

УДК 546.65

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦЕТИЛКАРБАМИДОМ

© 2025 г. П. В. Акулинин^а, Е. В. Савинкина^{а,*}, М. С. Григорьев^б^аИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,
пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию: 29.10.2024 г.

После доработки: 23.01.2025 г.

Принята к публикации: 24.01.2025 г.

Установлена структура координационных соединений галогенидов редкоземельных элементов с ацетилкарбамидом (AcUr) $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Ln = Tm, Yb, и $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$. Анализ состава и строения полученных соединений, а также ранее описанных аналогов позволил рассмотреть закономерности их изменения в зависимости от порядкового номера элемента. Обнаружено, что решающим фактором является размер центрального атома.

Ключевые слова: хлориды, бромиды, лантаниды, ацетилмочевина, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0044457X25040078, **EDN:** HPCAG

ВВЕДЕНИЕ

Высокая рыночная стоимость редкоземельных элементов (РЗЭ) обусловлена дороговизной разделения на отдельные компоненты выделяемой из сырья лантанидной фракции. Изучение кристаллических структур комплексных соединений РЗЭ необходимо для выявления неизоструктурных соединений, пригодных для разделения лантанидов, в частности, методом кристаллизации.

Одним из перспективных лигандов для комплексообразования с РЗЭ является ацетилмочевина (ацетилкарбамид, AcUr), которая выступает лигандом в различных комплексных соединениях, координируясь как моно-, так и бидентатно. Так, предположено, что в соединениях состава $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{AcUr}$, $\text{MCl}_4 \cdot \text{AcUr}$ (M = Sn, Ti, Zr), $\text{MBr}_4 \cdot \text{AcUr}$ (M = Sn, Ti), $\text{AlX}_3 \cdot \text{AcUr}$ (X = Cl, Br), $2\text{InCl}_3 \cdot 3\text{AcUr}$, $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{AcUr}$ (M = Zn, Cd) и $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{AcUr}$ ацетилкарбамид координируется монодентатно через атом кислорода [1–3].

Получен ряд хлоридов ацетилкарбамидных комплексов РЗЭ [4–6] состава $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (Ln = Pr, Nd, Sm) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ho, Er, Yb, Lu, Y). Установлено,

что в них ацетилкарбамид является бидентатным хелатирующим лигандом. Рентгеноструктурный анализ комплекса празеодима показал, что он существует в разных полиморфных модификациях при 100 и 296 К. Исследованы также бромиды ацетилкарбамидных комплексов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (Ln = La–Sm), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, Tb), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4,5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy, Ho) и $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ [4–8]. Они характеризуются большим структурным разнообразием и, как следствие, повышенным вниманием исследователей.

Помимо особенностей кристаллической структуры, координационные соединения ацетилмочевины интересны с точки зрения моделирования взаимодействия РЗЭ с протеинами и пептидами.

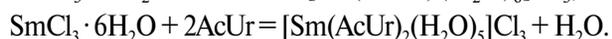
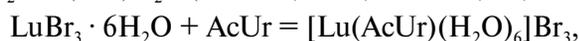
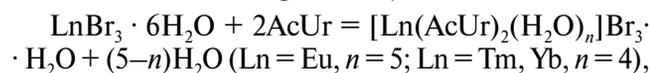
Настоящая работа является продолжением исследований комплексных соединений галогенидов редкоземельных элементов с ацетилкарбамидом [4–8]. Цель работы – синтез еще не изученных комплексов РЗЭ с ацетилкарбамидом и исследование их состава и строения. В данной работе синтезированы и структурно охарактеризованы продукты взаимодействия бромидов

европия, тулия, иттербия и лутеция с ацетилкарбамидом, а также изучена структура новой полиморфной модификации $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$. На основании полученных результатов и литературных данных проанализированы закономерности изменения состава и строения координационных соединений галогенидов лантанидов с ацетилкарбамидом по всему ряду лантанидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексагидраты бромидов РЗЭ и хлорида самария получали действием на оксиды или карбонаты соответствующих металлов водного раствора бромоводорода или хлороводорода с последующим концентрированием полученного раствора до образования кристаллов. Состав полученных кристаллогидратов был подтвержден методом комплексометрического титрования. Характеристики исходных соединений приведены в табл. S1.

Комплексные соединения получали смешиванием твердых гексагидратов бромидов РЗЭ или хлорида самария и ацетилкарбамида при комнатной температуре в соответствии с уравнениями реакций (с использованием небольшого избытка ацетилкарбамида):



К полученной смеси добавляли 96%-ный водный раствор этанола и дистиллированную воду (на 1 г бромида или хлорида РЗЭ – приблизительно 20 мл этанола и 4 мл воды). Смесь перемешивали до полного растворения при температуре 40–50°C в течение 8 ч. Растворы выдерживали при комнатной температуре в течение 25–35 сут для частичного испарения растворителя, затем кристаллы извлекали и высушивали в эксикаторе в течение 2–4 сут.

Таким образом были выделены кристаллы соединений $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Yb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ (IV) и $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (V). Навески реагентов и выход продуктов приведены в табл. S1.

Для I вычислено, %: Eu 21.58; C 10.24; H 3.44; N 7.96. Найдено, %: Eu 21.10; C 10.31; H 3.39; N 7.41.

Для II вычислено, %: Tm 24.03; C 10.25; H 3.15; N 7.97. Найдено, %: Tm 24.04; C 10.30; H 3.06; N 7.57.

Для III вычислено, %: Yb 24.47; C 10.19; H 3.14; N 7.92. Найдено, %: Yb 24.50; C 10.25; H 3.02; N 8.01.

Для IV вычислено, %: Lu 28.00; C 5.77; H 2.90; N 4.48. Найдено, %: Lu 28.07; C 5.85; H 2.85; N 4.51.

Для V вычислено, %: Sm 28.14; C 13.07; H 3.99; N 10.16. Найдено, %: Sm 28.43; C 13.54; H 4.04; N 10.54.

Анализ на содержание углерода, водорода и азота проводили на элементном CHNS-анализаторе Flash EA1112 (ThermoFinnigan, Italy) в ЦКП РТУ МИРЭА.

Содержание РЗЭ определяли комплексометрическим титрованием (индикатор ксилеоловый оранжевый, pH 5.5–6.0, ацетатный буферный раствор).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” (Россия) в области 4000–500 cm^{-1} в таблетках с KBr (температура съемки 25°C, ошибка измерения частот максимумов поглощения $\leq 3\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$).

Для комплекса тулия (II) получены инфракрасные (ИК) спектры высокого качества в области 4000–170 cm^{-1} на ИК-спектрометре Bruker Equinox 551R в ЦКП РТУ МИРЭА. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 1 cm^{-1} .

Для всех соединений получены монокристаллы и выполнен рентгеноструктурный анализ. Эксперимент проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (MoK_α) [9] в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Параметры элементарной ячейки были уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [11]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [12]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов, кроме атомов O разупорядоченных молекул кристаллизационной воды. Атомы H молекул ацетилмочевины размещены в геометрически вычисленных позициях, ориентацию групп CH_3 при этом уточняли. Атомы H координированных молекул воды в структурах I, II, IV были локализованы из разностных синтезов Фурье электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний O–H и углов НОН.

Экспериментальные кристаллографические характеристики полученных комплексных соединений и некоторые параметры эксперимента приведены в табл. 1. Координаты атомов депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (депозиты CCDC 2412452 (I), 2412453 (II), 2412454 (IV), 2412455 (V)).

Квантово-химические расчеты выполнены в квантово-химическом пакете PRIRODA [13] методом теории функционала плотности. Поскольку у тяжелых атомов, к которым относятся лантаниды, релятивистские эффекты становятся достаточно заметными, к исходному нерелятивистскому

гамильтониану в рамках опций квантово-химического пакета вводили релятивистские поправки. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран функционал OLYP [14]. Атом металла описывали двухэкспоненциальным набором $\Lambda 2$, атомы неметаллов – набором $\Lambda 2a$, который представляет собой набор $\Lambda 2$, дополненный диффузными функциями [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее проведенные исследования показали заметное разнообразие структур бромидов комплексов РЗЭ с ацетилкарбамидом, однако такие

Таблица 1. Экспериментальные кристаллографические характеристики и параметры эксперимента для соединений I, II, IV, V

Соединение	I	II	IV	V	
<i>T</i> , К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	293 [4]
Формула	$\text{EuC}_6\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Br}_3$	$\text{TmC}_6\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9\text{Br}_3$	$\text{LuC}_3\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Br}_3$	$\text{SmC}_6\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_9\text{Cl}_3$	
<i>M</i>	703.98	702.93	624.89	550.99	
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	<i>C2</i>
<i>a</i> , Å	37.026(2)	12.0541(5)	7.8829(8)	7.6893(6)	17.9401(17)
<i>b</i> , Å	6.9597(4)	13.4402(6)	10.0867(9)	8.1055(6)	7.4898(6)
<i>c</i> , Å	18.9443(12)	25.7654(11)	10.1620(10)	16.5940(13)	7.6043(7)
α , град	90	90	101.300(4)	78.904(3)	90
β , град	119.674(2)	90	91.586(4)	83.072(3)	114.035(8)
γ , град	90	90	102.201(4)	70.175(3)	90
<i>V</i> , Å ³	4241.5(5)	4174.2(3)	772.43(13)	953.03(13)	933.18(14)
<i>Z</i>	8	8	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.346	2.237	2.687	1.920	1.961
$\mu(K_{\alpha})$, мм ⁻¹	8.655	10.034	14.175	3.544	3.619
Область углов θ , град	4.081–29.998	4.205–29.999	4.101–29.997	4.264–29.997	2.97–30.58
Интервал индексов	$-51 \leq h \leq 49$ $-9 \leq k \leq 9$ $-26 \leq l \leq 26$	$-16 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 18$ $-36 \leq l \leq 36$	$-10 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 9$ $-23 \leq l \leq 23$	$-17 \leq h \leq 25$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 4$
Весовая схема	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0325P)^2 + 47.1629P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + 30.8436P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + 0.0209P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0076P)^2 + 1.8421P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0352P)^2 + 0.0000P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Всего отражений	32173	95220	13537	16544	2483
Независимых отражений	6133	6060	4474	5542	1653
Число уточняемых параметров	628	253	191	240	139
GOF	1.022	1.211	0.989	1.038	0.535
<i>R</i> ₁	0.0433	0.0354	0.0473	0.0316	0.0332
<i>wR</i> ₂	0.1001	0.0676	0.0926	0.0599	0.0594

соединения были получены не для всего ряда лантанидов. В настоящей работе синтезированы недостающие соединения $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Yb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ (IV).

Комплексы РЗЭ с ацетилкарбамидом, образуемые хлоридами, были изучены ранее [4–6]. Однако, поскольку для аналогичных комплексов некоторых легких РЗЭ с ацетилкарбамидом найдены полиморфные переходы при понижении температуры [6, 8], была предпринята попытка обнаружить подобное явление для хлоридов, которая оказалась успешной в случае соединения самария $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (V).

В структуре комплексного соединения европия $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) (рис. 1) присутствуют катионы $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ = 9, трехшапочная тригональная призма), внешнесферные бромид-ионы и молекулы воды, разупорядоченные в двух позициях (O(6w) и O(7w)) с заселенностями 0.5. В структуре четыре позиции для атомов брома. Атомы Br(1) и Br(2) занимают общие позиции, атом Br(3) – частную позицию на двойной оси, ее кратность в 2 раза меньше кратности общей позиции. Атом Br(4) занимает общую позицию, однако он находится на расстоянии 1.24 Å от атома O(6w) молекулы кристаллизационной воды, т.е. они разупорядочены и им приписаны заселенности 0.5. Таким образом, суммарное количество атомов Br – три на одну формульную единицу.

В отличие от аналогичных комплексов более легких РЗЭ, кристаллическая решетка данного соединения не меняется при изменении температуры.

Кристаллографические характеристики соединения I приведены в табл. 1. Проекция элементарной ячейки соединения I приведены на рис. S1–S3.

Сравнение параметров ячейки соединения I с таковыми для соединения гадолиния $[\text{Gd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7] показывает, что они изоструктурны. Таким образом, в разнотипном ряду бромидов ацетилкарбамидных комплексов РЗЭ можно обозначить серию $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu, Gd, Tb).

Комплексное соединение тулия $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II, рис. 2) также не имеет низкотемпературных полиморфов. Оно содержит ионы $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (КЧ = 8, додекаэдр), внешнесферные бромид-ионы, один из которых разупорядочен с заселенностями 0.841 и 0.159 (Br(3A) и Br(3B) соответственно), и молекулы воды, разупорядоченные с заселенностями 0.56, 0.14, 0.11, 0.19 (O(5wA), O(5wB), O(5wC), O(5wD) соответственно).

Соединение II по параметрам ячейки и строению полиэдра схоже с описанным в [7] соединением $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$, которое, в отличие от II, не содержит внешнесферной молекулы воды. Кристаллографические характеристики соединения II приведены в табл. 1, проекция элементарной ячейки – на рис. S4–S6.

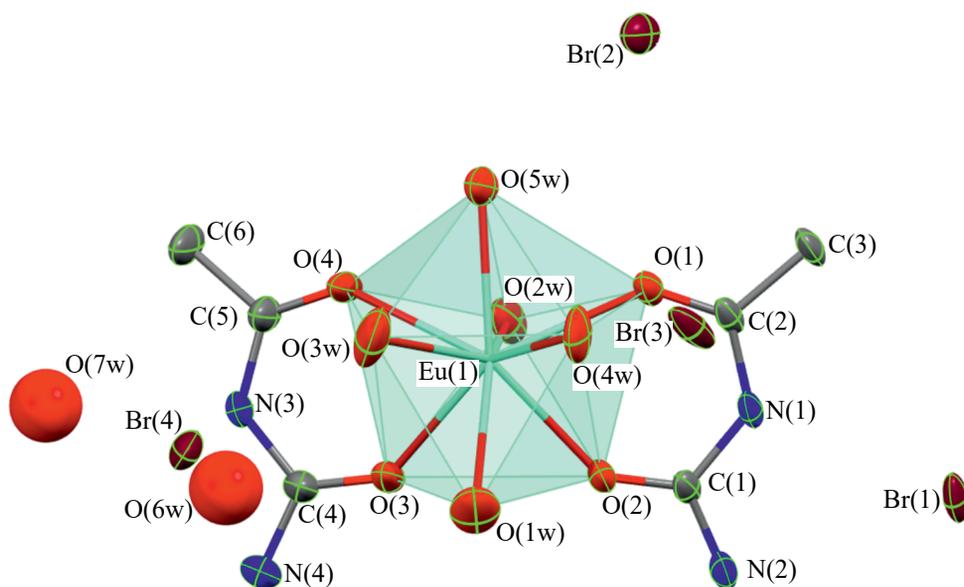


Рис. 1. Строение соединения $[\text{Eu}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) при 100K по данным РСА. Эллипсоиды температурных смещений приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

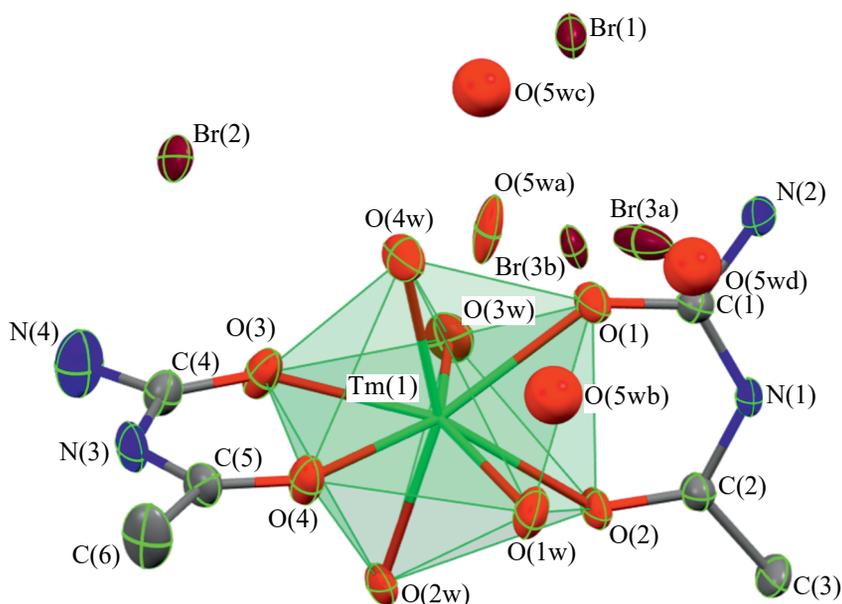


Рис. 2. Строение соединения $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) при 100 К по данным РСА. Эллипсоиды температурных смещений приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

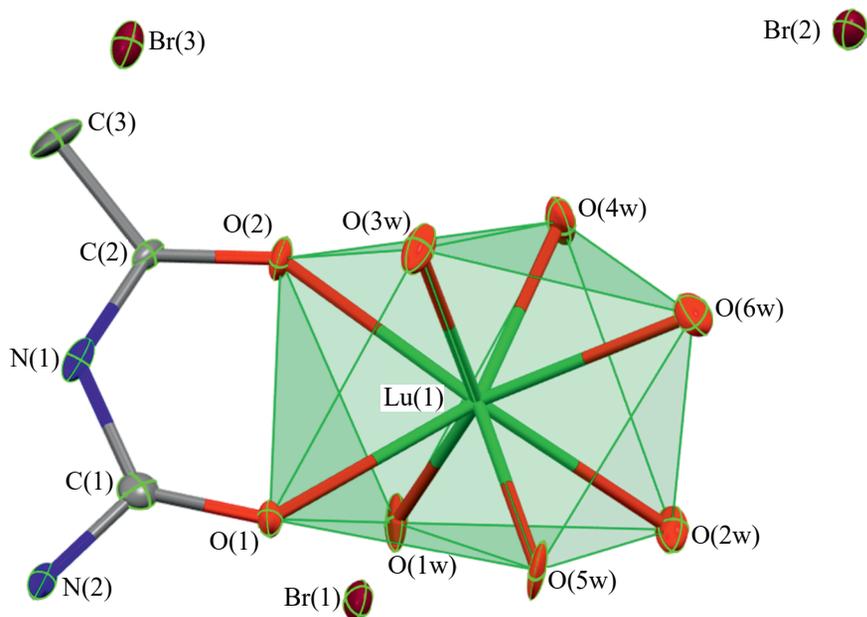


Рис. 3. Строение соединения $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ (IV) при 100 К по данным РСА. Эллипсоиды температурных смещений приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

Соединение III идентифицировано по параметрам ячейки ($a = 12.16(1)$, $b = 13.46(1)$, $c = 25.91(2)$ Å, $V = 4241(3)$ Å³, пр. гр. $Pbca$), полученным при неполном рентгеноструктурном эксперименте при 100 К, как изоструктурное комплексу тулия II и, следовательно, имеющее состав $[\text{Yb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Соединение $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ (IV, рис. 3) по своему строению сильно выделяется из общего

ряда ацетилкарбамидных комплексов, поскольку катионная часть комплекса содержит не две молекулы ацетилкарбамида, а одну.

Соединение IV содержит ионы $[\text{Lu}(\text{AcUr})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (КЧ = 8, двухшапочная тригональная призма) и внешнесферные бромид-ионы. Для определения типа координационного полиэдра использован критерий, предложенный в [16]. Кристаллографические характеристики

соединения IV приведены в табл. 1, проекции элементарной ячейки – на рис. S6–S9.

Структура $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (V) известна при 293 К [4], однако она не была изучена при низких температурах. Протекание полиморфных превращений при охлаждении уже было показано для ацетилкарбамидных комплексов $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Ln} = \text{Pr}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Ln} = \text{La}–\text{Nd}$, Sm) [6, 8]. В связи с этим логично предположить такое явление и у других координационных соединений галогенидов легких РЗЭ с ацетилмочевинной.

Установлено, что полиморфное превращение действительно происходит. Кристаллографические характеристики низкотемпературного полиморфа приведены в табл. 1. В этой же таблице представлены характеристики соединения V при 293 К по данным [4]. Проекция элементарных ячеек соединения V при 100 К приведены на рис. S10–S12.

Кристаллическая решетка соединения V образована катионами $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ = 9, одношапочная тетрагональная антипризма) и внешнесферными хлорид-ионами.

Для выделенных соединений получены ИК-спектры. Основные полосы поглощения в спектре чистого ацетилкарбамида и соединений I–V приведены в табл. S3. Отнесение полос поглощения ацетилкарбамида заимствовано из работы [17]. Наличие смещения полос поглощения в ИК-спектрах координационных соединений позволяет сделать вывод о способе координации ацетилкарбамида внутри координационного

полиэдра. С этой точки зрения интересны полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп. Их смещение в ИК-спектрах комплексов, по сравнению с их положением (1688 см^{-1}) в спектре чистого ацетилкарбамида, до значений, указанных в табл. S3, свидетельствует о координации данного лиганда через атом кислорода. Наблюдается также поглощение в области $3500–3000 \text{ см}^{-1}$, обусловленное с наличием связанных водородными связями молекул воды.

В данной работе проведены квантово-химические расчеты с целью отнесения полос поглощения в ИК-спектре соединения II путем определения частот нормальных колебаний и сравнение вычисленных положений полос поглощения с экспериментальными. Поскольку неоптимизированная геометрия приводит к появлению мнимых частот в спектре, первым шагом является геометрическая оптимизация.

Модель соединения II включает катион $[\text{Tm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, связанный водородными связями с молекулой H_2O и ионом Br^- через атомы водорода NH- и NH_2 -групп молекулы AcUr (рис. 4).

Сравнение рассчитанных и экспериментальных геометрических параметров соединений приведено в табл. S4. Рассчитанные длины связи оказались больше экспериментальных, так как экспериментальные параметры соответствуют молекулам в твердой фазе внутри кристаллической решетки, а рассчитанные – молекулам в газовой фазе.

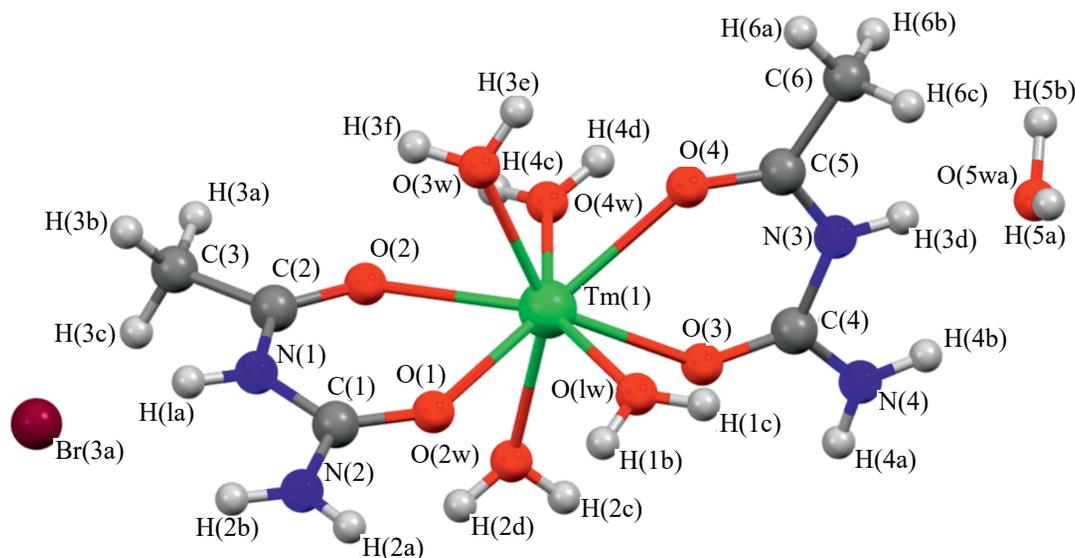


Рис. 4. Общий вид стартовой геометрии для соединения II.

Как видно из табл. S4, отличие расчетных значений от экспериментальных данных для длин связи возрастает в ряду: водородная связь < Tm–OH₂ < Tm–AcUr < неметалл–неметалл.

Действительно, описание расстояний между атомами азота и ионами брома оказалось малоудовлетворительным. Это объясняется, с одной стороны, выбором начального приближения к системе, которое балансирует между полнотой учета всех эффектов и вычислительными затратами, а с другой – фундаментальным различием между состоянием частицы и ее окружением в газовой и кристаллической фазе.

Расчет колебаний в программе PRIRODA-20 и их визуализация позволили отнести полосы поглощения в ИК-спектре комплекса II. Большинство полос валентных колебаний H₂O, NH₂- и NH-групп смещены в коротковолновую область по сравнению с экспериментом, что объясняется выбранным начальным приближением. Экспериментальные и рассчитанные положения остальных полос в целом коррелируют между собой (табл. S5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структурных данных для ранее изученных [4–8] и представленных в настоящей работе комплексов галогенидов РЗЭ с ацетилмочевинной показывает, что они проявляют редкое для родственных соединений РЗЭ разнообразие.

Согласно литературным данным, хлориды РЗЭ образуют с ацетилкарбамидом соединения состава [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]Cl₃ (Ln = Pr, Nd, Sm) и [Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Cl₃ · H₂O (Ln = Ho–Lu). Соединения тяжелых лантанидов изоструктурны. Комплексы празеодима и самария изоструктурны при комнатной температуре, а комплекс неодима, согласно параметрам ячейки, выбивается из общей закономерности. Это отличие, вероятно, связано с чувствительностью структур к условиям кристаллизации, и, следовательно, с возможностью получения разных полиморфных модификаций при умышленном или случайном изменении условий кристаллизации. КЧ понижается от 9 в начале ряда лантанидов до 8 в его конце.

Рентгеноструктурный анализ комплекса празеодима показал, что он существует в разных полиморфных модификациях при 100 и 296 К. Комплекс самария также претерпевает полиморфный переход при понижении температуры до 100 К.

Для бромидов комплексов РЗЭ с ацетилмочевинной обнаружено значительно большее

разнообразие составов и структур. Получены координационные соединения следующего состава: [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (Ln = La–Sm); [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ · H₂O (Ln = Eu–Tb); [Ln(AcUr)₂(H₂O)_{4,5}][Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₆ · 2H₂O (Ln = Dy, Ho); [Er(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₃; [Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₃ · H₂O (Ln = Tm, Yb); [Lu(AcUr)(H₂O)₆]Br₃.

Комплексы [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (Ln = La–Sm) изоструктурны при комнатной температуре, но этот изоморфный ряд распадается на неизоструктурные соединения при охлаждении до 100 К. В данных соединениях КЧ центрального иона равно 9, координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма.

При переходе от самария к европию состав соединений изменяется; при сохранении состава комплексного катиона (КЧ = 9, координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма) появляется внешнесферная молекула воды – [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ · H₂O (Ln = Eu–Tb). Это можно объяснить тем, что при постепенном уменьшении радиуса центрального иона размер катиона в целом также слегка уменьшается, что приводит к появлению в кристалле свободного пространства, где может разместиться внешнесферная вода.

Дальнейшее уменьшение радиуса лантанидного иона у диспрозия и гольмия приводит к уменьшению КЧ до 8 для трех из четырех центральных ионов; состав соединений можно описать формулами [Ln(AcUr)₂(H₂O)_{4,5}][Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₆ · 2H₂O или [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅][Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₁₂ · 4H₂O (Ln = Dy, Ho). Центральные ионы имеют КЧ 9 и 8, координационные полиэдры – трехшапочная и двухшапочная тригональные призмы соответственно.

В комплексе [Er(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₃ уже все катионы имеют КЧ 8, координационный полиэдр – додекаэдр. В этом соединении отсутствует внешнесферная вода. Она вновь появляется при переходе от эрбия к тулию и иттербию; соединения имеют состав [Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₃ · H₂O (Ln = Tm, Yb), КЧ = 8, координационный полиэдр – додекаэдр. Появление внешнесферной воды можно объяснить той же причиной, что и для Ln = Eu–Tb.

Дальнейшее уменьшение радиуса для лютеция приводит к тому, что центральный ион уже не может координировать две молекулы ацетилмочевины; соединение имеет состав [Lu(AcUr)(H₂O)₆]Br₃. При этом сохраняется КЧ = 8, так как вместо одной молекулы ацетилмочевины во внутренней

сфере находятся две молекулы воды, которые, очевидно, требуют меньше места, чем органический лиганд. Координационный полиэдр – двухшапочная тригональная призма.

Таким образом, все изменения в составе и строении приведенных соединений объясняются постепенным уменьшением радиуса центрального атома в ряду РЗЭ. При этом структуры бромидных соединений более чувствительны к этому параметру.

Отметим, что комплексные соединения РЗЭ с родственными биуретом не проявляют подобного разнообразия: в исследованных структурах комплексный катион содержит четыре бидентатные молекулы биурета [18–21] или две бидентатные молекулы биурета и четыре молекулы воды [22, 23].

Причиной необычного разнообразия в структурах комплексных соединений РЗЭ с ацетилмочевинной являются, несомненно, особенности данного лиганда, поскольку чаще всего в ряду лантанидов с одним и тем же лигандом либо все соединения изоструктурны, либо формируются две серии изоструктурных соединений для легких и тяжелых лантанидов [24–28], реже – три [29, 30]. Ацетилмочевина, в отличие от родственных мочевины и биурета, содержит только одну некоординированную аминогруппу, способную участвовать в водородных связях. Поэтому при использовании данного лиганда не образуется трехмерный каркас межмолекулярных водородных связей, в пустотах которого могут размещаться частицы, несколько различающиеся по размерам [31, 32]. Поэтому состав и структура комплексных соединений с ацетилмочевинной становятся весьма чувствительными к размеру центрального катиона.

С другой стороны, ацетилмочевина в рассмотренных соединениях является бидентатным хелатирующим лигандом почти плоского строения. При этом кристаллическая структура заметно изменяется при изменении угла между плоскостями хелатных циклов в комплексном катионе [6, 7].

Даже небольшие изменения в строении комплексных катионов и системе водородных связей в комплексных соединениях легких лантанидов с ацетилмочевинной при понижении температуры приводят к появлению полиморфизма. Полиморфные переходы могут отражаться на термочувствительности их свойств, что было выявлено, например, для комплексов лантанидов с ЭДТА [33].

Обнаруженное структурное разнообразие комплексов с ацетилмочевинной может быть использовано при разработке методов разделения РЗЭ с использованием кристаллизации, а также для моделирования более сложных методов их разделения, например, с помощью протеинов и пептидов [34–36].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН, элементный анализ и ИК-спектроскопия – в Центре коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа финансировалась за счет средств бюджета РТУ МИРЭА и ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0044457X25040078

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul R.Ch., Sood S., Chadha S.L. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 2703.
2. Усубалиева У., Ногоев К., Сулайманкулов К., Коваленко Л. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 4. С. 1100.
3. Харитонов Ю.Я., Гущина Т.Н. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 2. С. 410.
4. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 748. <https://doi.org/10.1134/S1070328414120021>
5. Bushmeleva A.S., Alikberova L.Y., Albov D.V. Advancing Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry. The 50th Anniversary of ICCBIC / Eds. Melnik M., Segla P., Tatarko M. Bratislava: Slovak Chemical Society, 2015. P. 27–40.
6. Isbjakowa A.S., Grigoriev M.S., Golubev D.V., Savinkina E.V. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1201. P. 127141. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127141>
7. Savinkina E.V., Akulinin P.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // Polyhedron. 2021. V. 204. P. 115258. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115258>
8. Акулинин П.В., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Белоусов Ю.А. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69. № 5. С. 727. <https://doi.org/10.1134/S0036023624600072>
9. APEX2 // Bruker AXS Inc. 2007. Madison, Wisconsin, USA.

10. *Sheldrick G.M.* SADABS // Bruker AXS Inc. 2004. Madison, Wisconsin, USA.
11. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement. Gottingen: University of Gottingen, 1997.
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 3. С. 804.
<https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
15. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. № 1–3. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
16. *Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А.* // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266.
17. *Uno T., Machida K., Hanai K., Saito Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1969. V. 42. P. 619.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.42.619>
18. *Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В.* // Тонк. хим. технол. 2015. Т. 10. № 1. С. 66.
19. *Haddad S.F.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1988. V. 44. № 5. P. 815.
<https://doi.org/10.1107/S010827018800054X>
20. *Haddad S.F.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1987. V. 43. № 10. P. 1882.
<https://doi.org/10.1107/S0108270187089753>
21. *Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В.* // Тонк. хим. технол. 2022. Т. 17. № 2. С. 172.
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>
22. *Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В. и др.* // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 3. С. 187.
<https://doi.org/10.1134/S1070328413020024>
23. *Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В. и др.* // Тонк. хим. технол. 2013. Т. 8. № 4. С. 57.
24. *Cotton S.A.* // Comptes Rendus. Chimie. 2005. V. 8. № 2. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>
25. *Kim P., Anderko A., Navrotsky A., Riman R.E.* // Minerals. 2018. V. 8. № 3. P. 106.
<https://doi.org/10.3390/min8030106>
26. *Gumin'ski C., Voigt H., Zeng D.* // Monatsh. Chem. 2011. V. 142. P. 211.
<https://doi.org/10.1007/s00706-011-0457-y>
27. *Голикова М.В., Япрынцев А.Д., Цзя Ч. и др.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1422.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601800>
28. *Bardonov D.A., Lyssenko K.A., Degtyareva S.S. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. P. 334.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423601565>
29. *Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S.* // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120759.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
30. *Kiskin M.A., Konnik O.V., Shul'gin V.F. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. P. 476.
<https://doi.org/10.1134/S107032842460030X>
31. *Сулейманов Х., Порай-Кошиц М.А., Аңышкына А.С., Сулайманкулов К.* // Журн. неорганической химии. 1971. Т. 16. № 12. С. 3394.
32. *Drakopoulou L., Papatriantafyllopoulou C., Terzis A. et al.* // Bioinorg. Chem. Appl. 2007. V. 2007. № 1. P. 051567.
<https://doi.org/10.1155/2007/51567>
33. *Заполицкий Е.Н., Бабайлов С.П.* // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1646.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601064>
34. *Verma G., Hostert J., Summerville A.A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2024. V. 16. № 13. P. 16912.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c17565>
35. *Dong Z., Mattocks J.A., Deblonde G.J. et al.* // ACS Cent. Sci. 2021. V. 7. № 11. P. 1798.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c00724>
36. *Ye Q., Wang D., Wei N.* // Trends Biotechnol. 2024. V. 42. № 5. P. 575.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2023.10.011>

FEATURES OF THE CHANGES IN COMPOSITION AND STRUCTURE OF RARE-EARTH HALIDE COMPLEXES WITH ACETHYLUREA

P. V. Akulinin^a, E. V. Savinkina^{a,*}, M. S. Grigoriev^b

^aLomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, RTU MIREA, 86 Vernadsky, Moscow, 119571 Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, 31, Bldg 4 Leninsky pr., Moscow, 119071 Russia

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Structures of rare-earth halide complexes with acetylurea (AcUr), [Sm(AcUr)₂(H₂O)₅]Cl₃, [Eu(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ · H₂O, [Ln(AcUr)₂(H₂O)₄]Br₃ · H₂O (Ln = Tm, Yb), and [Lu(AcUr)(H₂O)₆]Br₃ were determined. Analysis of compositions and structures of these compounds along with the earlier reported analogues allowed us to consider the features of their changes depending on the atomic number of the element. It was found that the size of the central atom is the decisive factor.

Keywords: chlorides, bromides, lanthanides, acetylurea, crystal structure