

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ С КАРБАМИДОМ И ИОДОМ

Л.Ю. Аликберова, Н.Н. Мишин, А.И. Мытарева, Н.С. Рукк

Синтезированы и охарактеризованы данными химического анализа, ИК- и КР спектроскопии комплексные соединения лантана, церия, неодима, самария, европия, тербия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция с карбамидом и иодом. Установлено, что полученные соединения включают комплексные катионы гексакарбамидлантаноидов и полииодидные анионы. Измерена электропроводность полученных комплексов в интервале температур от -195.8 до 20 °С.

Интерес исследователей к полииодидным соединениям обусловлен перспективой разработки неметаллических электропроводящих материалов [1]. Допирование различных материалов иодом или полииодидными комплексами приводит к образованию супрамолекулярных ансамблей, включающих наряду с крупными комплексными катионами, линейные и разветвленные полииодидные анионы.

Ранее в равновесных условиях при 0 °С были получены кристаллические карбамидсодержащие комплексные полииодоидаты лантаноидов состава $\text{LnI}_3 \cdot 5\text{ur} \cdot 4\text{I}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; ur – карбамид [2, 3], и $\text{LuI}_3 \cdot 5\text{ur} \cdot 3\text{I}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [4]. Исследование комплексов методом ИК спектроскопии показало, что молекула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ координирована лантаноидами через атом кислорода. Данные физико-химического анализа (изотермы растворимости при 0 °С) позволили сделать вывод, что для препаративного синтеза комплексов выше указанной стехиометрии взаимодействие предварительно полученных иодидов пентакарбамидлантаноидов с иодом следует вести на холоду. Ввиду низких температур плавления выделенных полииодоидатов и их склонности к разложению с отщеплением иода изучение структуры этих соединений представляется трудной задачей.

Цель настоящей работы – синтез полииодоидатных производных карбамидных комплексов лантаноидов (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb, Lu) при комнатной температуре без предварительной кристаллизации карбамидных комплексов иодидов лантаноидов.

Экспериментальная часть

Оксиды или карбонаты соответствующих лантаноидов растворяли в концентрированной иодоводородной кислоте, взятой в 20

– 30%-ном избытке по сравнению со стехиометрией образования в растворе иодида соответствующего лантаноида. Затем вводили предварительно измельченный растиранием кристаллический иод (мольное отношение $\text{Ln} : \text{I}_2 = 1 : 4$) и тщательно перемешивали до полного растворения иода, обусловленного образованием в растворе полииодоидатных анионов. Далее к реакционной смеси добавляли карбамид в мольном отношении $\text{Ln} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 5$. Полученные гомогенные смеси выдерживали при комнатной температуре около 2-х недель, затем охлаждали до $5 - 8$ °С до кристаллизации полииодоидатных комплексов. Выделившиеся кристаллы отделяли от маточного раствора и высушивали при комнатной температуре в вакуумном эксикаторе над оксидом фосфора(V).

Кристаллы комплексов имели столбчатую или игольчатую форму, они хрупкие, черного цвета с металлическим блеском, гигроскопичные и легкоплавкие, на воздухе постепенно теряют иод; при контакте с водой разлагаются с выделением кристаллического иода. Органические растворители (этанол, ацетон, гексан, тетрагидрид углерода) извлекают из них иод.

Выделенные комплексы предполагаемого состава $\text{LnI}_3 \cdot x\text{ur} \cdot y\text{I}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ анализировали на содержание молекулярного иода (объемный метод, титрант – тиосульфат натрия) и лантаноида (трилометрически, индикатор ксиленоловый оранжевый) по известным методикам. Относительная ошибка определения иода и лантаноида не превышала 0.5%. По результатам анализа рассчитывали мольное отношение $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$. Как видно из приведенных в таблице 1 результатов анализа, кристаллические комплексы представляют собой полииодоидатные производные лантаноидов, причем содержание иода в них

различно и меняется по ряду лантаноидов немонотонно.

Полученные нами предварительные рентгеноструктурные данные [5, 6] свидетельствуют о том, что синтезированные комплексы включают 6 молекул карбамида на каждый атом лантаноида. В их структуре

имеются полости, образованные комплексными катионами состава $[\text{Ln}(\text{ur})_6]^{3+}$, которые объединены между собой посредством водородной связи координированных молекул карбамида, и в этих полостях располагаются полииодоидатные анионы различного состава и строения.

Таблица 1. Мольное отношение $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$ в синтезированных соединениях

Ln	LnI_3 , масс.%	I_2 , масс.%	$\text{LnI}_3 : \text{I}_2$
La	29.95	40.90	1 : 3.0
Ce	21.29	54.68	1 : 5.1
Nd	20.42	54.06	1 : 5.2
Sm	15.43	56.69	1 : 7.6
Eu	18.76	56.67	1 : 6.1
Tb	59.33	61.76	1 : 4.4
Er	20.54	45.12	1 : 4.9
Tm	16.92	51.17	1 : 6.2
Yb	23.92	51.47	1 : 4.5
Lu	26.50	44.20	1 : 3.5

В ИК спектрах карбамидсодержащих полииодидных комплексных соединений лантаноидов (ИК-спектрометр ФТ-02, Люмекс, образцы для съемки – в виде суспензии в вазелиновом масле) наблюдается заметное смещение полосы поглощения при 1686 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ в молекуле карбамида, в область более низких частот, что подтверждает координацию карбамида через карбонильный атом кислорода. Частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) и их отнесения даны в табл. 2.

В спектрах комбинационного рассеяния выше указанных комплексов (Фурье-Раман спектрометр RFS 100/S, Bruker, линия 1.06 мкм Nd:YAG-лазер) наблюдаются интенсивные полосы в области частот $108 - 116 \text{ см}^{-1}$, которые обычно относят к симметричным валентным колебаниям трииодид-иона $[\text{I}_3]^-$ (табл. 3). Кроме того, в спектрах присутствуют полосы меньшей интенсивности в диапазоне частот $132 - 152 \text{ см}^{-1}$ и очень слабые полосы в области $75 - 90 \text{ см}^{-1}$, которые, вероятно, относятся к асимметричным валентным и деформационным колебаниям трииодид-ионов искаженной (по сравнению с линейной) формы.

Поскольку в синтезированных полииодидах лантаноидов содержание I_2 больше 3 моль на 1 моль комплекса, следует ожидать появления в их структуре полииодидных частиц, более богатых «молекулярным» иодом, чем трииодид ион $[\text{I}_3]^-$, например, пентаиодид-иона $[\text{I}_5]^-$ или октаиодид-иона $[\text{I}_8]^{2-}$.

Полоса в области $167 - 173 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям молекул I_2 , координированных трииодид-ионами, смещена в сторону низких частот по сравнению с кристаллическим иодом (180 см^{-1}) [7]. Смещение этой полосы различно для комплексов лантаноидов с разным содержанием иода и принимает максимальное значение в случае производных эрбия (159 см^{-1}), церия и иттербия (164 см^{-1}), неодима (168 см^{-1}), где на моль трииодидного комплекса приходится дополнительно 2 моль I_2 и предполагаемый состав (без учета кристаллизационной воды) отвечает общей формуле $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 2\text{I}_2$. Для комплексов самария, европия и тулия смещение рассматриваемой полосы в спектре КР по сравнению с кристаллическим иодом выражено в меньшей степени ($172 - 177 \text{ см}^{-1}$). Здесь на моль трииодидного комплекса приходится дополнительно 3 – 4 моль I_2 , и предполагаемый состав (без учета кристаллизационной воды) отвечает общей формуле $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 3\text{I}_2$ (для производных Eu и Tm) и даже $[\text{Ln}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 4\text{I}_2$ (в случае Sm). В случае комплекса лютеция рассматриваемая полоса в спектре КР наблюдается при 172 см^{-1} и обладает слабой интенсивностью, что вполне объяснимо, поскольку состав этого соединения $[\text{Lu}(\text{ur})_6][\text{I}_3]_3 \cdot 0.5\text{I}_2$ близок к трииодидному комплексу с небольшим (0,5 моль) избытком I_2 . Очевидно, что представленные данные подтверждают связывание иода в полииодоидатные анионы различного состава [8].

Таблица 2. Частоты максимумов основных полос поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах комплексов состава $\text{LnI}_3 \cdot x \text{ur} \cdot y \text{I}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ и их отнесения.

Карбамид	Ln						Отнесение полос
	Ce	Nd	Sm	Er	Tm	Lu	
520	519	525	521	520	524	529	
573	578	575	570	579	572	582	
717	723	723	722	720	720	720	
789	765	773	767	765	760	766	$\nu(\text{NCN})$
	785			785	770		
1064	1039	1020	1016	1019	1015	1028	$\nu_s(\text{CN})$
1153	1152	1144	1142	1142	1142	1141	$\rho(\text{NH}_2)$
1606	1575	1575	1562	1570	1566	1562	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1631	1626	1615	1620	1620	1611	1623	$\delta(\text{NH}_2)$
1686	1665	1645	1660	1635	1630	1637	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
		1655					
3268	3260	3260	3250	3260	3260	3200	
3333	3340	3340	3340		3350	3300	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
3436	3460	3460	3460	3450	3450	3400	

Таблица 3. Отнесение полос в спектрах КР комплексов лантаноидов с карбамидом состава $[\text{Ln}(\text{ur})_6]\text{I}_3 \cdot x \text{I}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($\text{ur} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; Ln = Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Lu).

Ce	Nd	Sm	Eu	Er	Tm	Yb	Lu	Отнесение
90								
о.сл.	55 о.сл.	85 о.сл.	75 о.сл.	90 о.сл.	82 о.сл.	85 о.сл.	85 о.сл.	$\nu_2[\text{I}_3]^-$ асим.
109 с.	113 с.	113 с.	109 с.	108 с.	110 с.	113 с.	117 с.	$\nu_1[\text{I}_3]^-$ симм.
142	140 ср.	132 с.	144 ср.	143 ср.	150 ср.	152 ср.	148 с.	$\nu_3[\text{I}_3]^-$ асим.
ср.								
164 с.	168 с.	172 ср.	177 с.	159 с.	172 с.	164 с.	172 сл.	$\nu_1 \text{I}_2$ коорд.

Для дополнительной характеристики свойств полученных комплексных полииодоидатов была изучена их электрическая проводимость. Измерения выполнены двухзондовым методом в интервале температур от $-195,8^\circ\text{C}$ (жидкий азот) до 20°C для прессованных образцов комплексных полииодоидатов церия, европия, тербия, тулия. На рис. 1 представлена зависимость $\ln(R) = f(1/T)$, полученная для указанных соединений, на которой можно выделить две области: высоко- и низкотемпературную. Они характеризуются различным наклоном линейных участков к оси абсцисс, что указывает на различие значений энергии активации проводимости. При температурах выше 0°C для всех соединений наблюдается уменьшение энергии активации. По-видимому, указанное обстоятельство обусловлено гигроскопичностью полииодоидатов и началом плавления образцов. Значения электрической проводимости соединений и специфический

характер температурной зависимости подтверждают наличие полииодоидатных анионов в их кристаллической структуре [7].

Таким образом, состав полученных полииодидных комплексов отличается от исследованных нами ранее при 0°C как по содержанию карбамида, так и иода. Очевидно, условия синтеза обуславливают вхождение в структуру большего числа молекул карбамида и определяют различия в формировании полииодоидатных анионов в зависимости от электронного строения лантаноида и поляризационной способности комплексного карбамидсодержащего катиона. Характер изменения соотношения $\text{LnI}_3 : \text{I}_2$ можно интерпретировать как проявление вторичной периодичности в ряду лантаноидов (дубль-дубль-эффект) [9], который связан с особенностями заселения $4f$ -подуровня в ряду лантаноидов. Как известно [10], немонотонный ход изменения свойств (зачастую и состава) соединений в некоторых

случаях делит ряд лантаноидов на четыре сегмента, причем максимум изменений приходится на интервал Nd-Sm, Gd и Ho-Er. Устойчивость полииодоидатов в

кристаллическом состоянии обусловлена изменением свойств лантаноидов в соответствии с указанным видом вторичной периодичности.

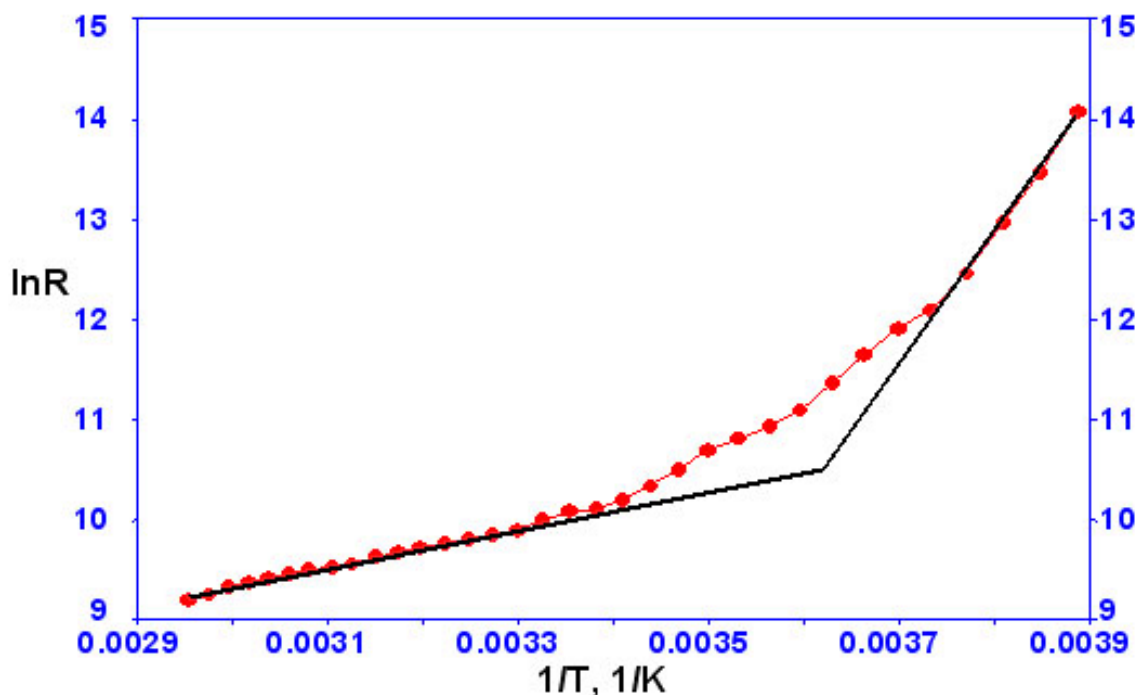


Рис. 1. Зависимость $\ln(R) = f(1/T)$ для комплексного полииодоидата европия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Степин, Б. Д. Полииодоидаты, содержащие пять и более атомов иода / Б. Д. Степин, С. Б. Степина // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – № 9. – С. 1434–1451.
2. Аликберова, Л. Ю. Взаимодействие иодидов некоторых лантаноидов с карбамидом и иодом в водном растворе / Л. Ю. Аликберова, Л. Ф. Ястребова, Б. Д. Степин // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. – № 7. – С. 1989–1993.
3. Взаимодействие карбамидных комплексов иодидов тяжелых лантаноидов с иодом при 0 °C / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк, Р. Г. Несмачных, Б. Д. Степин // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31 – № 3. – С. 797–800
4. О полииодоидатах карбамидных производных лантаноидов / Л. Ю. Аликберова, Н. С. Рукк, Б. Д. Степин, И. А. Терентьева // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32. – № 7. – С. 1735–1737.
5. Rukk, N. S. Polyiodide network formation in lanthanide complexes / N. S. Rukk, L. Yu Alikberova // Abstract Book 1-st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 2006. – Budapest, 2006. – P. 100.
6. Alikberova, L. Yu. Some lanthanide polyiodide complexes with carbamide: synthesis and structure / L. Yu. Alikberova, N. S. Rukk, K. A. Lyssenko // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 5. – М., 2007. – С. 57.
7. Svensson, P. H. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems. / P. H. Svensson, L. Kloo // Chem. Rev. – 2003. – Vol.103. – № 5 – P. 1649–1684.
8. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts / P. Deplano [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 1999. – Vol. 188. – № 1. – P. 71–95.
9. Mioduski, T. The Application of the double-double effect to the determination of the lanthanide aquo-ion structures / T. Mioduski, S. Siekierski // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – Vol. 37. – № 7–8. – P. 1647–1654.
10. Бандуркин, Г. А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов // Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джурицкий, И. В. Тананаев. – М. : Наука, 1984. – 229 с.