

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:548.73

ГИДРАТЫ 2-ТИБАРБИТУРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ(III):  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ<sup>1</sup>

© 2020 г. Н. Н. Головнев<sup>a, \*</sup>, М. С. Молокеев<sup>a, b, c</sup>, М. К. Лесников<sup>a</sup>, А. С. Самойло<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Сибирский федеральный университет, пр-т Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>b</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия

<sup>c</sup>Дальневосточный государственный университет путей сообщения, ул. Серышева, 47, Хабаровск, 680021 Россия

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

Поступила в редакцию 24.12.2019 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Кристаллизацией из водных растворов получены гидраты состава  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}$  (I),  $\text{Er}$  (II),  $\text{Ho}$  (III));  $\text{H}_2\text{tba} = 2$ -тиобарбитуровая кислота),  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . По данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, моноклинные кристаллы изоструктурных соединений I–III имеют строение  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mu_2\text{-Htba-O, O}')_4(\text{Htba-O})_2]_n$ . Образование изоструктурных соединений  $\text{Ln}(\text{Htba}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 8$ ) подтверждено сравнением соответствующих порошковых рентгенограмм, а состав установлен методами элементного и термического анализа. Изучена устойчивость кристаллических гидратов при нагревании в воздушной атмосфере и в контакте с их насыщенными растворами.

**Ключевые слова:** лантаниды(III), тиобарбитураты, гидраты, строение, устойчивость

**DOI:** 10.31857/S0044457X20070090

ВВЕДЕНИЕ

Тиобарбитуровая кислота ( $\text{H}_2\text{tba}$ ) как полифункциональный  $\text{N}, \text{N}', \text{O}, \text{O}', \text{S}$ -донорный лиганд с расходящимися центрами связывания (рис. 1) образует с ионами металлов координационные полимеры различного строения [1, 2]. Заслуживают внимания нейтральные однородные комплексы (НОК), содержащие только лиганды одного сорта и молекулы воды, так как в них нет противоионов, которые часто заполняют потенциально полезные каналы или полости в кристаллической решетке. С учетом различных способов координации ионов  $\text{Htba}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. S1) [3] при кристаллизации НОК из водной среды можно получить несколько соединений, содержащих разное число координированных молекул воды. Так, нами получены гидраты НОК тиобарбитуровой, барбитуровой ( $\text{H}_2\text{ba}$ ) и 1,3-диэтил-2-тиобарбитуровой ( $\text{HDetba}$ ) кислот с ионами  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -металлов (табл. S1) [2, 3]. Представляет интерес изучить структурное и гидратное разнообразие соединений этого класса для практически значимых редкоземельных элементов (РЗЭ) [4–7]. Сведения о синтезе, строении и свойствах тиобарби-

туратных комплексов РЗЭ, которые могут обладать люминесцентными свойствами и служить прекурсорами для получения оксисульфатов [8] и оксидов [9], ограничены пятью изоструктурными соединениями состава  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [9]. В настоящей работе получены гидраты состава  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 8$ ). Они исследованы методами порошковой рентгенографии и термического анализа. Структуры  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}$  (I),  $\text{Er}$  (II),  $\text{Ho}$  (III)) определены методом РСА. Следует отметить, что для каждого НОК охарактеризовано только по одной кристаллической структуре [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезах использовали  $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{tba}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$  (все марки “х. ч.”) без дополнительной очистки. Оксиды  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  растворяли в концентрированной  $\text{HCl}$ , затем осторожно выпаривали до суха до хлоридных солей.

**Синтез  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}$  (I),  $\text{Er}$  (II),  $\text{Ho}$  (III)).** Гидраты солей лантанидов (0.11 ммоль)

<sup>1</sup> Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20070090 для авторизованных пользователей.

Таблица 1. Результаты элементного анализа синтезированных соединений

Сокращенная формула	Брутто-формула	Содержание элементов найдено/вычислено, мас. %			
		C	H	N	S
Yb(Htba) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> Yb	22.42/21.95	2.17/2.30	13.04/12.80	14.90/14.65
Er(Htba) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ErN <sub>6</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	22.29/22.15	2.12/2.32	13.20/12.91	15.01/14.78
Ho(Htba) <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> HoN <sub>6</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	22.48/22.23	2.20/2.33	13.35/12.96	15.12/14.84
La(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> LaN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	23.53/23.85	1.90/2.17	13.78/13.90	15.43/15.92
Ce(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> CeN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	24.01/23.80	2.06/2.16	14.16/13.88	16.11/15.89
Eu(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> EuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	22.94/23.34	2.30/2.12	13.39/13.61	15.42/15.58
Yb(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub> Yb	23.06/22.57	1.87/2.05	13.45/13.16	15.44/15.07
Lu(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> LuN <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	22.22/22.51	2.01/2.05	12.76/13.12	14.63/15.02
Y(Htba) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub> Y	25.84/26.00	2.17/2.36	15.56/15.16	17.67/17.35
Eu(Htba) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> EuN <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub>	20.15/19.87	3.30/3.47	11.69/11.58	13.56/13.26
Tb(Htba) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> Tb	19.97/19.68	3.56/3.44	11.32/11.47	13.10/13.13
Ho(Htba) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> HoN <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub>	19.32/19.52	3.63/3.41	11.16/11.38	12.74/13.03
Yb(Htba) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> Yb	19.66/19.31	3.21/3.38	11.67/11.26	13.28/12.89
Y(Htba) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>3</sub> Y	22.33/21.76	3.57/3.80	12.89/12.67	14.76/14.52

растворяли в 10 мл воды и добавляли 0.05 г (0.35 ммоль) твердой H<sub>2</sub>tba, затем смесь нейтрализовали 1 М раствором NaOH до pH 4. Образовавшиеся мелкокристаллические осадки, состоящие, по данным РФА, преимущественно из соответствующих октагидратов, растворяли при нагревании в большом избытке дистиллированной воды (200–300 мл) и оставляли испаряться в течение нескольких недель при комнатной температуре до образования пригодных для РСА кристаллов. Выход соединений I–III увеличивался по мере испарения воды и при объеме воды 100–150 мл составлял 20–30%. Результаты элементного анализа соединений I–III представлены в табл. 1.

Основным фактором, влияющим на состав синтезированных изоструктурных гидратов M(Htba)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O и M(Htba)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O (M = Ln, Y), является температура. Как правило, при взаимодействии соли РЗЭ с нейтрализованным NaOH раствором H<sub>2</sub>tba (pH 4–5) при комнатной темпе-

ратуре образуются бесцветные октагидраты M(Htba)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O, а при 90°C – бледно-желтые дигидраты M(Htba)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O. В общем виде методики их получения представлены ниже.

**Синтез M(Htba)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (M = La, Ce, Eu, Yb, Lu, Y).** К 0.20 г (1.4 ммоль) H<sub>2</sub>tba в 5 мл воды добавляли 0.056 г (1.4 ммоль) NaOH, затем смесь выдерживали при 90°C в течение 5 мин до полного растворения тиобарбитуровой кислоты. К горячему желто-оранжевому раствору при перемешивании добавляли 1 мл водного раствора, содержащего 0.46 ммоль соли M(III). Образовавшийся вначале белый объемный осадок (M(Htba)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O) становился более компактным и окрашивался в желтый цвет. Его отфильтровывали, промывали 2 мл ацетона и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход соединений составил 40–50%. Результаты их элементного анализа согласуются с предложенным составом (табл. 1).

**Синтез M(Htba)<sub>3</sub> · 8H<sub>2</sub>O (M = Eu, Tb, Ho, Yb, Y).** Методики синтеза этих изоструктурных соединений отличались от предыдущей тем, что синтез проводили при комнатной температуре и для более быстрого растворения 2-тиобарбитуровой кислоты использовали небольшой избыток NaOH (1.6 ммоль). Выход соединений составил 50–60%. Их состав подтвержден данными химического анализа (табл. 1).

**РСА.** Исследованы желтые кристаллы I (Ln = Yb) размером 0.3 × 0.3 × 0.2 мм, II (Ln = Er) размером 0.35 × 0.35 × 0.3 мм и III (Ln = Ho) размером 0.3 × 0.2 × 0.2 мм при 296 К. Интенсивности отраже-

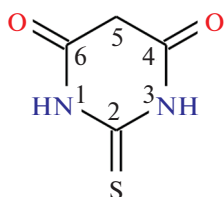


Рис. 1. Графическая формула молекулы 2-тиобарбитуровой кислоты (H<sub>2</sub>tba).

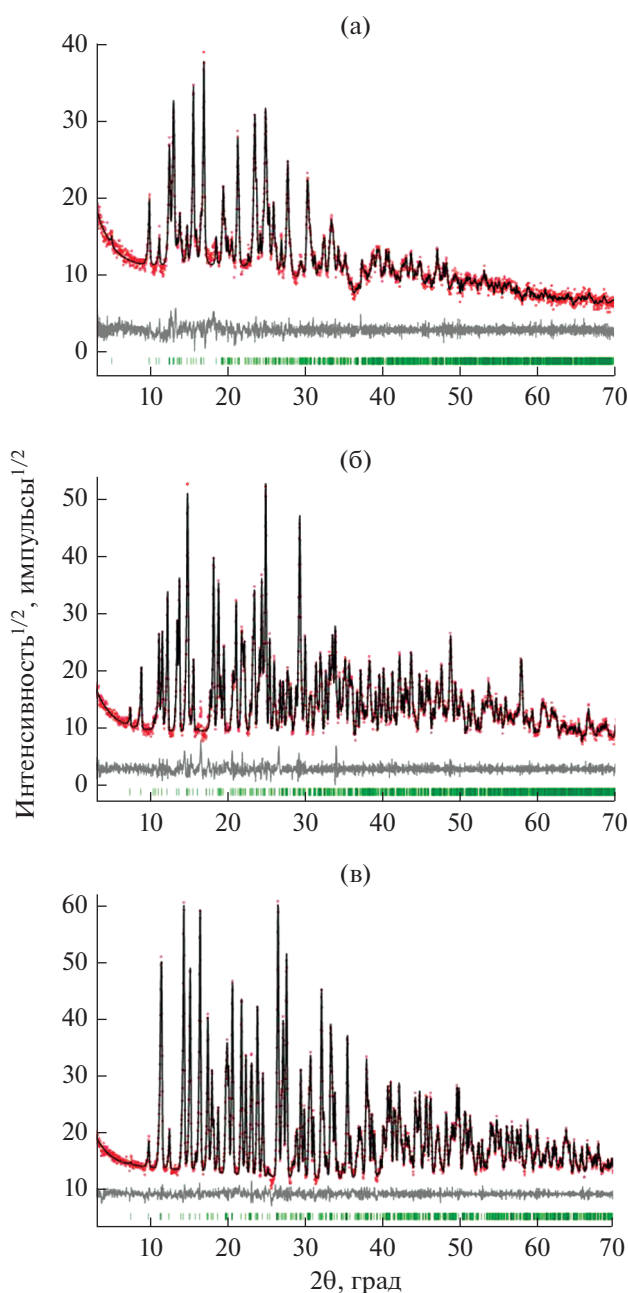
Таблица 2. Параметры эксперимента и результаты уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Кристалл			
Брутто-формула	$C_{24}H_{30}N_{12}O_{18}S_6Yb_2$	$C_{24}H_{30}Er_2N_{12}O_{18}S_6$	$C_{24}H_{30}Ho_2N_{12}O_{18}S_6$
$M$	1313.04	1301.48	1296.82
Пр. гр., $Z$	$P2/n, 2$	$P2/n, 2$	$P2/n, 2$
$a, \text{Å}$	13.9302 (4)	13.9848 (6)	13.9917 (9)
$b, \text{Å}$	9.9688 (3)	10.0106 (4)	10.0182 (7)
$c, \text{Å}$	15.4215 (5)	15.4161 (6)	15.3907 (10)
$\beta$ , град	109.4421 (7)	109.541 (1)	109.6202 (16)
$V, \text{Å}^3$	2019.43 (11)	2033.89 (14)	2032.1 (2)
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.159	2.125	2.119
$\mu, \text{мм}^{-1}$	5.002	4.495	4.262
Всего отражений	29917	44856	20957
$2\theta_{\text{max}}$ , град	61.938	78.088	53.004
Независимых отражений $N_1 (R_{\text{int}})$	6426 (0.0638)	11253 (0.0410)	4205 (0.0989)
Число отражений с $F > 4\sigma(F)$ , $N_2$	5006	9307	2964
Диапазон индексов $h, k, l$	$-20 \leq h \leq 20,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-24 \leq h \leq 24,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-26 \leq l \leq 26$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-19 \leq l \leq 19$
Весовая схема по $F^2$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0167P)^2 + 5.348P]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0162P)^2 + 2.9638P]$ $P = \max(F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0205P)^2 + 8.8779P]$
Число уточняемых параметров	299	299	299
$R$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0532	0.0506	0.0732
$R$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0318	0.0368	0.0394
$wR(F^2)$ (по $N_1$ рефлексам)	0.0741	0.0654	0.0903
$wR(F^2)$ (по $N_2$ рефлексам)	0.0625	0.0618	0.0732
GOOF	1.068	1.011	1.033
Коэффициент экстинкции		Не уточнялся	
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	<0.001	<0.001	<0.001
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e/\text{Å}^3$	1.580/–2.535	1.196/–2.980	1.598/–1.308

ний измерены на монокристалльном дифрактометре SMART APEX II с CCD-детектором (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 были идеализированы и уточнены в связанной с основными атомами форме. В табл. 2 приведены параметры экс-

периментов и результаты уточнения структур. Структуры I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1971780–1971782; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

Порошковые рентгенограммы соединений отсняты при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с использованием линейного детектора Vantec и  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Для подтверждения фазовой чистоты порошков комплексов I–III использовали параметры ячеек из монокристалльного эксперимента, для подгон-



**Рис. 2.** Экспериментальные, теоретические и разностные рентгенограммы кристаллов: а –  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; б –  $\text{Ho}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; в –  $\text{Yb}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ки профиля уточнения параметров ячеек – метод Ле Бэйла при помощи программы TOPAS 4.2 [13]. Уточнение шло стабильно и дало хорошие разностные рентгенограммы (рис. 2).

Термический анализ соединений проводили на приборе SDT-Q600 (TA Instruments, USA) в токе воздуха (50 мл/мин) в интервале 22–850°C при скорости нагревания 10 град/мин. Состав газообразных продуктов определяли с помощью совме-

щенного с термическим анализатором ИК-спектрометра Nicolet380 (Thermo Scientific, USA).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образование трех групп гидратов состава  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  согласуется с результатами химического и термического анализа. Изоструктурность гидратов одного химического состава подтверждается совпадением соответствующих рентгенограмм порошков и вычисленных кристаллографических параметров (табл. 2–4). Для сравнения на рис. 2 приведены экспериментальные рентгенограммы трех гидратов тиобарбитуратов РЗЭ разного состава, которые существенно отличаются друг от друга.

В первую очередь при комнатной температуре из водного раствора кристаллизуются белые объемные гидраты  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , которые в течение 1–3 мес при комнатной температуре превращаются в  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При 90°C  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , как правило, переходят в более компактные желтые мелкокристаллические осадки  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Такие превращения согласуются с эмпирическим правилом, согласно которому при более высокой температуре кристаллизуются соединения, содержащие меньшее число молекул воды. Все наши попытки получить эти комплексы в виде кристаллов, пригодных для монокристалльного РСА, оказались безуспешными. При контакте кристаллов  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с маточным раствором в течение 1–3 мес при комнатной температуре они частично переходили в более термодинамически устойчивые в водном растворе гидраты  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

В независимой части ячеек изоструктурных комплексов  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Ho}$ ) содержатся два иона  $\text{Ln}^{3+}$ , три иона  $\text{Htba}^-$  и три молекулы воды в общих позициях. Координация ионов  $\text{Htba}^-$  к ионам  $\text{Ln}^{3+}$  осуществляется только через атомы O. Один из ионов  $\text{Ln}^{3+}$  связан с шестью ионами  $\text{Htba}^-$  (двумя терминальными и четырьмя мостиковыми) и двумя молекулами воды, другой – с четырьмя мостиковыми ионами  $\text{Htba}^-$  и четырьмя молекулами воды (рис. 3). Полиэдры  $\text{Ln}(1)\text{O}_8$  и  $\text{Ln}(2)\text{O}_8$  – квадратные антипризмы, связанные друг с другом мостиковыми ионами  $\text{Htba}^-$  с формированием бесконечного слоя в плоскости, перпендикулярной направлению  $a + c$  (рис. S1). С учетом разного координационного окружения двух независимых ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и наличия в структуре как  $\mu_2$ -мостикового, так и концевового лиганда  $\text{Htba}^-$  строение рассматриваемых комплексов лучше передается формулой  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba}-\text{O}, \text{O}')_4(\text{Htba}-\text{O})_2]_n$  (рис. 3) или просто  $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Htba})_6$ . Они изоструктурны ранее охарактеризованным соединениям  $\text{Eu}_2(\text{Htba})_6(\text{H}_2\text{O})_6$

**Таблица 3.** Кристаллографические параметры  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ )

Металл	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$
Eu	7.794(1)	9.169(1)	18.448(2)	97.25(1), 91.72(1), 112.18(1)	1206.8(2)
Tb	7.789(3)	9.152(4)	18.458(7)	97.14(2), 91.76(2), 112.15(3)	1205.0(8)
Ho	7.769(1)	9.128(1)	18.434(2)	97.07(1), 91.78(1), 112.21(2)	1169.9(3)
Yb	7.781(1)	9.152(1)	18.458(2)	97.14(1), 91.76(1), 112.15(2)	1204.0(2)
Y	7.764(3)	9.120(4)	18.411(8)	97.08(2), 91.69(2), 112.27(3)	1193.1(9)

[8],  $\text{Sm}_2(\text{Htba})_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{Ln}_2(\text{Htba})_6(\text{H}_2\text{O})_6$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Nd}$ ) [9]. Длины связей  $\text{Ln}-\text{O}$  (табл. S2) в соединениях I–III (2.263(3)–2.406(3) Å) имеют типичные значения [10] и закономерно увеличиваются от соединения I к III. В структуре представлены три независимых иона  $\text{Htba}^-$ , один концевой (С) и два мостиковых (А и В). Их соответствующие геометрические параметры удовлетворительно согласуются с литературными данными [11–19] и практически совпадают для соединений I–III, например, длины связей  $\text{C}-\text{O}$  1.250(8)–1.274(8) Å,  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$  и  $\text{C}(5)-\text{C}(6)$  1.382(10)–1.402(6) Å,  $\text{C}-\text{S}$  1.664(4)–1.697(7) Å.

Анализ структуры показал наличие в I–III двенадцати водородных связей (ВС)  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$  (табл. S3), в которых участвуют все ионы  $\text{Htba}^-$  и все молекулы воды. ВС образуют трехмерный каркас, в котором можно выделить супрамолекулярные мотивы  $\text{R}_2^2(8)$ ,  $\text{S}(6)$ ,  $\text{R}_2^2(28)$  и  $\text{R}_4^4(26)$  [20], как и в других изоструктурных тибарбитуратах  $\text{Ln}(\text{III})$  [8, 9].  $\pi-\pi$ -Взаимодействия [21] между ионами  $\text{Htba}^-$  (табл. S4) типа “голова-к-хвосту” дополнительно стабилизируют структуру соединений.

В начале термического разложения всех синтезированных гидратов происходит их полная дегидратация, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического анализа газообразных продуктов. Нам не удалось идентифицировать методом РФА кристаллические фазы, образующиеся при полном обезвоживании синтезированных веществ. Состав промежуточных и конечных продуктов термолитиза в работе не изучали. Дегидратация  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  протекает в две стадии: первая начинается при  $\sim 80^\circ\text{C}$ , а вторая – при  $\sim 100^\circ\text{C}$  (рис. 4а). Они сопровождаются эндотермическими эффектами при 85 и  $129^\circ\text{C}$  соответственно. Потеря массы веществом ( $\Delta m_{\text{эксп}}$ ) при  $\sim 200^\circ\text{C}$  близка к теоретически вычисленной ( $\Delta m_{\text{выч}}$ ) в предположении полной дегидратации ( $\Delta m_{\text{эксп}} = 20.9\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 21.7\%$ ,  $-8\text{H}_2\text{O}$ ). При  $t > 370^\circ\text{C}$  происходит окислительное разложение образца, которому соответствуют два экзотермических эффекта на кривой ДСК при  $422$  и  $598^\circ\text{C}$ . По результатам ИК-спектроскопического анализа газооб-

разных продуктов, ниже  $370^\circ\text{C}$  единственным газообразным продуктом является вода, а среди продуктов термолитиза в интервале  $380-800^\circ\text{C}$  обнаружены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

Как следует из рис. 4б, дегидратация  $\text{Ho}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (III) начинается при  $180^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $270-280^\circ\text{C}$ . Экспериментальная потеря массы веществ близка к вычисленной в предположении удаления всех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta m_{\text{эксп}} = 7.97\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 8.33\%$ ,  $-3\text{H}_2\text{O}$ ). Дегидратация сопровождается эндотермическим эффектом при  $234^\circ\text{C}$ . При  $t > 320^\circ\text{C}$  происходит окислительное разложение образца, которому на кривой ДСК соответствует экзотермический эффект при  $570^\circ\text{C}$ . Ниже  $320^\circ\text{C}$  единственным газообразным продуктом является вода, а среди продуктов термолитиза в интервале  $380-800^\circ\text{C}$  обнаружены  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

Дегидратация  $\text{Yb}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  начинается при  $230^\circ\text{C}$  и практически заканчивается при  $300^\circ\text{C}$  (рис. 4в). Ей соответствует эндотермический эффект при  $237^\circ\text{C}$ . Потеря массы при  $250^\circ\text{C}$  больше теоретически вычисленной в предположении полной дегидратации соединения ( $\Delta m_{\text{эксп}} = 6.48\%$ ,  $\Delta m_{\text{выч}} = 5.64\%$ ,  $-2\text{H}_2\text{O}$ ). Наблюдаемое различие связано, по-видимому, с гигроскопичностью вещества. При  $t > 370^\circ\text{C}$  происходит окисление органического лиганда, которому на кривой ДСК соответствует сильный экзотермический эффект при  $451^\circ\text{C}$ . При  $t < 370^\circ\text{C}$  единственным газообразным продуктом является вода, а среди продуктов термолитиза в интервале  $380-800^\circ\text{C}$  обнаружены  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

**Таблица 4.** Кристаллографические параметры  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P2_12_12_1$ )

Металл	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
La	6.813(1)	15.064(1)	18.326(2)	1880.9(2)
Ce	6.813(2)	15.025(2)	18.253(2)	1868.9(3)
Eu	6.742(1)	15.418(2)	18.125(2)	1883.9(3)
Yb	6.709(1)	15.325(2)	17.884(2)	1838.8(3)
Lu	6.711(1)	15.338(1)	17.882(1)	1840.7(1)
Y	6.721(1)	15.378(1)	17.982(1)	1858.5(2)

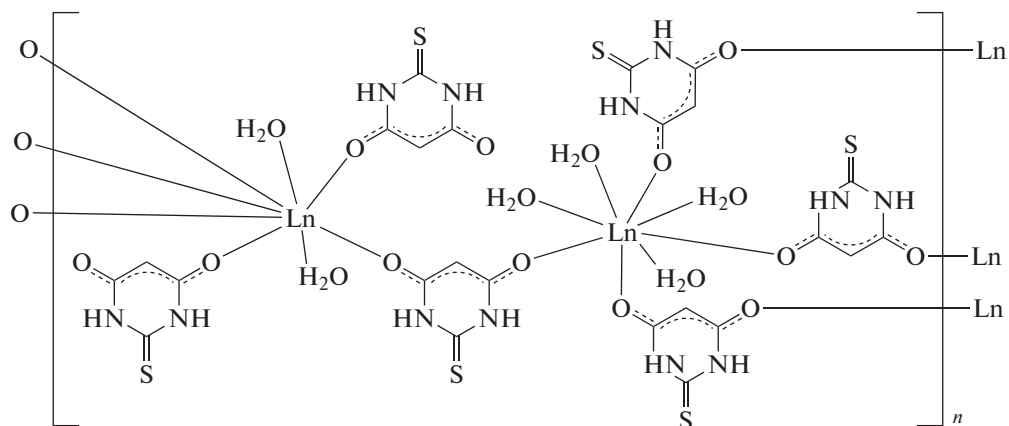


Рис. 3. Строение комплексов  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HTBA-O,O}')_4(\text{HTBA-O})_2]_n$ .

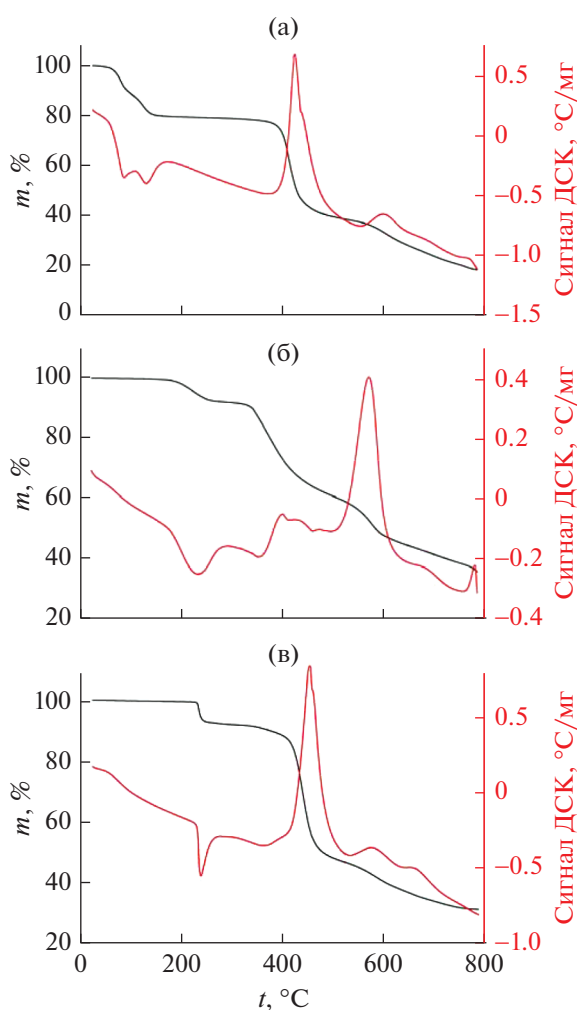
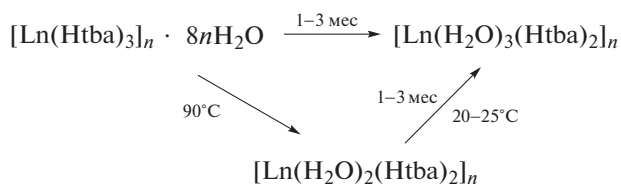


Рис. 4. Кривые ТГ и ДСК при окислительной деградации соединений: а –  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; б –  $\text{Ho}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; в –  $\text{Yb}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Удаление всех молекул воды из соединения  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  уже при  $t < 150^\circ\text{C}$  позволяет их отнести к кристаллизационным. В отличие от них, молекулы воды в  $\text{Ho}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Yb}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , скорее всего, являются координированными, так как их дегидратация начинается при более высоких температурах по сравнению с  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Как “жесткие” кислоты ионы  $\text{Ln}^{3+}$  не склонны образовывать связи с лигандами через атом серы, что косвенно подтверждает кристаллизация их немногочисленных комплексов с S-координированными лигандами только из неполярных растворителей [4]. Поэтому при рассмотрении возможной структуры гидратов  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  можно принимать во внимание только связи  $\text{Ln}-\text{O}_{\text{Htba}}$  и  $\text{Ln}-\text{O}_w$ . Поскольку обычно  $\text{KЧ}(\text{Ln}(\text{III})) \geq 8$ , а ионы  $\text{Htba}^-$  не образуют O,O'-координированные хелаты [1, 2, 10],  $\text{Yb}(\text{Htba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и изоструктурные ему гидраты являются координационными полимерами. Учитывая сравнительно низкую температуру полной дегидратации, характерную для некоординированных молекул воды, можно также предположить полимерное строение  $\text{Y}(\text{Htba})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и изоструктурных ему комплексов. Тогда с учетом ранее отмеченной наибольшей термодинамической устойчивости в растворе кристаллов  $\text{M}(\text{Htba})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  взаимные превращения полимерных гидратов  $\text{Ln}(\text{III})$  в их насыщенных водных растворах можно представить схемой:





## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллизацией из водного раствора в различных условиях получены три типа гидратов тиобарбитуратных комплексов  $R_3E M(Htba)_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 2, 3, 8$ ), различающихся кристаллическим строением и термической устойчивостью в процессах дегидратации. Окислительное разложение координированных лигандов  $Htba^-$  начинается при более высокой температуре, чем свободной  $H_2tba$ , которая плавится с разложением уже при  $\sim 250^\circ C$  [22].

Как уже отмечалось, гидраты различного состава и строения получены ранее для нейтральных однородных комплексов, образованных  $H_2tba$  и  $HDetba$  с *s*-, *p*- и *d*-металлами (табл. S1) [3]. Существование нескольких гидратов наряду с возможностью образования полифункциональными лигандами связевых изомеров делает богатой координационную химию комплексов металлов с барбитуровыми кислотами [2]. Выделение дигидратов, тригидратов и октагидратов 2-тиобарбитуратов  $R_3E$  является примером проявления структурного и гидратного разнообразия соединений этого класса.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-52-80003. Рентгенографические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Таблица S1.** Гидраты барбитуратных комплексов металлов [3].

**Таблица S2.** Основные длины связей (Å) и углы (град) в соединениях I–III.

**Таблица S3.** Геометрические параметры водородных связей в структурах I–III.

**Таблица S4.** Параметры  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействий  $Htba^-$  в кристаллах I–III.

**Рис. S1.** Строение слоя перпендикулярного направлению  $a + c$ . Циклический фрагмент структуры выделен широкой линией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Maharramov A.M. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 265. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.002>
2. *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.
3. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Лесников М.К.* // *Журн. Сибирского федерального университета. Химия.* 2017. № 10. С. 401. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0036>
4. *Cotton S.* Lanthanide and Actinide Chemistry. UK, Uppingham, Rutland: Wiley, 2006. 263 p.
5. *Heffern M.C., Matosziuk L.M., Meade T.J.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 4496. <https://doi.org/10.1021/cr400477t>
6. *Yang Y., Zhao Q., Feng W., Li F.* // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 192. <https://doi.org/10.1021/cr2004103>
7. *Binnemans K.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 4283. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
8. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С.* // *Коорд. химия.* 2014. Т. 40. № 9. С. 564. [*Golovnev N.N., Molokeyev M.S.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2014. V. 40. № 9. P. 648.] <https://doi.org/10.1134/S1070328414090036>
9. *Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Стерхова И.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 9. С. 965. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19090137>
10. Cambridge Structural Database, Version 5.37. Cambridge, UK: Univ. of Cambridge, 2015.
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. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, 2008.
14. *Balas V.I., Verginadis I.I., Geromichalos G.D. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2011. V. 46. № 7. P. 2835. <https://doi.org/10.5517/ccv3tc3>
15. *Kubicki M., Owczarzak A., Balas V.I., Hadjikakou S.K.* // *J. Coord. Chem.* 2012. V. 65. P. 1107. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.660148>
16. *Gong Y., Hao Z., Li J. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 6489. <https://doi.org/10.1039/C3DT32380C>
17. *Hützlner W.M., Egert E., Bolte M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2016. V. 72. P. 705. <https://doi.org/10.1107/S205322961601336X>
18. *Gomathi S., Nirmalram J.S., Muthiah P.T.* // *Acta Crystallogr. B.* 2015. V. 71. P. 144. <https://doi.org/10.1107/S2052520615001729>
19. *Wang C., Zhou M.-S., Yang L.-J. et al.* // *Jiegou Huaxue.* 2017. V. 36. P. 1210. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-1494>
20. *Студ Дж.В., Этвуд Дж.Л.* Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига, 2007. 480 с.
21. PLATON – A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. 2008.
22. *Roux M.V., Notario R., Segura M., Chickos J.S.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. V. 57. P. 249. <https://doi.org/10.1021/je200420u>