

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

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>



УДК 546.6

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Координационные соединения нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины

**Е.В. Савинкина^{1,✉}, И.А. Караваев¹, Е.К. Беттельс¹, Г.А. Бузанов²,
А.С. Кубасов²**

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

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

Аннотация

Цели. В настоящее время синтезированы и структурно охарактеризованы соединения нитратов редкоземельных элементов с мочевиной в соотношении 1:4 и индия — в соотношении 1:6, однако практически не изучены подобные соединения с меньшим содержанием мочевины. Целью настоящей работы является продолжение поиска закономерностей образования и строения комплексов различных элементов с мочевиной.

Методы. Новые координационные соединения синтезированы и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Результаты. Взаимодействие нитратов гадолиния и эрбия с карбамидом (мочевиной, Ur) в водном растворе в условиях недостатка лиганда приводит к образованию ранее неизвестных координационных соединений $\text{cis-[In(Ur)}_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$. Показано, что комплекс индия имеет ионное, а комплексы гадолиния и эрбия — молекулярное строение. Координационное число индия равно 6; комплексный катион имеет октаэдрическое строение с *цис*-расположением двух монодентатных нитратных групп. Вершины октаэдра заняты атомами кислорода четырех

монодентатных молекул карбамида. Координационное число гадолиния равно 10, координационный полиэдр можно представить как искаженную пентагональную пирамиду, в вершинах которой расположены две молекулы воды, а в плоскости — две мондентатные молекулы мочевины и три бидентатно-хелатирующие нитратные группы, ориентированные перпендикулярно плоскости бипирамиды. Координационное число эрбия равно 9, координационный полиэдр — искаженная трехшапочная тригональная призма.

Выводы. При переходе от гадолиния к эрбию наблюдается координация одной молекулы мочевины вместо двух, координационное число уменьшается от 10 до 9. В комплексе индия координационное число равно шести; в отличие от комплексов гадолиния и эрбия комплексный катион не содержит воды, а нитратные группы являются не бидентатными, а монодентатными.

Ключевые слова: нитрат индия, нитрат гадолиния, нитрат эрбия, карбамид, комплексы, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Савинкина Е.В., Караваев И.А., Беттельс Е.К., Бузанов Г.А., Кубасов А.С. Координационные соединения нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(6):583–594. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>

RESEARCH ARTICLE

Coordination compounds of indium, gadolinium, and erbium nitrates with low urea content

Elena V. Savinkina^{1,✉}, Igor A. Karavaev¹, Elizaveta K. Bettels¹, Grigorii A. Buzanov², Aleksei S. Kubasov²

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

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Abstract

Objectives. To date, compounds of rare earth nitrates with urea in a ratio of 1:4 and indium in a ratio of 1:6 have been synthesized and structurally characterized. However, there is a lack of research into similar compounds having a lower urea content. The purpose of this work was to continue the search for regularities of structure formation for complexes of various elements with urea.

Methods. Novel coordination compounds were synthesized and characterized by powder- and single-crystal X-ray diffraction analysis, as well as infrared spectroscopy.

Results. The interaction of indium, gadolinium and erbium nitrates with urea (Ur) in an aqueous solution under conditions of ligand deficiency produces the previously unknown coordination compounds $\text{cis-[In(Ur)}_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, and $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$. The indium complex is shown to have an ionic structure, whereas the gadolinium and erbium

complexes have a molecular structure. In the indium complex, the coordination number is 6; the cation has an octahedral structure; it involves two cis-arranged monodentate nitrate groups and four monodentate urea molecules. The coordination number of gadolinium is 10; here, the coordination polyhedron is a distorted pentagonal bipyramid at the vertices of which there are two water molecules, while in the internal polygonal base there are two monodentate urea molecules and three bidentate chelating nitrate groups oriented perpendicular to the polygonal base of the bipyramid. The coordination number of erbium is 9; the coordination polyhedron is a distorted tricapped trigonal prism.

Conclusions. In contrast with the gadolinium complex, one urea molecule is coordinated in the erbium complex instead of two, decreasing the coordination number from 10 to 9. In the indium complex cation, the coordination number is 6; unlike the gadolinium and erbium complexes, the cation does not contain water, and the nitrate groups are monodentate.

Keywords: indium nitrate, gadolinium nitrate, erbium nitrate, urea, complexes, crystal structure, X-ray diffraction analysis

For citation: Savinkina E.V., Karavaev I.A., Bettels E.K., Buzanov G.A., Kubasov A.S. Coordination compounds of indium, gadolinium, and erbium nitrates with low urea content. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(6):583–594. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-6-583-594>

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы нитратов различных элементов с мочевиной привлекают внимание в связи с развитием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), частным случаем которого является метод горения растворов (solution combustion synthesis, SCS), который с успехом применяется для получения широкого круга функциональных материалов, их компонентов или предшественников: оксидов, сульфидов, нитридов, силикатов металлов [1–6] в наноразмерном состоянии.

В данном методе нитраты служат окислителями, а мочеви́на (карбамид, Ur, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) — топливом. В условиях проведения синтеза из раствора в качестве промежуточных соединений должны образовываться комплексные соединения соответствующих катионов металлов с мочевиной, причем разного состава в зависимости

от соотношения нитрат/мочевина. При исследовании тройных систем нитрат редкоземельного элемента (РЗЭ)–мочевина–вода было обнаружено, что в большинстве случаев в каждой системе кристаллизуется несколько соединений с отношением нитрат РЗЭ/мочевина от 1:1 до 1:7 [7]. В частности, для систем с участием соединений гадолиния и эрбия при 30 °С говорится об образовании соединений состава $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{Ur}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ur}$ [8], $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{Ur}$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. Соединения с соотношением нитрат РЗЭ/мочевина 1:4 для этих элементов, как и для всего ряда РЗЭ, были выделены и структурно охарактеризованы [10–12], однако, как оказалось, в их состав входит вода; координационная формула — $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (Ln = Gd, Er). Для индия описан комплекс состава 1:6 $[\text{In}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$, который был использован в качестве прекурсора для получения методом СВС оксида галлия–индия–цинка [13]. Показано, что при использовании

комплексов с высоким содержанием мочевины в условиях SCS может не происходить полного окисления всей мочевины за счет восстановления нитрат-ионов [14]. В связи с этим возник вопрос о возможности образования комплексов, содержащих меньшее количество мочевины. Целью настоящей работы является продолжение поиска закономерностей образования и строения комплексов металлов с мочевиной, а именно, выделение и структурное исследование комплексов нитратов индия, гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученные растворением соответствующих карбонатов (х.ч., *РЕАХИМ*, Россия) в концентрированной азотной кислоте (ос.ч.) с последующим концентрированием раствора до образования кристаллов, и мочевины (ос.ч., *РЕАХИМ*).

Синтез соединений $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (I), $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (II) и $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III) осуществляли путем взаимодействия соответствующих нитратов с мочевиной в соотношениях от 1:1 до 1:3 в ацетонитриле при 30–40 °С. Через 6 дней выделялись кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и высушивали. Выход составил 65–70%.

Содержание С, Н, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (*Thermo Finnigan*, Италия) в Центре коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА. Содержание индия в соединении III определяли с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой — ICP-MS (iCAP 6300 Duo, *Thermo Fisher Scientific*, США) в ЦКП «ИРЕА–Курчатовский институт», а гадолиния и эрбия — методом комплексонометрического титрования.

Фазовую чистоту соединений I–III подтверждали методом рентгенофазового анализа. Регистрацию порошковых дифрактограмм производили с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance (*Bruker*, Германия) (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение; диапазон углов $2\theta = 5\text{--}50^\circ$, шаг 0.01125° , время накопления сигнала 0.25 с) в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ЦКП ФМИ ИОНХ РАН). Поскольку полученные комплексы чувствительны к компонентам воздуха, то регистрацию дифрактограмм проводили с использованием фторопластовых кювет с прижимными кольцами для фиксации защитной полиимидной пленки Capton (*Safetystep*, Россия) (толщина 7.6 мкм) для рентгеновских исследований. Пробоподготовку образцов проводили

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов I, II и III
Table 1. Elemental analysis of complexes I, II, and III

Комплекс Complex	Элементный состав, % Elemental content, %			
I	C	H	N	Gd
Найдено Found	5.00	2.35	19.80	31.66
Вычислено Calculated	4.81	2.20	19.62	31.48
II	C	H	N	Er
Найдено Found	2.93	2.01	15.73	37.43
Вычислено Calculated	2.67	1.79	15.59	37.22
III	C	H	N	In
Найдено Found	8.65	3.16	26.14	21.33
Вычислено Calculated	8.87	2.96	25.87	21.23

в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М (Спектроскопические системы, Россия) с остаточным содержанием паров воды не более 10 млн. д.

Инфракрасные (ИК) спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 2201 (Инфраспек, Россия) в области 4000–500 см^{-1} . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25 °С. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 см^{-1} .

Рентгенодифракционный эксперимент для монокристаллов комплексов **I**, **II** и **III** был выполнен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН на дифрактометре Bruker SMART APEX II (Bruker, Германия) (с использованием графитового монохроматора, излучение MoK_α). Параметры элементарных ячеек были уточнены по всем массивам данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [Sheldrick G.M., SADABS, Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXS97) и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3) по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н молекулы воды локализованы из разностного синтеза Фурье и уточнены без каких-либо ограничений. Атомы Н NH_2 -групп введены в геометрически вычисленных позициях с тепловыми параметрами $U_{\text{H}} = 1.2U_{\text{экр.}}(\text{N})$, где $U_{\text{экр.}}(\text{N})$ — эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексных соединений нитратов индия, гадолиния и эрбия с мочевиной осуществляли при мольном соотношении металл/лиганд от 1:1 до 1:3. Выбор соотношений реагентов был сделан на основе данных диаграмм растворимости систем $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{--Ur--H}_2\text{O}$ [7–9]. Из насыщенных водных растворов были выделены соединения с соотношением металл/лиганд, равным 1:4 для индия, 1:2 для гадолиния и 1:1 для эрбия. При этом в состав комплексных соединений гадолиния и эрбия входит вода; координационные формулы: $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$ (**I**) и $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**). Комплекс индия безводный: $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**III**).

Исследование методом ИК-спектроскопии подтвердило наличие координированных молекул воды в комплексах гадолиния и эрбия: наблюдаются широкие полосы в интервале 3500–3200 см^{-1} . Уширение данных полос поглощения объясняется образованием развитой системы водородных связей.

Показано, что в комплексах **I–III** координация молекулы карбамида осуществляется через донорный атом кислорода карбонильной группы, о чем свидетельствует смещение полосы валентных колебаний связи амид **I** ($\nu(\text{CO})$ 1641–1654 см^{-1}) в сторону больших значений длин волн по сравнению со свободной мочевиной (1675 см^{-1}). Подтверждением координации нитрат-ионов как бидентатно-циклических лигандов в комплексах **I** и **II** являются полосы поглощения при 1490 ($\nu(\text{N--O})$), 1353 ($\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$), 1041 ($\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$) и 805 ($\pi(\text{NO}_3)$) см^{-1} [15]. Комплекс **III** содержит как монодентатно координированные, так и некоординированные нитрат-ионы, поэтому наблюдается расщепление полос поглощения нитратных групп: 1498 и 1453 ($\nu(\text{N--O})$), 1389 и 1287 ($\nu_{\text{ас}}(\text{NO}_2)$), 1151 и 1033 ($\nu_{\text{с}}(\text{NO}_2)$), 824 и 800 ($\pi(\text{NO}_3)$) см^{-1} .

Рентгенофазовый анализ подтвердил образование новых соединений в системах $\text{M}(\text{NO}_3)_3\text{--Ur--H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Er, Gd, In}$ (рис. 1). На представленных дифрактограммах отсутствуют рефлексы исходных соединений. Кроме того, метод рентгенофазового анализа подтвердил, что полученные соединения не изоструктурны друг другу.

Кристаллическая и молекулярная структура полученных соединений определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические характеристики комплексов представлены в табл. 2.

Значения длин связей и валентных углов для представленных комплексов сведены в табл. 3.

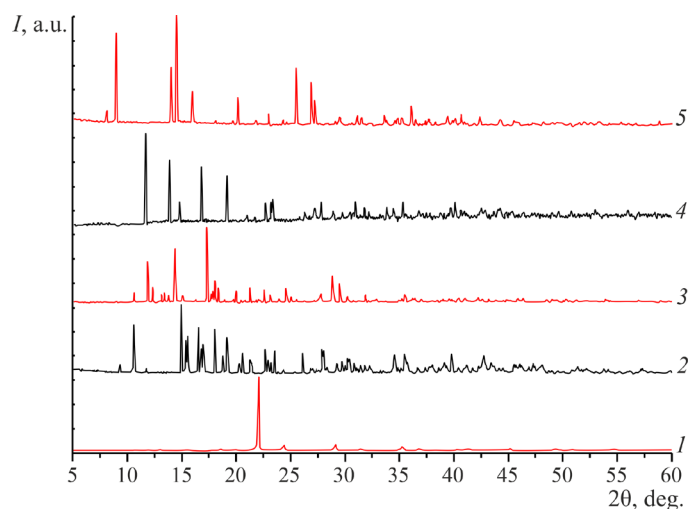


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы: (1) Ur ; (2) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (3) $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$; (4) $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$; (5) $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$.

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of (1) Ur , (2) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (3) $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$, (4) $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$, and (5) $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структур I–III
Table 2. Crystallographic characteristics, details of the X-ray diffraction experiment, and refinement of structures I–III

Характеристики Parameters	I	II	III
Эмпирическая формула Empirical formula	$C_2H_{12}GdN_7O_{13}$	$CH_8ErN_5O_{12}$	$C_4H_{16}InN_{11}O_{13}$
M	499.44	449.38	541.10
Сингония Crystal system	моноклинная monoclinic	моноклинная monoclinic	моноклинная monoclinic
Пространственная группа Space group	$C2/c$	$P2_1/n$	$C2/c$
Параметры элементарной ячейки: Unit cell parameters:			
a , Å	10.685(6)	7.756(4)	11.232(2)
b , Å	8.756(4)	10.265(5)	21.869(4)
c , Å	15.367(8)	14.449(7)	7.341(2)
β , °	97.34(3)	98.33(3)	99.44(3)
V , Å ³	1425.8(13)	1138.2(9)	1778.7(7)
Z	4	4	4
Температура T , К Temperature T , K	150	150	100
Плотность ρ , г/см ³ Density ρ , g/cm ³	2.327	2.622	2.021
Число независимых отражений Number of independent reflections	2073	3304	1864
Goodness of fit	1.131	1.087	1.235
R_1/wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0544/0.0553	0.0492/0.0517	0.1012/0.0995

Примечание: a , b , c — длины ребер элементарной ячейки, β — угол между ребрами элементарной ячейки, V — объем элементарной ячейки, Z — число формульных единиц на элементарную ячейку, R — фактор достоверности.

Note: a , b , c are the lengths of the edges of the unit cell; β is the angle between the edges of the unit cell; V is the volume of the unit cell; Z is the number of formula units per unit cell; and R is the reliability factor.

Комплекс гадолиния $[Gd(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ (I) изоструктурен ранее описанному соединению празеодима $[Pr(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ [12]. Он имеет молекулярное строение; с центральным ионом связаны две молекулы воды, две молекулы мочевины и три нитрат-иона. Молекулы воды и молекулы карбамида в данном соединении играют роль монодентатных лигандов и координируются к центральному атому через донорные атомы кислорода. Нитратные группы играют роль бидентатно-хелатирующих лигандов. Таким образом, координационное число центрального иона равно 10. Если представить все нитрат-ионы в виде «точек», то координационный полиэдр можно описать как искаженную пентагональную бипирамиду с молекулами воды в аксиальном положении (рис. 2). Атом гадолиния лежит в плоскости, образованной атомами азота нитратных лигандов. Плоские нитратные группы ориентированы перпендикулярно основанию пентагональной

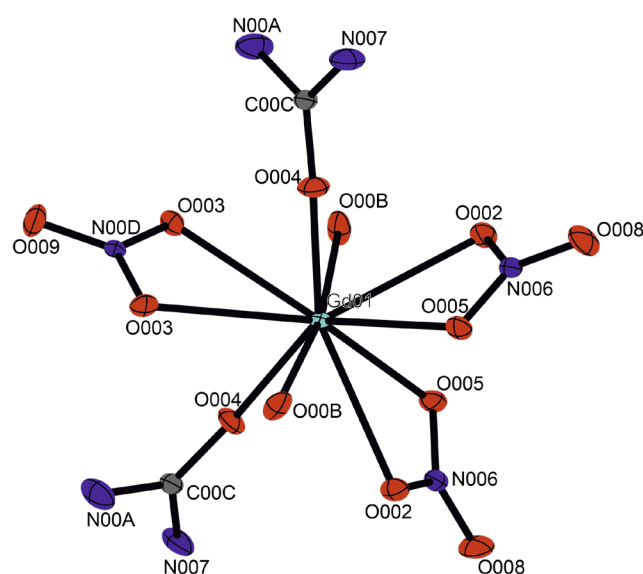


Рис. 2. Строение $[Gd(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ (I).
Fig. 2. Structure of $[Gd(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ (I).

Таблица 3. Значения длин связей и валентных углов для комплексов I–III

Table 3. Bond lengths and bond angles in complexes I–III

Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
I		
Gd01 O002 2.6482(19)	O002 Gd01 O002 93.38(9)	Gd01 O002 N006 O005 7.5(2)
Gd01 O003 2.665(2)	O002 Gd01 O003 144.46(6)	Gd01 O002 N006 O008 –171.9(2)
Gd01 O004 2.283(2)	O002 Gd01 O003 116.17(6)	Gd01 O003 N00D O003 –0.002(0)
Gd01 O005 2.513(2)	O003 Gd01 O003 47.72(8)	Gd01 O003 N00D O009 180.000(0)
Gd01 O00B 2.411(2)	O004 Gd01 O002 71.21(7)	Gd01 O004 C00C N007 –151.7(3)
	O004 Gd01 O002 138.39(6)	Gd01 O004 C00C N00A 29.7(5)
	O004 Gd01 O003 73.50(6)	Gd01 O005 N006 O002 –8.0(2)
	O004 Gd01 O003 73.55(6)	Gd01 O005 N006 O008 171.4(2)
	O004 Gd01 O004 143.86(10)	
	O004 Gd01 O005 74.34(7)	
	O004 Gd01 O005 137.95(6)	
	O004 Gd01 O00B 87.42(8)	
	O004 Gd01 O00B 90.07(8)	
	O005 Gd01 O002 49.32(6)	
	O005 Gd01 O002 66.85(7)	
	O005 Gd01 O003 123.17(6)	
	O005 Gd01 O003 147.80(6)	
	O005 Gd01 O005 80.76(9)	
	O00B Gd01 O002 119.66(7)	
	O00B Gd01 O002 66.55(7)	
	O00B Gd01 O003 62.10(6)	
	O00B Gd01 O003 109.81(6)	
	O00B Gd01 O005 115.77(6)	
	O00B Gd01 O005 70.90(7)	
	O00B Gd01 O00B 171.91(9)	
II		
Er01 O003 2.462(3)	O003 Er01 O00A 143.26(8)	Er01 O003 N008 O004 179.1(3)
Er01 O005 2.341(3)	O003 Er01 O00G 106.50(9)	Er01 O003 N008 O007 –1.5(3)
Er01 O006 2.400(3)	O005 Er01 O003 72.67(9)	Er01 O007 N008 O003 1.5(3)
Er01 O007 2.422(3)	O005 Er01 O006 78.83(10)	Er01 O007 N008 O004 –179.1(3)
Er01 O00A 2.478(3)	O005 Er01 O007 125.19(8)	Er01 O00B N00E O009 –169.0(3)
Er01 O00B 2.393(3)	O005 Er01 O00A 79.57(9)	Er01 O00B N00E O00G 10.6(3)
Er01 O00D 2.198(2)	O005 Er01 O00B 76.14(9)	Er01 O00D C00I N00F 8.0(7)
Er01 O00G 2.585(3)	O005 Er01 O00G 121.81(9)	Er01 O00D C00I N00J –172.3(3)

Таблица 3. Продолжение
Table 3. Continued

Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
II		
Er01 O00H 2.293(2)	O006 Er01 O003 139.70(9)	
	O006 Er01 O007 143.24(9)	
	O006 Er01 O00A 52.20(9)	
	O006 Er01 O00G 65.83(9)	
	O007 Er01 O003 52.54(8)	
	O007 Er01 O003 52.54(8)	
	O007 Er01 O00G 77.46(9)	
	O00A Er01 O00G 108.46(8)	
	O00B Er01 O003 72.21(9)	
	O00B Er01 O006 73.73(10)	
	O00B Er01 O007 85.00(10)	
	O00B Er01 O00A 123.89(9)	
	O00B Er01 O00G 50.98(8)	
	O00D Er01 O003 78.22(10)	
	O00D Er01 O005 82.40(10)	
	O00D Er01 O006 125.78(9)	
	O00D Er01 O007 87.76(9)	
	O00D Er01 O00A 74.61(9)	
	O00D Er01 O00B 147.44(9)	
	O00D Er01 O00G 155.77(8)	
	O00D Er01 O00H 85.80(10)	
	O00H Er01 O003 128.16(9)	
	O00H Er01 O005 153.13(9)	
	O00H Er01 O006 88.81(10)	
	O00H Er01 O007 78.13(9)	
	O00H Er01 O00A 74.03(9)	
	O00H Er01 O00B 123.33(8)	
	O00H Er01 O00G 72.54(9)	
III		
In1 O1 2.169(9)	O1 In1 O1 103.6(5)	In1 O1 N1 O2 18.0(14)
In1 O1 2.169(9)	O4 In1 O1 170.9(3)	In1 O1 N1 O3 –164.9(11)
In1 O4 2.127(8)	O4 In1 O1 85.5(3)	In1 O4 C1 N2 –2.4(18)
In1 O4 2.127(8)	O4 In1 O1 85.5(3)	In1 O4 C1 N3 –179.5(8)
In1 O5 2.114(8)	O4 In1 O1 170.9(3)	In1 O5 C2 N4 170.4(9)

Таблица 3. Окончание
Table 3. Continued

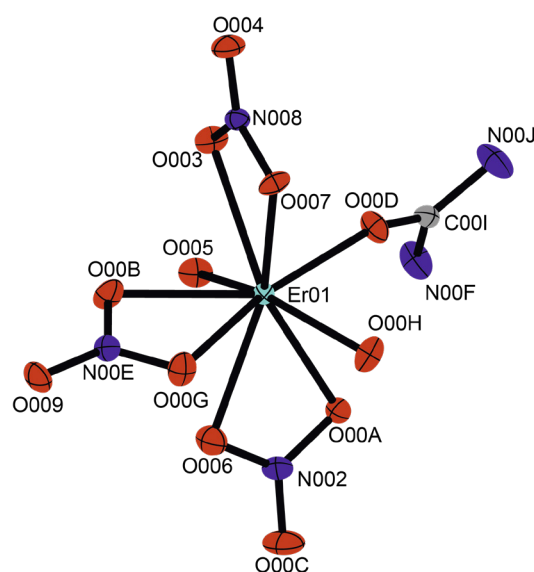
Длины связей, Å Bond length, Å	Валентные углы, ° Bond angle, °	Торсионные углы, ° Torsion angle, °
III		
In1 O5 2.114(8)	O4 In1 O4 85.5(5)	In1 O5 C2 N5 –8(2)
	O5 In1 O1 92.4(3)	
	O5 In1 O1 92.4(3)	
	O5 In1 O1 93.2(3)	
	O5 In1 O1 93.2(3)	
	O5 In1 O4 87.3(3)	
	O5 In1 O4 86.1(3)	
	O5 In1 O4 87.3(3)	
	O5 In1 O4 86.1(3)	
	O5 In1 O5 171.0(5)	

бипирамиды. Почти плоские молекулы мочевины повернуты относительно основания пентагональной бипирамиды на угол 44.60°. Угол между их плоскостями составляет 86.06°.

Связи металл–кислород в **I** несколько короче, чем в аналогичном соединении празеодима, что связано с уменьшением радиуса центрального атома.

В комплексе эрбия $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**) соотношение эрбий/мочевина равно 1:1. Это первый пример структурно охарактеризованного комплексного соединения нитрата РЗЭ с мочевиной такого состава. Он, как и комплекс **I**, имеет молекулярное строение. С центральным ионом связаны две молекулы воды, одна молекула мочевины и три бидентатно-хелатирующих нитрат-иона. Координационное число центрального иона равно 9. Координационный полиэдр может быть описан как трехшапочная тригональная призма (рис. 3). Плоские нитратные лиганды расположены в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (углы между ними 72.33°, 85.82° и 89.36°). Почти плоская молекула мочевины находится под углами 40.89°, 67.48° и 79.43° относительно этих плоскостей.

При переходе от гадолиния к эрбию происходит заметное уменьшение радиуса центрального атома, что приводит к уменьшению длин связей металл–кислород в комплексе **II** по сравнению с комплексом **I**, а также к уменьшению числа координированных молекул мочевины от 2 до 1. В комплексах **I** и **II** отсутствуют внутримолекулярные водородные связи, однако имеются

Рис. 3. Строение $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**).Fig. 3. Structure of $[\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})(\text{NO}_3)_3]$ (**II**).

многочисленные межмолекулярные водородные связи между координированными молекулами мочевины, нитрат-ионами и молекулами воды соседних молекулярных комплексов.

В комплексе индия *цис*- $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (**III**) соотношение индий/мочевина равно 1:4. Комплекс имеет ионное строение. С центральным ионом связаны четыре молекулы мочевины и два монодентатных нитрат-иона, занимающих *цис*-положения. Один нитрат-ион находится во внешней сфере. Координационное число центрального иона равно 6. Координационный

полиэдр — искаженный октаэдр (рис. 4). Структура стабилизирована водородными связями. Каждая молекула мочевины образует водородные связи типа N—H...O с соседней молекулой мочевины и с внутрисферным или внешнесферным нитрат-ионом.

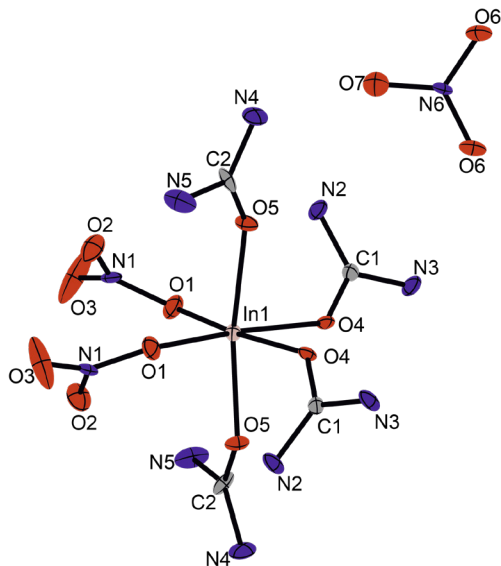


Рис. 4. Строение $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III).
Fig. 4. Structure of $[\text{In}(\text{Ur})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ строения комплексов нитратов гадолиния и эрбия с мочевиной показал, что они являются молекулярными и содержат во внутренней сфере монодентатные молекулы воды и мочевины и бидентатные хелатирующие нитратные группы. Уменьшение радиуса центрального атома приводит к уменьшению числа лигандов во внутренней сфере комплекса эрбия по сравнению с комплексом гадолиния. Оба комплекса содержат две молекулы воды и три нитратные группы, но в комплексе гадолиния находятся две координированные молекулы мочевины, а в комплексе эрбия — одна. Это приводит к уменьшению координационного числа от 10 до 9 и существенному изменению координационного полиэдра. Таким образом, комплексные соединения гадолиния и эрбия с низким содержанием мочевины различаются по составу и строению в отличие от изоструктурных соединений, содержащих четыре молекулы мочевины $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ (Ln = Gd, Er). Это может

быть связано с тем, что при уменьшении числа координированных молекул мочевины она утрачивает свою структурообразующую роль. При этом большее значение приобретают стерические факторы, определяемые в первую очередь размерами центрального иона РЗЭ.

Комплекс III отличается от $[\text{In}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_3$ меньшим количеством координированных молекул мочевины. Типичное для индия координационное число 6 достигается дополнительной координацией не молекул воды, как это обычно наблюдается в комплексах мочевины, а нитрат-ионов. При этом образуется *цис*-изомер, а нитрат-ионы координируются как монодентатные лиганды, что также встречается довольно редко.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП «ИРЕА-Курчатовский институт» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Acknowledgments

The study was performed using the equipment of the Center for Shared Use at the MIREA – Russian Technological University, the Research Equipment Sharing Center of Physical Methods for Studying Substances and Materials at the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, and the Center for Shared Use at the Kurchatov Institute National Research Center—IREA with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Вклад авторов

Е.К. Беттельс — проведение синтезов;
И.А. Караваев — проведение ИК-спектроскопического исследования;
Г.А. Бузанов — проведение рентгенофазового анализа;
А.С. Кубасов — проведение рентгеноструктурного анализа;
Е.В. Савинкина — общее руководство, обзор литературы, анализ результатов, написание текста статьи.

Authors' contributions

E.K. Bettels — synthesis;
I.A. Karavaev — IR spectroscopy;
G.A. Buzanov — X-ray powder diffraction;
A.S. Kubasov — X-ray single-crystal diffraction;
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

REFERENCES

1. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 2016,116(23):14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
2. Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In: *Magnetic Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. 2018. P. 333–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>
3. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea. *Ceram. Int.* 2013;39(2):1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
4. Abu-Zied B.M. Controlled synthesis of praseodymium oxide nanoparticles obtained by combustion route: Effect of calcination temperature and fuel to oxidizer ratio. *Appl. Surf. Sci.* 2019;471:246–255. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
5. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ln}_x)(\text{SiO}_4)_{0.5}\text{O}_{0.5}$, where $\text{Ln} = \text{La}–\text{Yb}$. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>
6. Lupin M.S., Peters G.E. Thermal decomposition of aluminum, iron and manganese complexes of urea. *Thermochim. Acta.* 1984;73(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85178-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3)
7. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. (Eds.). *Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates*. London: Pergamon; 1983. 514 p.
8. Худайбергенова Н., Сулайманкулов К. Системы нитрат гадолиния–карбамид–вода и нитрат иттербия–карбамид–вода при 30°C. *Журн. неорган. химии*. 1980;25(8):2254–2260.
9. Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975;20(9):1391–1395.
10. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. *Inorg. Chim. Acta.* 2022;532:120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
11. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А., Козерожец И.В. Новые координационные соединения нитрата скандия с карбамидом – предшественники для получения наноразмерного оксида скандия. *Журн. неорган. химии*. 2022;67(8):1080–1086. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080189>
12. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. Crystal structures of praseodymium nitrate complexes with urea, precursors for solution combustion synthesis of nanoscale praseodymium oxides. *Polyhedron.* 2020;192:114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>
13. Sanctis S., Hoffmann R.C., Koslowski N., Foro S., Bruns M., Schneider J.J. Aqueous Solution Processing of Combustible Precursor Compounds into Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO) Semiconductors for Thin Film Transistor Applications. *Chem. Asian J.* 2018;13:3912. <https://doi.org/10.1002/asia.201801371>
1. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 2016,116(23):14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
2. Stojanovic B.D., Dzunuzovic A.S., Ilic N.I. Review of methods for the preparation of magnetic metal oxides. In: *Magnetic Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides*. 2018. P. 333–360. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00017-7>
3. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea. *Ceram. Int.* 2013;39(2):1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
4. Abu-Zied B.M. Controlled synthesis of praseodymium oxide nanoparticles obtained by combustion route: Effect of calcination temperature and fuel to oxidizer ratio. *Appl. Surf. Sci.* 2019;471:246–255. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.007>
5. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ln}_x)(\text{SiO}_4)_{0.5}\text{O}_{0.5}$, where $\text{Ln} = \text{La}–\text{Yb}$. *Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>
6. Lupin M.S., Peters G.E. Thermal decomposition of aluminum, iron and manganese complexes of urea. *Thermochim. Acta.* 1984;73(1–2):79–87. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85178-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85178-3)
7. Siekierski S., Salomon M., Mioduski T. (Eds.). *Solubilities Data Series. V. 13. Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates*. London: Pergamon; 1983. 514 p.
8. Khudaibergenova N., Sulaimankulov K. Gadolinium nitrate–urea–water and ytterbium nitrate–urea–water systems at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1980;25(8):1249–1255.
[Original Russian Text: Khudaibergenova N., Sulaimankulov K. Gadolinium nitrate–urea–water and ytterbium nitrate–urea–water systems at 30°C. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1980;25(8):2254–2260 (in Russ.).]
9. Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975;20(9):1391–1395.
[Original Russian Text: Aitimbetov K., Sulaimankulov K.S., Batyuk A.G., Ismailov V. Systems erbium chloride–urea–water and erbium nitrate–urea–water at 30°C. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1975;20(9):2510–2515 (in Russ.).]
10. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition. *Inorg. Chim. Acta.* 2022;532:120759. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120759>
11. Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S., Buzanov G.A., Kozerozhets I.V. New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022;67(8):1178–1183. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080186>
[Original Russian Text: Karavaev I.A., Savinkina E.V., Grigor'ev M.S., Buzanov G.A., Kozerozhets I.V. New Coordination Compounds of Scandium Nitrate with Carbamide: Precursors for the Preparation of Nanosized Scandium Oxide. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2022;67(8):1178–1183 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080189>]

14. Ullah S., Branquinho R., Mateus T., Martins R., Fortunato E., Rasheed T., Sher F. Solution Combustion Synthesis of Transparent Conducting Thin Films for Sustainable Photovoltaic Applications. *Sustainability*. 2020,12:10423. <https://doi.org/10.3390/su122410423>

12. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S. Crystal structures of praseodymium nitrate complexes with urea, precursors for solution combustion synthesis of nanoscale praseodymium oxides. *Polyhedron*. 2020;192:114875. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114875>

13. Sanctis S., Hoffmann R.C., Koslowski N., Foro S., Bruns M., Schneider J.J. Aqueous Solution Processing of Combustible Precursor Compounds into Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO) Semiconductors for Thin Film Transistor Applications. *Chem. Asian J.* 2018;13:3912. <https://doi.org/10.1002/asia.201801371>

14. Ullah S., Branquinho R., Mateus T., Martins R., Fortunato E., Rasheed T., Sher F. Solution Combustion Synthesis of Transparent Conducting Thin Films for Sustainable Photovoltaic Applications. *Sustainability*. 2020,12:10423. <https://doi.org/10.3390/su122410423>

Об авторах:

Савинкина Елена Владимировна, д.х.н., профессор кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт 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, SPIN-код РИНЦ 2302-3375, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

Караваяев Игорь Александрович, к.х.н., преподаватель кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: karavaev@mirea.ru. Scopus Author ID 57214990536, ResearcherID HNP-2255-2023

Беттельс Елизавета Карстеновна, аспирант кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: bettels@mirea.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5009-2299>

Бузанов Григорий Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОХ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: gbuzanov@yandex.ru. Scopus Author ID 26026544800, ResearcherID N-8207-2015, SPIN-код РИНЦ 5945-4169, <https://orcid.org/0000-0003-2676-8774>

Кубасов Алексей Сергеевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОХ РАН) (119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, SPIN-код РИНЦ 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

About the authors:

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, RSCI SPIN-code 2302-3375, <https://orcid.org/0000-0002-2088-5091>

Igor A. Karavaev, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer, 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: karavaev@mirea.ru. Scopus Author ID 57214990536, ResearcherID HNP-2255-2023

Elizaveta K. Bettels, Postgraduate Student, 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: bettels@mirea.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5009-2299>

Grigori A. Buzanov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: gbuzanov@yandex.ru. Scopus Author ID 26026544800, ResearcherID N-8207-2015, RSCI SPIN-code 5945-4169, <https://orcid.org/0000-0003-2676-8774>

Aleksei S. Kubasov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (31, Leninskii pr., Moscow, 119071, Russia). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, RSCI SPIN-code 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

Поступила: 28.02.2023; получена после доработки: 10.04.2023; принята к опубликованию: 06.11.2023.
The article was submitted: February 28, 2023; approved after reviewing: April 10, 2023; accepted for publication: November 06, 2023.