

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>



УДК 546.15 + 546.65

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Сравнение иодидов и полииодидов комплексов редкоземельных элементов с биуретом**

**А.Д. Корнилов<sup>1</sup>, М.С. Григорьев<sup>2</sup>, Е.В. Савинкина<sup>1,✉</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [savinkina@mirea.ru](mailto:savinkina@mirea.ru)

**Аннотация**

**Цели.** В настоящее время синтезировано и структурно охарактеризовано несколько сотен полииодидных соединений, однако до сих пор не выявлено закономерностей образования тех или иных полииодид-ионов. Целью настоящей работы является продолжение поиска закономерностей образования полииодидов, в том числе полииодидов комплексов лантанидов.

**Методы.** Впервые синтезированы и охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии, соответственно, иодид и полииодид комплексов самария с биуретом (BU) состава  $[Sm(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$  и  $[Sm(BU)_4][I_5][I]_2$ .

**Результаты.** Полученные соединения пополняют ряд изоструктурных комплексов лантанидов от La до Gd. Проведено детальное сравнение структур иодидных и полииодидных соединений. Установлено, что оба типа соединений содержат комплексный катион одного состава, однако его строение существенно различается в иодидных и полииодидных соединениях. Координационный полиэдр центрального атома можно описать как искаженную квадратную антипризму и искаженный додекаэдр, соответственно. Еще большие различия наблюдаются во внешней сфере комплексных соединений. Кристаллы

иодидного соединения содержат некоординированные иодид-ионы, молекулу ВU и две молекулы воды. В полииодидном соединении катионы вместе с одиночными ионами  $I^-$  образуют трехмерный каркас, в каналах которого находятся линейные ионы  $I_5^-$ , объединенные слабыми взаимодействиями в бесконечные линейные цепи.

**Выводы.** Замена иодид-иона на полииодид-ион в комплексных соединениях редкоземельных элементов с ВU приводит к изменению как внутренней сферы катионного комплекса, так и внешней сферы, включая супрамолекулярный уровень. Присутствие бесконечных линейных цепей из атомов иода в структуре полииодидов комплексов лантанидов с ВU позволяет ожидать наличие анизотропной электропроводности вдоль этого направления.

**Ключевые слова:** лантаниды, самарий, иодид, полииодид, кристаллическая структура, анизотропия

*Для цитирования:* Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В. Сравнение иодидов и полииодидов комплексов редкоземельных элементов с биуретом. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):172–181. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>

## RESEARCH ARTICLE

# Comparison of the rare earth complexes iodides and polyiodides with biuret

Aleksandr D. Kornilov<sup>1</sup>, Mikhail S. Grigoriev<sup>1</sup>, Elena V. Savinkina<sup>1,✉</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: savinkina@mirea.ru

### Abstract

**Objectives.** Currently, several hundred polyiodide compounds have been synthesized and structurally characterized, but so far, no formation patterns for certain polyiodide ions have been revealed. The purpose of this work is to continue the search for formation regularities of polyiodides, including polyiodides of lanthanide complexes.

**Methods.** Iodide and polyiodide of samarium complexes with biuret (BU),  $[Sm(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$  and  $[Sm(BU)_4][I_3][I]_2$ , were first synthesized and characterized by X-ray diffraction analysis and infrared spectroscopy, respectively.

**Results.** The obtained compounds complement the row of isostructural lanthanide (La–Gd) complexes. Structures of corresponding iodides and polyiodides were compared in detail. Both types of the compounds contain complex cations of the same composition; however, their structures differ significantly. The central atom coordination polyhedron can be described as a distorted square antiprism and a distorted dodecahedron, respectively. Even greater differences are observed in the outer sphere of complex compounds. The iodide compound crystals contain uncoordinated iodide ions, a biuret molecule and two water molecules. In the polyiodide compound, cations together with isolated  $I^-$  ions form a three-dimensional framework with the channels, in which linear  $I_5^-$  ions are united in infinite linear chains by weak interactions.

**Conclusions.** The replacement of an iodide ion with a polyiodide ion in complex compounds of lanthanides with BU leads to changes in both the inner sphere and the outer sphere of the cation complex, including the supramolecular level. The presence of iodine atom infinite linear chains in polyiodides allows expecting the presence of anisotropic electrical conductivity along this direction.

**Keywords:** lanthanides, samarium, iodide, polyiodide, crystal structure, anisotropy

**For citation:** Kornilov A.D., Grigoriev M.S., Savinkina E.V. Comparison of the rare earth complexes iodides and polyiodides with biuret. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):172–181 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-172-181>

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенностей иода является его склонность к катенации, что проявляется в существовании многочисленных полииодид-ионов [1]. В настоящее время синтезировано и структурно охарактеризовано несколько сотен подобных соединений, однако до сих пор не выявлено закономерностей образования тех или иных полииодид-ионов. Даже в достаточно простой системе  $NMe_4I-I_2$  недавно удалось обнаружить несколько необычных соединений [2]. Считается, что крупные полииодидные анионы должны стабилизироваться крупными катионами, в том числе комплексными. К ним относятся и комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ). Было получено несколько таких соединений, при этом систематическое исследование было проведено лишь для полииодидов комплексов РЗЭ с мочевиной (Ur). Были выделены и структурно охарактеризованы  $[Ln(Ur)_8][I_5][I_3]_2[I_2]$  ( $Ln = La-Nd, Sm-Dy$ ),  $[Ln(Ur)_7][I_3]_3$  ( $Ln = Ho, Er$ ),  $[Tm(Ur)_7][I_3]_3 \cdot 2I_2$  и  $[Ln(Ur)_6][I_3]_3$  ( $Ln = Yb, Lu, Sc$ ) [3–7]. Примечательно, что при взаимодействии иодидов вышеперечисленных РЗЭ (кроме Sc) с Ur образуются изоструктурные соединения  $[Ln(Ur)_4(H_2O)_4]I_3$  [8]. При взаимодействии иодидов РЗЭ с биуретом ( $NH_2CONHCONH_2$ , BU) и иодом были синтезированы изоструктурные соединения  $[Ln(BU)_4][I_5][I]_2$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) [9]. Что касается соответствующих иодидных соединений, то в литературе удалось найти только два примера. В системе  $ErI_3-BU-H_2O$  обнаружено инконгруэнтно растворимое соединение состава  $ErI_3 \cdot 4BU$ , охарактеризованное

инфракрасной спектроскопией [10], и изучена кристаллическая структура  $[Gd(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$  [11].

Цель настоящей работы – синтезировать и охарактеризовать иодид и полииодид комплексов самария Sm с BU и сравнить полученные результаты с данными по аналогичным соединениям других редкоземельных элементов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы реактивы, произведенные в России.

**Синтез  $[Sm(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$  (1).** Оксид самария (х.ч., 2.45 г) обрабатывали иодоводородной кислотой (ч.д.а.), предварительно очищенной перегонкой в присутствии фосфорноватистой кислоты; полученный раствор выпаривали до начала кристаллизации, затем охлаждали. Смешивали полученные кристаллы кристаллогидрата иодида самария с биуретом (ч., 1.45 г), при этом выделялась кристаллизационная вода. Для гомогенизации реакционной смеси добавляли еще несколько капель дистиллированной воды и оставляли на месяц для кристаллизации. Образовавшиеся светло-желтые призматические кристаллы отделяли и высушивали.

**Синтез  $[Sm(BU)_4][I_5][I]_2$  (2).** Синтез проводили аналогично, но в присутствии иода (х.ч., 5.36 г). Продукт реакции – черные непрозрачные кристаллы в виде удлинённых призм.

ИК-спектры поглощения записаны на спектрометре EQUINOX 55 FT-IR (Bruker, Германия). Образцы готовили в виде таблеток KBr для

диапазона 50–4000 см<sup>-1</sup> и в виде суспензий в Nujol, помещенных на окна полиэтилена высокой плотности (англ. High Density Polyethylene, HDPE), для диапазона 50–600 см<sup>-1</sup>.

Кристаллическая структура **1** изучена на автодифрактометре КАРРА APEX II (Bruker, Германия)<sup>1</sup>, МоК $\alpha$ -излучение (0.71073 Å) при 100 К. Параметры элементарной ячейки были уточнены по всему набору данных вместе с обработкой данных<sup>2</sup>. В экспериментальные интенсивности рефлексов введены поправки на поглощение<sup>3</sup>. Структура решена прямым методом [12] и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов [13]. Атомы Н органических лигандов размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами, равными 1.2 эквивалентного изотропного фактора атома N, с которым они связаны. Атомы Н молекул кристаллизационной воды локализованы на разностном Фурье-синтезе электронной плотности и уточнены с ограничением расстояний О–Н и углов Н–О–Н и с  $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$ . Координаты атомов и величины температурных параметров для кристаллической

структуры **1** депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных<sup>4</sup> под номером CCDC 2120579. Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики соединения **1** приведены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии иодидов РЗЭ с ВU образование полииодидов происходит легче, чем соответствующих иодидных комплексов. Даже если в ходе синтеза не добавляется иод, нередко происходит образование не иодидных, а полииодидных соединений; при этом необходимый для реакции иод образуется за счет окисления I<sup>-</sup> кислородом воздуха. В случае Sm удалось получить оба соединения: [Sm(BU)<sub>4</sub>]I<sub>3</sub>·BU·2H<sub>2</sub>O (**1**) и [Sm(BU)<sub>4</sub>][I<sub>5</sub>][I]<sub>2</sub> (**2**).

Выполнен рентгеноструктурный анализ соединения **1**. Кристаллы содержат: катион [Sm(BU)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>, координационное число которого равно 8; некоординированные иодид-ионы; молекулу ВU и две молекулы воды (рис. 1). Строение **1** изоструктурно аналогичному соединению гадолиния Gd [11].

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры **1**

**Table 1.** Crystal data, data collection, and refinement parameters for structure **1**

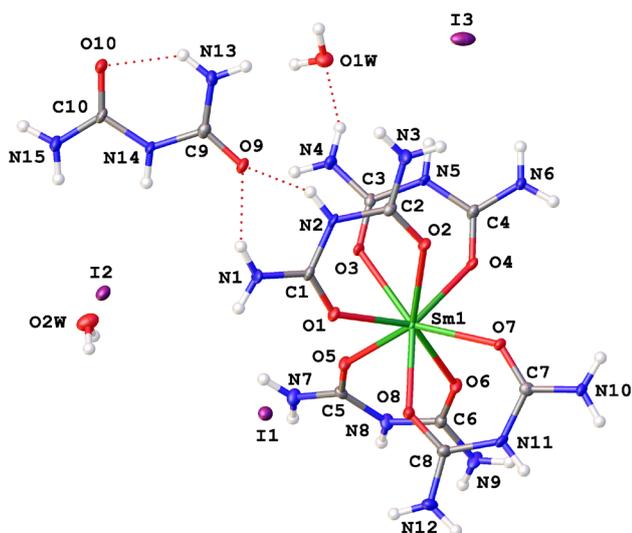
Характеристика Characteristic	Значение Value
Эмпирическая формула / Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>29</sub> I <sub>3</sub> N <sub>15</sub> O <sub>12</sub> Sm
<i>M</i>	1082.53
Сингония / Crystal system	Триклинная / Triclinic
Пр. гр. / Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	10.3152(3)
<i>b</i> , Å	12.7034(4)
<i>c</i> , Å	13.8461(4)
$\alpha$ , °	98.439(2)
$\beta$ , °	103.658(2)
$\gamma$ , °	112.284(1)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1574.04(8)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> , К	100(2)
$D_{\text{выч}}$ , г см <sup>-3</sup> / $D_{\text{calc}}$ , г см <sup>-3</sup>	2.284
$\mu(\text{K}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup> / $\mu(\text{K}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	4.880
Область углов, ° / Scan range, °	2.84–29.96
Интервал индексов / Index ranges	$-14 \leq h \leq 14$ ; $-17 \leq k \leq 17$ ; $-19 \leq l \leq 19$
Размеры кристалла, мм / Crystal dimensions, mm	0.240 × 0.300 × 0.320
Измеренных рефлексов / Reflections collected	33839
Независимых рефлексов / Independent reflections	9075
Число уточняемых параметров / Number of parameters refined	382
Качество соответствия / Goodness of fit	1.093
<i>R</i> -фактор $R/wR$ [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] / Final $R/wR$ [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	0.0323/0.0704

<sup>1</sup> APEX2, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2006

<sup>2</sup> SAINT-Plus (Version 7.68), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007

<sup>3</sup> Sheldrick G. M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008

<sup>4</sup> Cambridge Crystallographic Data Center, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>



**Рис. 1.** Молекулярная структура  $[\text{Sm}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1). Эллипсоиды температурных смещений показаны с вероятностью 50%. Н-связи обозначены пунктирными линиями.

**Fig. 1.** Molecular structure of  $[\text{Sm}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1); ellipsoids 50%. H-bonds are shown with dotted lines.

Однако определенные в [11] параметры элементарной ячейки отличаются от приведенных в табл. 1. При близких для обеих структур параметрах  $a$ ,  $b$  и  $c$ , для структуры 1 все углы больше  $90^\circ$ , а для соединения Gd – меньше. Такое различие обусловлено правилами выбора стандартной ячейки, которые требуют, чтобы диагонали грани ячейки не были короче ее ребер. При замене в стандартной элементарной ячейке соединения Gd ( $a = 10.374(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.897(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.854(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.46(3)^\circ$ ,  $\beta = 76.06(2)^\circ$ ,  $\gamma = 66.87(2)^\circ$ ) ребра  $b$  на диагональ грани  $ab$  параметры нестандартной ячейки ( $a = 10.374 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.854 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.08^\circ$ ,  $\beta = 103.94^\circ$ ,  $\gamma = 114.11^\circ$ ) близки к приведенным в табл. 1 для соединения Sm.

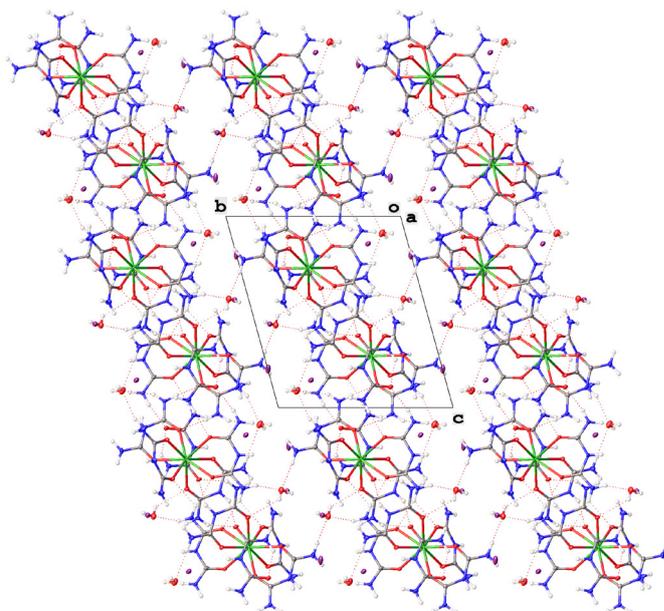
Следует отметить, что в других ранее изученных комплексных соединениях Sm с BU,  $[\text{Sm}(\text{BU})_4](\text{ClO}_4)_3$  [14] и  $[\text{Sm}(\text{BU})_4](\text{NO}_3)_3$  [15], внешнесферные молекулы BU отсутствуют.

Каждая молекула BU координирована через два атома кислорода O. Форма координационного полиэдра, как и для соединения Gd, – искаженная квадратная антипризма. Значения длин связей Sm–O составляют  $2.358(3)$ – $2.442(3) \text{ \AA}$ . Можно отметить, что внутрисферные молекулы BU находятся в цис-конфигурации, а внешнесферная – в транс-конфигурации, стабилизированной внутримолекулярной Н-связью. При этом внутрисферные молекулы BU не являются плоскими, в отличие от внешнесферной: углы между плоскостями OCN

двух фрагментов молекул BU равны  $5.82^\circ$ – $15.41^\circ$  и  $2.02^\circ$ , соответственно. Кроме того, для трех лигандов наблюдается заметный поворот связей Sm–O по отношению к средней плоскости лиганда, торсионные углы Sm–O–C составляют  $147^\circ$ – $157^\circ$  (для четвертой молекулы около  $176^\circ$ ), вылет атома Sm из плоскостей этих молекул BU – почти  $1 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что единственный плоский фрагмент Sm–Bu не образует Н-связей с внешнесферными молекулами BU и воды (участвует лишь в Н-связи с соседним комплексным катионом). Видимо, это способствует большей делокализации электронной плотности по хелатному циклу [16, 17].

В структуре 1 внешнесферные молекулы BU расположены между комплексными катионами и объединены с ними, а также с молекулами кристаллизационной воды и иодид-ионами Н-связями. При этом в структуре просматриваются слои из комплексных катионов и внешнесферных молекул BU; эти слои связаны между собой посредством молекул воды (рис. 2). Образование водородных связей типа N–H...O и O–H...O приводит к образованию трехмерного каркаса, что является весьма характерным для N,O-содержащих соединений [18–20].

Для соединения 2 не удалось вырастить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, а также получить качественные порошковые дифрактограммы. Поэтому оно было исследовано методом ИК-спектроскопии в области от  $40$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Основные полосы и их отнесение для 2 и аналогичных соединений La, Nd и Gd приведены в табл. 2.



**Рис. 2.** Кристаллическая упаковка  $[\text{Sm}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).

**Fig. 2.** Crystal packing of  $[\text{Sm}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1).

Таблица 2. Характеристические частоты в ИК-спектрах  $[\text{Ln}(\text{BU})_4][\text{I}_5][\text{I}]_2$   
 Table 2. IR spectra of  $[\text{Ln}(\text{BU})_4][\text{I}_5][\text{I}]_2$

Биурет / Biuret [17]	Ln				Отнесение / Assignment
	La [9]	Nd [9]	2 [данная работа / this work]	Gd [9]	
–	73 95	67 95	71 95	70 94	$\delta(\text{I-I-I})$
	144	144	143	143	$\nu(\text{I-I})$
	200 213	198 218	197 215	195 215	$\delta(\text{OMO}) + \nu_s(\text{MO})$
	–	242	241	250	$\delta(\text{OMO})$
	302	295 309	294	282 300	$\delta(\text{OMO}) + \nu_{\text{as}}(\text{MO})$
	399 421 444	395 442 457	397 417 445	398 415 446	$\nu_{\text{as}}(\text{MO})$
	496 522	482	490 522	487	$\pi(\text{MOC}) + \rho_f(\text{NH}_2)$
	591	582	582	582	$\pi(\text{NH}) + \delta(\text{MOC})$
710	643	648	647	650	$\delta(\text{C=O})$
770	770	769	769	770	$\delta(\text{C-NH}_2)$
946	945	944	944	948	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C-NH}_2)$
1323	1330	1327	1326	1332	$\delta(\text{NH})$
1423 1499	1481	1480	1480	1487	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{C-NH}_2)$
1585	1608	1605	1607	1610	$\delta(\text{NH}_2)$
1719	1698	1688	1696	1700	$\nu(\text{CO})$
3254	3209 3259	3238 3272	3208 3269	3211 3264	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3415	3405	3408	3388	3407	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

Сдвиг частот  $\nu(\text{CO})$  в сторону меньших значений, а  $\delta(\text{NH}_2)$  в сторону больших значений указывает, что координация BU с Sm осуществляется через атомы O. Полосы при 71 и 95  $\text{cm}^{-1}$  в спектре соединения **2** относятся к  $\delta(\text{I-I-I})$ , при 144  $\text{cm}^{-1}$  – к  $\nu(\text{I-I})$  полииодидных цепочек [21]. Следует отметить практически полное совпадение ИК-спектра соединения **2** со спектрами изученных ранее полииодидных соединений Ln, Nd и Gd [9], особенно в длинноволновой области, где располагаются характеристические колебания полииодидных частиц.

Исходя из изоструктурности  $[\text{Ln}(\text{BU})_4][\text{I}_5][\text{I}]_2$  (Ln = La, Nd, Gd) [9] и анализа ИК-спектров (особенно

в длинноволновой области, которая является чрезвычайно чувствительной к строению полииодидного аниона), можно предположить, что соединение Sm также входит в этот изоструктурный ряд.

Полииодидные соединения, как и иодидные, содержат комплексный катион  $[\text{Ln}(\text{BU})_4]^{3+}$ , но его строение отличается от строения катиона в иодидных соединениях. Пары молекул BU и атомы Ln в  $[\text{Ln}(\text{BU})_4][\text{I}_5][\text{I}]_2$  расположены в двух почти перпендикулярных плоскостях. Вылет атомов Ln из плоскостей молекул BU не превышает 0.1 Å. Координационный полиэдр Ln можно описать как искаженный додекаэдр.

Отсутствие воды можно объяснить тем, что плохо гидратируемые полииодид-ионы вытесняются из водной среды в твердую фазу, не давая закрепиться в кристаллической решетке молекулам воды. Данное явление может быть использовано для дальнейшего синтеза безводных соединений РЗЭ, которые имеют достаточно широкое применение [22].

Стабилизация полииодидных анионов может осуществляться двумя способами: полииодид-ионы могут быть включены в супрамолекулярный каркас, построенный из катионов, либо они сами могут образовать каркас, а катионы будут располагаться в его полостях [23]. В ранее изученных полииодидных амидных комплексах наблюдался второй вариант. Однако в случае соединений с ВU именно катионы (вместе с одиночными ионами  $I^-$ ) образуют трехмерный каркас, в каналах которого находятся линейные ионы  $I_3^-$ , объединенные слабыми взаимодействиями в бесконечные линейные цепи, что должно обуславливать наличие анизотропной электропроводности вдоль этого направления [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ строения иодидов и полииодидов комплексов РЗЭ с ВU показал, что они содержат катионные комплексы  $[Ln(BU)_4]^{3+}$  одинакового состава, но разного строения. Комплексы существенно различаются взаимным расположением биуретовых лигандов и координационными полиэдрами. Еще большие различия можно отметить во внешней сфере комплексных соединений. Во внешней сфере иодидных соединений находятся иодид-ионы, молекулы воды и некоординированного ВU, объединенные с комплексными катионами водородными связями. Во внешней сфере полииодидов находятся иодид-ионы, образующие вместе с комплексными

катионами трехмерный каркас, и пентаиодид-ионы, объединенные слабыми контактами в бесконечные линейные цепочки. При этом заметные взаимодействия между полииодидными цепочками и остальной частью комплексного соединения отсутствуют.

Таким образом, замена иодид-иона на полииодид-ион в комплексных соединениях РЗЭ с ВU приводит к изменению как внутренней сферы катионного комплекса, так и внешней сферы, включая супрамолекулярный уровень.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Минобрнауки России.

## Acknowledgments

The study was performed using the equipment of the Centers for Collective Use of the MIREA – Russian Technological University and Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

## Вклад авторов

**А.Д. Корнилов** – проведение синтеза и анализа соединений, ИК-спектроскопии;

**М.С. Григорьев** – проведение рентгеноструктурного анализа;

**Е.В. Савинкина** – общее руководство, обзор литературы, анализ результатов, написание текста статьи.

## Authors' contributions

**A.D. Kornilov** – synthesis and analysis of compounds, IR spectroscopy;

**M.S. Grigoriev** – X-ray diffraction analysis;

**E.V. Savinkina** – overall supervision, literature review, analysis of results, and writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Svensson P.H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems. *Chem. Rev.* 2003;103(5):1649–1684. <https://doi.org/10.1021/cr0204101>
2. Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zvereva I.A., Petrov A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Methylammonium polyiodides: remarkable phase diversity of the simplest and low-melting alkylammonium polyiodide system. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019;10(19):5776–5780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02360>

## REFERENCES

1. Svensson P.H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide–iodine systems. *Chem. Rev.* 2003;103(5):1649–1684. <https://doi.org/10.1021/cr0204101>
2. Petrov A.A., Fateev S.A., Zubavichus Y.V., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., Zvereva I.A., Petrov A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Methylammonium polyiodides: remarkable phase diversity of the simplest and low-melting alkylammonium polyiodide system. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019;10(19):5776–5780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b02360>

3. Аликберова Л.Ю., Мишин Н.Н., Мытарева А.И., Рукк Н.С. Синтез и свойства комплексных соединений иодидов лантаноидов с карбамидом и иодом. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*. 2008;3(3):61–64.  
[Alikberova L.Y., Mishin N.N., Mytareva A.I., Rukk N.S. Synthesis and structure of lanthanides iodide complexes with iodine and carbamide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2008;3(3):61–64 (in Russ.).]
4. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Synthesis and structural characterization of polyiodides of rare-earth urea complexes: Crystal structures of  $[\text{Ho}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3$  and  $[\text{Pr}(\text{Ur})_8][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$ . *J. Coord. Chem.* 2015;68(23):4119–4129. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1102230>
5. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Albov D.V. Iodine networks in polyiodides of M(III) urea complexes: Crystal structures of  $[\text{V}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  and  $[\text{Dy}(\text{Ur})_8][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$ . *Polyhedron*. 2013;54(4):140–146. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.02.026>
6. Alikberova L.Yu., Lyssenko K.A., Rukk N.S., Mytareva A.I. Carbamide-containing complexes of lanthanides: competition of hydrogen bonding and polyiodide ion formation. *Mendeleev Commun.* 2011;21(4):204–205. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2011.07.011>
7. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Synthesis, characterization, and crystal structures of iodides and polyiodides of scandium complexes with urea and acetamide. *J. Coord. Chem.* 2019;72(2):347–357. <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1555328>
8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Podgornov K.V., Albov D.V., Grigoriev M.S., Davydova M.N. Different types of coordinated urea molecules in its complexes with rare-earth iodides and perchlorates. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 2013;639(1):53–58. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200267>
9. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Komilov A. Synthesis and crystal structure of rare-earth biuret complexes with linear pentaiodide ions: Infinite polyiodide chains in a cationic framework. *J. Mol. Struct.* 2021;1227(5):129526. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129526>
10. Рукк Н.С., Зайцева М.Г., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. Взаимодействие иодида эрбия с биуретом в водной среде при 25°C. *Журн. неорган. химии*. 1989;34(10):2610–2612.  
[Rukk N.S., Zaitseva M.G., Alikberova L.Y., Stepin B.D. Interaction of erbium iodide with biuret in an aqueous medium at 25°C. *Z. Neorgan. Khim. = Russ. J. Inorg. Chem.* 1989;34(10):2610–2612 (in Russ.).]
11. Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В. О комплексных соединениях биурета с бромидом лантана и иодидом гадолиния. *Тонкие химические технологии*. 2015;10(1):66–71.  
[Alikberova L.Y., Antonenko T.A., Albov D.V. Biuret complexes of lanthanum bromide and gadolinium iodide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2015;10(1):66–71 (in Russ.).]
12. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A.* 2008;64(1):112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C.* 2015;71(1):3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. Haddad S.F. Structure of tetrakis(biuret)samarium(III) perchlorate. *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1988;44(5):815–818. <https://doi.org/10.1107/S010827018800054X>
15. Haddad S.F. Structure of tetrakis(biuret)samarium(III) nitrate,  $[\text{Sm}(\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2)_4](\text{NO}_3)_3$ . *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1987;43(10):1882–1885. <https://doi.org/10.1107/S0108270187089753>
16. Adane L., Bharatam P.V. Tautomeric preferences and electron delocalization in biurets, thiobiurets, and dithiobiurets: An *ab initio* study. *Int. J. Quant. Chem.* 2008;108(7):1277–1286. <https://doi.org/10.1002/qua.21629>
17. Wang M.L., Zhong G.Q., Chen L. Synthesis, Optical Characterization, and Thermal Decomposition of Complexes Based on Biuret Ligand. *Int. J. Optics.* 2016;2016:5471818. <https://doi.org/10.1155/2016/5471818>
18. Hansen P.E. A spectroscopic overview of intramolecular hydrogen bonds of NH...O,S,N type. *Molecules.* 2021;26(9):2409. <https://doi.org/10.3390/molecules26092409>

16. Adane L., Bharatam P.V. Tautomeric preferences and electron delocalization in biurets, thiobiurets, and dithiobiurets: An *ab initio* study. *Int. J. Quant. Chem.* 2008;108(7):1277–1286. <https://doi.org/10.1002/qua.21629>
17. Wang M.L., Zhong G.Q., Chen L. Synthesis, Optical Characterization, and Thermal Decomposition of Complexes Based on Biuret Ligand. *Int. J. Optics.* 2016;2016:5471818. <https://doi.org/10.1155/2016/5471818>
18. Hansen P.E. A spectroscopic overview of intramolecular hydrogen bonds of NH...O,S,N type. *Molecules.* 2021;26(9):2409. <https://doi.org/10.3390/molecules26092409>
19. Shi X., Bao W. Hydrogen-bonded conjugated materials and their application in organic field-effect transistors. *Front. Chem.* 2021;9:723718. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
20. Галанцев А.В., Дробот Д.В., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н. Комплекс лантана с неридроновой кислотой: синтез и свойства. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(2):70–77. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-70-77>
- [Galantsev A.V., Drobot D.V., Dorovatovsky P.V., Khrustalev V.N. Lanthanum complex with neridronic acid: synthesis and properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):70–77. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-70-77> (in Russ.).]
21. Nour E.M., Chen L.H., Laane J. Far-infrared and Raman spectroscopic studies of polyiodides. *J. Phys. Chem.* 1986;90(13):2841–2846. <https://doi.org/10.1021/j100404a014>
22. Mishra S. Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2008;252(18–20):1996–2025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.029>
23. Savastano M. Words in supramolecular chemistry: the ineffable advances of polyiodide chemistry. *Dalton Trans.* 2021;50(4):1142–1165. <https://doi.org/10.1039/D0DT04091F>
19. Shi X., Bao W. Hydrogen-bonded conjugated materials and their application in organic field-effect transistors. *Front. Chem.* 2021;9:723718. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.723718>
20. Galantsev A.V., Drobot D.V., Dorovatovsky P.V., Khrustalev V.N. Lanthanum complex with neridronic acid: synthesis and properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):70–77. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-70-77> (in Russ.).]
21. Nour E.M., Chen L.H., Laane J. Far-infrared and Raman spectroscopic studies of polyiodides. *J. Phys. Chem.* 1986;90(13):2841–2846. <https://doi.org/10.1021/j100404a014>
22. Mishra S. Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2008;252(18–20):1996–2025. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.10.029>
23. Savastano M. Words in supramolecular chemistry: the ineffable advances of polyiodide chemistry. *Dalton Trans.* 2021;50(4):1142–1165. <https://doi.org/10.1039/D0DT04091F>

#### Об авторах:

**Корнилов Александр Денисович**, магистрант кафедры технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: sashakornilov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6164-8650>

**Григорьев Михаил Семёнович**, д.х.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией анализа радиоактивных материалов, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4). E-mail: grigoriev@ipc.rssi.ru. ResearcherID U-8572-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6363-5535>

**Савинкина Елена Владимировна**, д.х.н., профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: savinkina@mirea.ru. Scopus Author ID 8419176500, ResearcherID G-2949-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

#### About the authors:

**Aleksandr D. Kornilov**, Master Student, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: sashakornilov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0001-6164-8650>

**Mikhail S. Grigoriev**, Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Head of the Laboratory of Analysis of Radioactive Materials, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences (31, b. 4, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia), E-mail: grigoriev@ipc.rssi.ru. ResearcherID U-8572-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6363-5535>

**Elena V. Savinkina**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Reformatskii Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: savinkina@mirea.ru. Scopus Author ID 8419176500, ResearcherID G-2949-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

*Поступила: 17.12.2021; получена после доработки: 22.02.2022; принята к опубликованию: 14.04.2022.  
The article was submitted: December 17, 2021; approved after reviewing: February 22, 2022; accepted for publication: April 14, 2022.*