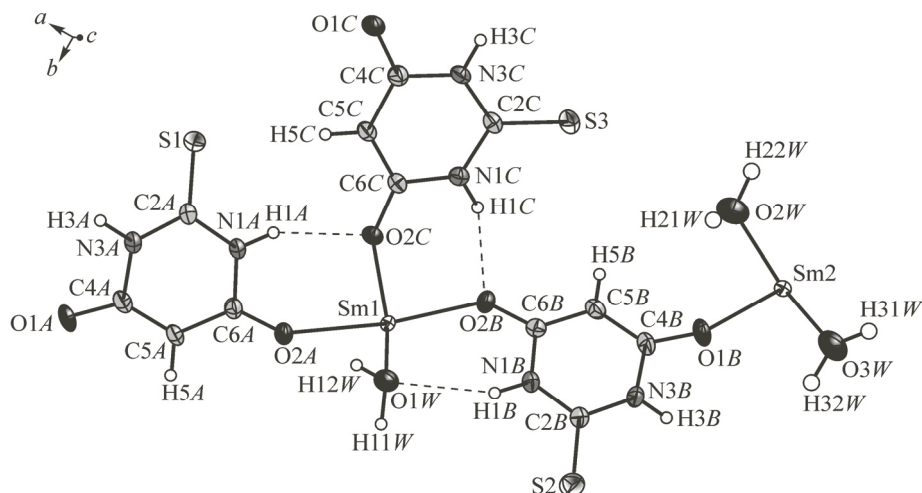


Рис. 2. Независимая часть ячейки I.
Водородные связи обозначены штриховыми линиями

содержащий оба атома Sm(1) и Sm(2). Водородные связи N—H...O, N—H...S, O—H...O и O—H...S (табл. 1) образуют трехмерный каркас. Вычисленные межцентроидные расстояния [13], равные 3,940(1) и 3,742(1) Å, указывают на π — π -взаимодействие ионов НТВА⁻ типа "голова-к-хвосту" [12].

Проведен топологический анализ [14] полимерной сети, формируемой за счет мостиковых ионов НТВА⁻. С этой целью все ионы НТВА⁻ заменены сферами, расположенными в центрах их колец, а терминальные молекулы воды и ионы НТВА⁻ не учитывались. В результате каждый из ионов Sm1 и Sm2 оказался координированным четырьмя лигандами НТВА⁻, а каждый ион НТВА⁻ связан с двумя ионами Sm³⁺. Таким образом, Sm1 и Sm2 выступают в роли 4-координированных узлов, а ионы НТВА⁻ в качестве 2-координированных узлов (рис. 3, а). Ионы Sm1 и Sm2 кристаллографически независимы, но с топологической точки зрения они эквивалентны, как и все узлы НТВА⁻. Поэтому представленная двумерная полимерная сеть является бинарной (4,2)-связанной сетью с символом Шлефли (8⁴.12²)(8²). Ионы НТВА⁻ являются лишь 2-координированными узлами, и если их убрать (см. рис. 3, б), то получается распространенная квадратная решетка из одних ионов Sm³⁺ с символом Шлефли (4⁴.6²).

Т а б л и ц а 1

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	2,13	2,921(3)	153	<i>x, y, z</i>
N(1B)—H(1B)···O(1W)	0,86	2,31	3,087(3)	151	<i>x, y, z</i>
N(1C)—H(1C)···O(2B)	0,86	2,03	2,785(3)	146	<i>x, y, z</i>
N(3A)—H(3A)···S(2) ⁱ	0,86	2,49	3,342(3)	173	<i>x+1, y, z</i>
N(3B)—H(3B)···S(1) ⁱⁱ	0,86	2,39	3,241(2)	168	<i>x-1, y, z</i>
N(3C)—H(3C)···O(1C) ⁱⁱⁱ	0,86	2,06	2,894(3)	162	<i>-x+2, -y-1, -z+1</i>
O(1W)—H(11W)···S(3) ^{iv}	0,95(2)	2,35(2)	3,267(2)	163(2)	<i>x, y+1, z</i>
O(1W)—H(12W)···O(1C) ^v	0,94(2)	1,81(2)	2,717(3)	163(3)	<i>-x+2, -y, -z+1</i>
O(2W)—H(21W)···S(2) ^{vi}	0,95(2)	2,30(2)	3,236(2)	167(2)	<i>-x+1, -y, -z+1</i>
O(2W)—H(22W)···S(2) ^{vii}	0,95(2)	2,35(2)	3,280(2)	166(2)	<i>x, y-1, z</i>
O(3W)—H(31W)···O(1C) ⁱⁱ	0,95(3)	2,04(3)	2,936(3)	157(3)	<i>x-1, y, z</i>
O(3W)—H(32W)···S(1) ⁱⁱ	0,96(1)	2,29(2)	3,221(3)	166(2)	<i>x-1, y, z</i>

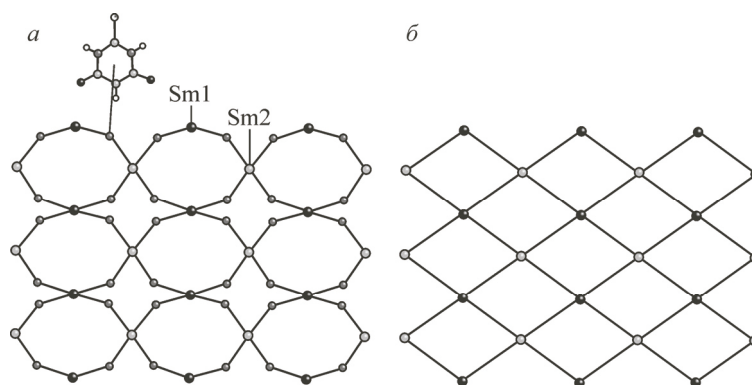


Рис. 3. Топологическое представление полимерной сети в $\text{Sm}(\text{Htba})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ в виде: бинадальной (4,2)-связанной сети $(8^4 \cdot 12^2)(8^2)$, где один узел — это ион HTBA^- , а другой — ионы Sm^{3+} (а); униодальная 4-связанная сеть $(4^4 \cdot 6^2)$ из одних ионов Sm^{3+} (б)

ИК спектр **I** (ν , см^{-1}): 3500—2800 см^{-1} ср. (широкая полоса), 1698ср, 1639ос, 1519с, 1444сл, 1376с, 1308с, 1166с, 1157с, 1012осл, 936осл, 848осл, 801сл, 636осл, 536с, 462ср. (осл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная и ос. — очень сильная). Для шести полиморфных модификаций H_2TBA [15] самая высокочастотная полоса $\nu(\text{CO})$ лежит в интервале 1705—1750 см^{-1} , а частота $\nu(\text{CS})$ изменяется от 1145 до 1165 см^{-1} [16]. Для **I** значение $\nu(\text{CO})$ заметно ниже (1698 см^{-1}), чем для H_2TBA , что согласуется с координацией HTBA^- через атомы O. Сохранение полосы $\nu(\text{CS})$ при 1157 см^{-1} указывает на отсутствие координации лиганда через атом S. Таким образом, результаты ИК спектроскопии согласуются с данными рентгенографии.

По данным термического анализа превращение комплекса **I** при нагревании протекает в несколько стадий (рис. 4, табл. 2).

В интервале 100—280 °C происходит дегидратация с потерей массы (Δm) 8,34 %, что близко к расчетной величине (8,52 %), соответствующей удалению трех молекул H_2O . Более низкая экспериментальная величина Δm , по-видимому, связана с частичным удалением воды при выдержке образца при 40 °C в течение 30 мин. Органическая часть комплекса **I** в окислительной атмосфере устойчива до 280—290 °C. На второй стадии (~300 °C) наблюдается значительное снижение массы, сопровождающееся выделением тепла и образованием газообразных продуктов окисления H_2O , CO_2 , COS , SO_2 с появлением в масс-спектре соответствующих ионов с $m/z = 18, 44, 60$ и 64 (рис. 5, см. табл. 2). При этом происходит частичная карбонизация непрореагировавшей части вещества; потеря массы на этом участке составляет около 37 %. На третьей, также экзотермической, стадии при 480—620 °C происходит доокисление карбонизи-

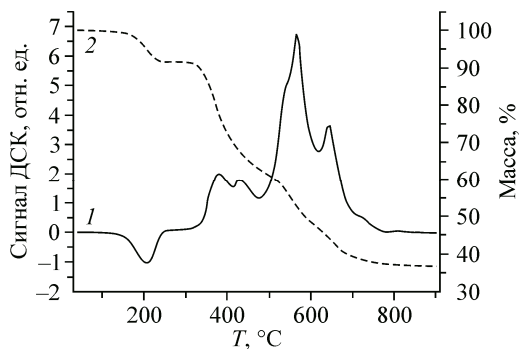


Рис. 4. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) при окислительной дегградации **I**

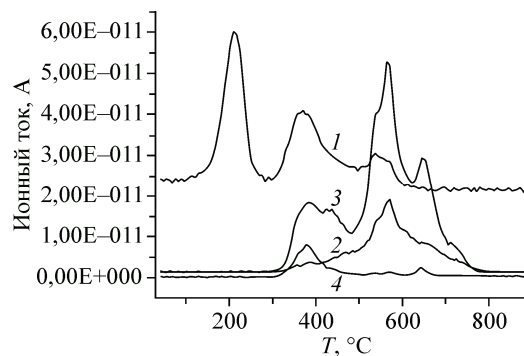


Рис. 5. Интенсивности ионных масс с m/z 18 (1), 30 (2), 44 (3) и 64 (4) при окислительном разложении **I**

Т а б л и ц а 2

Температурные интервалы превращения, потеря массы и интенсивности основных ионов при окислительном разложении комплекса **I**

Этап	T, °C	Δm , %	m/z				
			18 (H ₂ O)	30 (NO)	44 (CO ₂)	60 (COS)	64 (SO ₂)
1	100—280	8,32	+++	(-)	(-)	(-)	(-)
2	290—480	37	++	(-)	++	+	++
3	480—620	53	+	++	+++	(-)	(-)
4	620—900	63,24	(-)	+	++	(-)	+

Примечание. +++ — основной продукт, количество символов (+) соответствует относительной интенсивности ионного тока; (-) — сигнал практически отсутствует.

рованного остатка. Эта стадия характеризуется значительной интенсивностью ионов с $m/z = 44$ и 30, пониженной интенсивностью ионов с $m/z = 18$ и почти полным отсутствием ионов с $m/z = 64$; общая потеря массы составляет ~53 %.

Последней стадией превращения является экзотермический процесс окисления сильно карбонизированного остатка, который кроме С содержал N и S (см. табл. 2). По данным ТГ анализа (см. рис. 4) общая потеря массы Δm при нагревании **I** до 900 °C составляет 63,24 %, что ниже теоретического значения для процесса (1)



Это несоответствие, скорее всего, объясняется неполным разложением промежуточного соединения $\text{Sm}_2(\text{HTBA})_3$ до $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ в условиях ограниченного времени термографического анализа [5, 6]. Остаток после прогрева комплекса **I** при 800 °C в течение 2 ч, по данным РФА, содержал чистую фазу $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, аналогично ранее в результате термического разложения $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HTBA})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен чистый $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ [17].

Работа выполнена в СФУ в рамках госзадания Минобрнауки России на 2014—2016 годы (проект № 3049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumbhar V.S., Lokhande A.C., Gaikwad N.S., Lokhande C.D. // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2015. – **33**. – P. 136 – 139.
2. Park D.J., Sekino T., Tsukuda S. et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – **184**. – P. 2695 – 2700.
3. Mattos F.C.G., Souza J.A.S., Cotrim A.B.A. // Appl. Catal. – 2012. – **A423-424**. – P. 1 – 6.
4. Szostak M., Fazakerley N.J., Parmar D., Procter D.J. // Chem. Rev. – 2014. – **114**, N 11. – P. 5959 – 6039.
5. Poston J.A. Jr., Siriwardane R.V., Fisher E.P. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2003. – **214**. – P. 83 – 102.
6. Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. – 2011. – **B106**. – P. 255 – 263.
7. Ikeue K., Eto M., Zhang D.-J. et al. // J. Catal. – 2007. – **248**. – P. 46 – 52.
8. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2.01. – Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
9. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.10. – Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
10. Cambridge Structural Database. Version 5.36. – Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2014.
11. Golovnev N.N., Molokeev M.S. // Russ. J. Coord. Chem. – 2014. – **40**, N 9. – P. 648 – 652.
12. Студ. Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Ч. 1-2. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
13. PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. – Utrecht (The Netherlands): Utrecht Univ., 2008.
14. Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R. Coordination polymers: design, analysis and application. – Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
15. Chierotti M.R., Ferrero L., Garino N. et al. // Chem. Eur. J. – 2010. – **16**. – P. 4347 – 4358.
16. Головнев Н.Н., Молокеев М.С. 2-тиобарбитуровая кислота и ее комплексы с металлами: синтез, структура и свойства. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014.
17. Golovnev N.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Atuchin V.V. // J. Coord. Chem. – 2015. – **68**, N 11. – P. 1865 – 1877.