

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^{*a}, Maxim S. Molokeev^{a,b,c,*},
Irina V. Sterkhova^d and Timur Yu. Ivanenko^a

^aSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation

^bKirensky Institute of Physics, FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation

^cFar Eastern State Transport University
Khabarovsk, Russian Federation

^dFavorsky 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, H₂tba – 2-thiobarbituric acid (C₄H₄N₂O₂S), 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) Å³, 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 Htba⁻ ions the axial positions are occupied. The structure is stabilized by N–H···O, O–H···O, C–H···O, C–H···S intermolecular hydrogen bonds and π – π interaction between Bipy and 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., Molokeev 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^а, М.С. Молокеев^{а,б,в},

И.В. Стерхова^г, Т.Ю. Иваненко^а

^аСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л.В. Киренского

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^вДальневосточный государственный университет путей сообщения

Российская Федерация, Хабаровск

^гИнститут 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 **H₂tba** = 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 H₂tba⁻ 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 H₂tba⁻. 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 (**H₂tba**) и ее производных в медицине, биологии и аналитической химии [1, 2] обуславливает неослабевающий интерес к химии этих соединений. H₂tba, 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 H₂tba⁻ и H₂O другие дополнительные лиганды, отсутствуют [11]. В качестве одного из таких дополнительных лигандов можно использовать 2,2'-дипиридил (**Віру**). Комплексы Віру и его производных с 3d⁴–3d⁷-ионами металлов, например Fe²⁺ (3d⁶), 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) H_2tba (Aldrich) эквимолярным количеством (0.028 г, 0.70 ммоль) 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 KBr (ν , 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, H_2tba) (рис. 1) и содержит полосы, относящиеся к координированным Htba^- [17] и Вiру [18]. Широкая полоса с максимумом поглощения при 3405 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, MoK_α -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 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, $V = 2762.6(2)$ Å³, пр. гр.

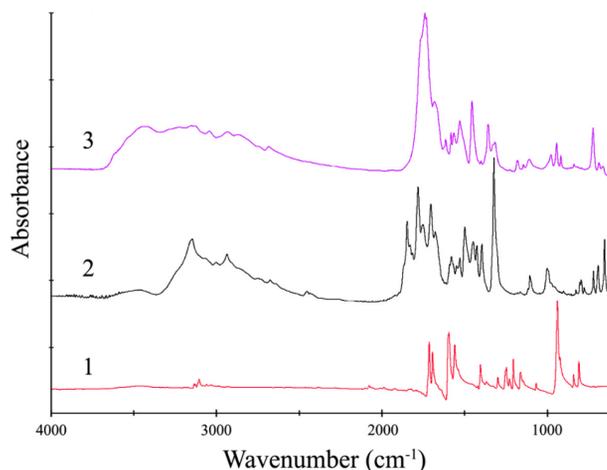


Рис. 1. ИК-спектры: 2,2'-ВіруН (1); Н₂tba (2); Fe(Віру)₂(Нtba)₂ (3)

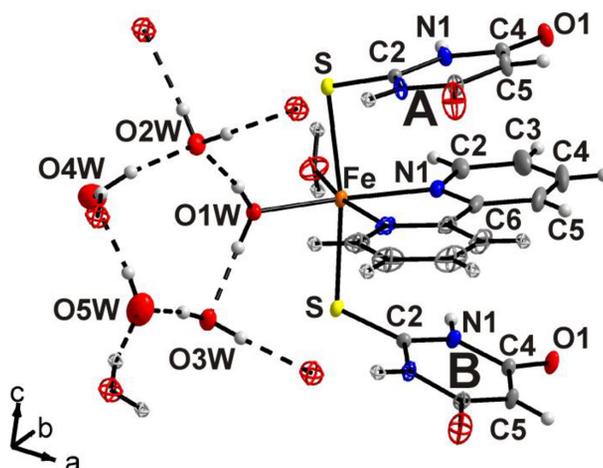
Fig. 1. IR spectra: 2,2'-Bipyridine (1); H₂tba (2); Fe(Bipy)₂(Htba)₂ (3)

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, $R1[F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.0402$, $wR2[F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.1043$, $R1_{\text{all}} = 0.0501$, $wR2_{\text{all}} = 0.1088$, $\text{GOOF} = 1.108$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 1.088/-0.717 \text{ е/Å}^3$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$.

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.

В независимой части ячейки **I** содержатся: половина иона Fe^{2+} в частной позиции $4c$, две независимые половины ионов Htba^- (A, B), одна половина молекулы 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 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 Bipy и две молекулы воды, а два S-координированных иона Htba^- находятся в аксиальных позициях. N,N'-координированные к Fe(II) молекулы 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 Fe(II) [11]. Расстояние $\text{Fe}-\text{N}$ (2.168 (2) Å) согласуется с найденными ранее для других высокоспиновых комплексов Fe(II) с 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 Fe(II) с Bipy [22]. Молекула Bipy плоская, торсионный угол $\text{N1}-\text{C6}-\text{C6}^i-\text{N1}^i$ равен $0.0(3)^\circ$. Геометрические параметры двух независимых ионов 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 (ω , град) в \mathbf{I}^* Table 1. The main bond lengths (d , Å) and bond angles (ω , deg.) in \mathbf{I}^*

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Fe—O1W	2.0846 (14)	Fe—O1W ⁱ	2.0846 (14)
Fe—N1	2.1683 (17)	Fe—N1 ⁱ	2.1683 (17)
Fe—S2	2.5525 (8)	Fe—S1	2.5698 (8)
C6—C6 ⁱ	1.477 (5)	N1—C2	1.345 (3)
N1—C6	1.354 (3)	C2—C3	1.389 (3)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
N1—Fe—N1 ⁱ	75.49 (10)	O1W ⁱ —Fe—O1W	96.58 (8)
O1W ⁱ —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 H_2tba 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 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 Htba^- и все молекулы

воды и Bipy. Ионы Htba^- с помощью двух ВС $\text{N-H}\cdots\text{O}$ образуют бесконечные цепи вдоль оси b (рис. 3). Эти цепи объединены ионами Fe(II) , каждый из которых связывает через атомы S два лиганда Htba^- из соседних цепей. Многочисленные ВС $\text{O-H}\cdots\text{O}$, в которых участвуют ионы 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 Htba^- связаны π - π -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.

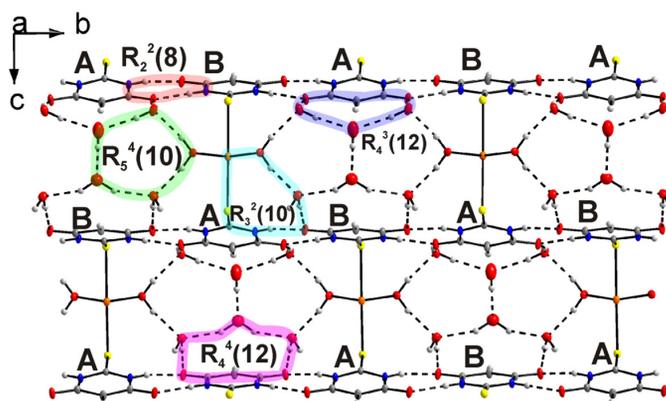


Рис. 3. Слой в плоскости bc , образованный водородными связями. Супрамолекулярные мотивы выделены и обозначены. Буквами А, В обозначены независимые ионы Htba^-

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

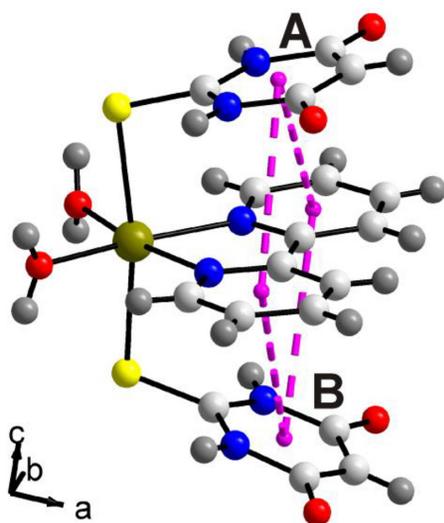


Рис. 4. π - π -взаимодействие между ионами Htba^- и Bipy

Fig. 4. π - π -interaction between 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 π - π -взаимодействия Htba⁻ и Bipy в кристалле ITable 3. The π - π -interaction parameters of Htba⁻ and Bipy in crystal I

Cg _i -Cg _j	$d(Cg-Cg), \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	Cg _i -p, Å	Shift, Å
Cg ₁ - Cg ₂	3.889 (1)	12.2 (1)	31.4	34.0	3.2261 (9)	2.172
Cg ₁ - Cg ₃	4.195 (1)	21.3 (1)	31.3	35.3	3.4230 (9)	2.425

Cg₁ – центр кольца Bipy; Cg₂ – центр кольца Htba⁻ (A); Cg₃ – центр кольца Htba⁻ (B), Cg_i-p – расстояние между центром кольца Cg_i и плоскостью кольца Cg_j, участвовавшего в π - π -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 (Δm) 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

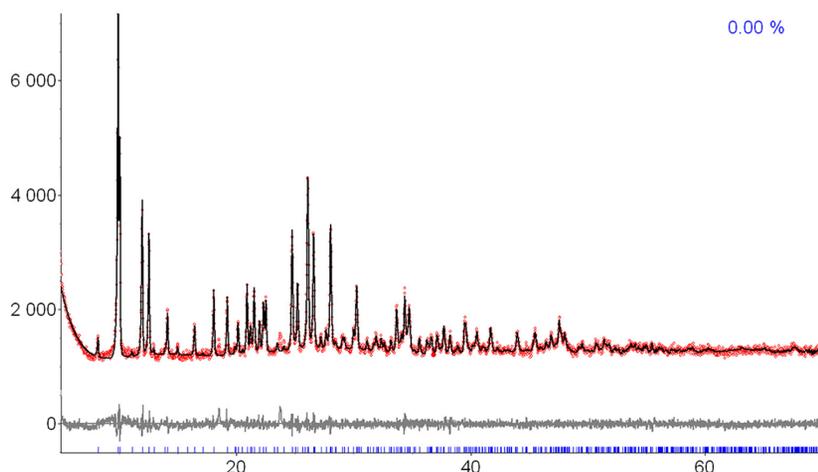


Рис. 5. Рентгенограмма $\text{Fe}(\text{Bipy})_2(\text{Htba})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: экспериментальные данные показаны точками, а вычисленные из монокристаллических параметров – кривой линией

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

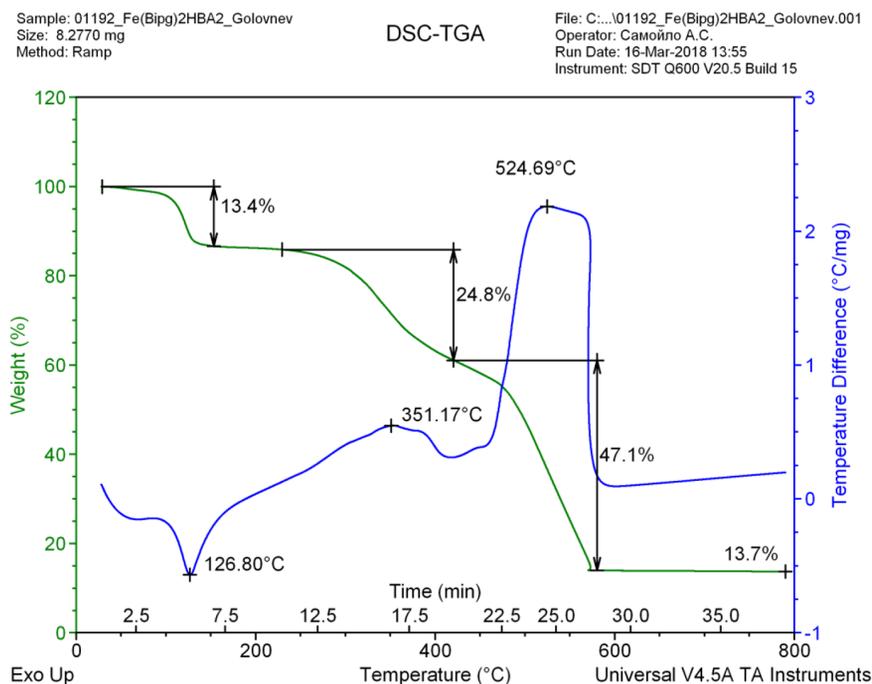


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК для комплекса I на воздухе

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 CS_2 , NH_3 , SO_2 . На третьей стадии термолитза при $\sim 470\text{--}570$ °C преимущественно выделяются CO_2 , SO_2 и немного 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 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$ концевго 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 μ_2 -O,S-мостиковыми ионами Htba^- в 3D-сети. Вместо π - π -взаимодействия между ионами Htba^- в $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Htba})_2]_n$ в I ионы Htba^- участвуют в стекнинг-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. Sztarne 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. неорган. 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(H₂O)(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(H₂O)(6)](HTBA)(2)center dot 2H(2)O and the complexes M(HTBA)(2)(H₂O)(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)₃](NCS)₂·3H₂O 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 [BW₁₂O₄₀] 5-clusters and transition metal complexes. *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 885(1), P. 161-167.
23. Стид 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.