

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМИДА НЕОДИМА С КАРБАМИДОМ И АЦЕТАМИДОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А.Ю. Аликберова^{1,®}, доцент, Д.В. Альбов², научный сотрудник, П.С. Кибальников¹, студент, М.И. Вергелес¹, студент, Г.А. Федорова³, заведующий лабораторией, В.В. Кравченко³, старший научный сотрудник

¹ Кафедра неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

³ Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[®] Автор для переписки, e-mail: alikberovalyu@mail.ru

В статье представлены данные по синтезу и исследованию ранее не описанных комплексных соединений бромидов неодиима с карбамидом (Ur) и ацетамидом (AA) состава $[\text{Nd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ (**I**) и $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**). Структура выделенных комплексов установлена методом РСА. Методом ИК-спектроскопии показано, что в структуре **I** и **II** координация лигандов (воды, карбамида или ацетамида) атомом металла осуществляется через атомы кислорода (КЧ 8). Показано, что для комплекса **I** форма координационного полиэдра сложная, переходная между додекаэдром и тетрагональной антипризмой, для комплекса **II** – тригонально-призматическая с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней. Бромид-ионы не участвуют в образовании внутренней координационной сферы комплексов. В кристаллах комплекса **II** дополнительно присутствует внешнесферная молекула воды. Сопоставлены особенности структуры кристаллических карбамидных и ацетамидных производных хлоридов, бромидов и иодидов редкоземельных элементов.

Ключевые слова: неодиим, бромид, ацетамид, карбамид, комплексные соединения, строение, координационный полиэдр.

THE COMPLEXES OF NEODIMIUM BROMIDE WITH CARBAMIDE AND ACETAMIDE: SYNTHESIS AND STRUCTURE

L.Yu. Alikberova^{1,®}, D.V. Al'bov², P.S. Kibal'nikov¹, M.I. Vergeles¹, G.A. Fedorova¹, V.V. Kravchenko³

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT), Moscow, 119571 Russia

² M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemical faculty, Moscow, 119991 Russia

[®] Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

New acetamide complexes of neodimium bromides $\text{Nd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_3$ (**I**) and $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**) (Ur – carbamide; AA – acetamide) were synthesized. The resulting complexes were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction method. It is shown that the coordination of the ligands (water molecules at inner sphere, carbamide and acetamide) by the neodimium atoms occurs through the oxygen atoms, and the coordination polyhedron is a distorted square antiprism (CN = 8). The bromide ions are not coordinated and are located in the outer sphere. The crystals of **I** contain complex cations $[\text{Nd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. The shape of the coordination polyhedron for the neodimium atom in **I** is the transition between the dodecahedron and a distorted tetragonal antiprism. The shape of the coordination polyhedron for **II** is closest to the two-capped

trigonal prism. Bromide ions are not involved in the formation of the inner coordination sphere of the complexes; and crystal complex II include additional outer-sphere water molecule. We compared the features of the structure of crystalline urea and acetamide derivatives of chloride, bromide and iodide rare earth elements.

Keywords: *neodimium, bromide, acetamide, carbamide, complex compounds, the coordination polyhedron, structure.*

Введение

Продукты взаимодействия солей лантанидов с карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Ur) и ацетамидом CH_3CONH_2 (AA) продолжают вызывать большой интерес исследователей. Карбамид и ацетамид координируются атомами лантанидов через атом кислорода карбонильной группы и образуют многочисленные водородные связи, что, как известно, приводит к формированию структур клатратно-координационного типа. Эти структуры могут рассматриваться как супрамолекулярные ансамбли. Производные солей лантанидов с указанными лигандами перспективны в практическом отношении как прекурсоры для получения материалов, востребованных в различных областях новой техники, атомной энергетике и медицинской диагностике. Они представляют интерес и в теоретическом плане для развития представлений супрамолекулярной химии.

Комплексные производные галогенидов редкоземельных элементов с карбамидом изучаются уже более 40 лет, однако сведения об их составе и строении зачастую оказывались противоречивыми [1, 2]. Так, препаративно полученные при комнатной температуре кристаллические комплексные соединения иодидов лантанидов состава $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{Ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) характеризуются наличием в их структуре комплексных катионов $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, причем координация иодид-ионов атомами лантанида отсутствует [3]. При комнатной температуре синтезировано также безводное соединение $\text{SmI}_3 \cdot 8\text{Ur}$, в структуре которого обнаружены катионы окта(карбамид)самария и некоординированные внешнесферные иодид-ионы [4].

Установлено, что бромиды РЗЭ, в отличие от иодидов, образуют с карбамидом два ряда комплексов, а именно: $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ и $[\text{Ln}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Lu}$) [5–7]. В то же время для иттрия удалось получить только соединения, аналогичные по составу комплексам иодидов РЗЭ, например, $[\text{Y}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ [8]. Показано, что в этих соединениях координация лигандов осуществляется через атомы кислорода молекул воды и карбамида; координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы ($\text{KЧ} = 8$); бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. Отмечено, что координация четырех молекул карбамида не приводит к изменению их плоского строения, а последующие координированные молекулы искажены, и образуется дву-

гранный угол $\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$, отличный от 180° .

Стоит отметить, что в процессе синтеза кристаллических производных хлоридов РЗЭ с карбамидом в отдельных случаях может проявляться способность хлорид-ионов входить во внутреннюю сферу комплекса и участвовать в координации, выполняя роль лигандов. Так, исследование структуры препаративно полученного комплекса хлорида лантана с карбамидом показало наличие в его кристаллах комплексных катионов состава $[\text{La}(\text{Ur})_6\text{Cl}_2]^+$ и некоординированных хлорид-ионов [9].

Для хлорида эрбия удалось получить кристаллическое соединение состава $[\text{Er}(\text{Ur})_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [8], а для хлорида гольмия – $[\text{Ho}(\text{Ur})_4\text{Cl}_3]$ [7], с одним или двумя хлоридными лигандами во внутренней сфере комплекса, соответственно. Форма координационного полиэдра в этих случаях – искаженная пентагональная бипирамида, $\text{KЧ} = 7$. Для комплексных соединений хлорида иттрия с карбамидом состава $[\text{Y}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ и $[\text{Y}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ методом рентгеноструктурного анализа выявлено, что координация лигандов (карбамида и воды) осуществляется через атомы кислорода, а хлорид-ионы во внутреннюю сферу не входят [6]. Координационные полиэдры здесь представляют собой искаженные тетрагональные антипризмы ($\text{KЧ} = 8$), координация четырех молекул Ur не искажает их плоского строения, а пятая и шестая молекулы Ur имеют искаженное строение: двугранный угол $\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ отличен от 180° .

Исследование взаимодействия галогенидов РЗЭ с AA началось несколько позже. В литературе имеются сведения о синтезе соединений состава $\text{LaCl}_3 \cdot 5\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [11], $\text{YCl}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [12], но структуры этих производных не изучались. Позднее препаративным методом были получены комплексные соединения иодидов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ [13] и $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ [14]). Согласно данным PCA, структура этих комплексных соединений однотипна и включает комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ($\text{KЧ} = 8$, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма) и внешнесферные иодид-ионы. Анализ стереохимических характеристик катионов позволил авторам [15] сделать вывод о ионном характере связи металл-лиганд (AA). При этом они воспользовались критериями, разработанными авторами [16, 17].

Установлено, что бромиды РЗЭ дают с ацетамидом комплексы $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$) [18],

по составу и строению аналогичные производным иодидов РЗЭ, а у соединений хлорида и бромидов самария в кристаллической структуре появляется дополнительная внешнесферная молекула воды: $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19]. Форма координационных полиэдров переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, $\text{KЧ} = 8$.

Изучение структуры кристаллического комплекса состава $[\text{Y}(\text{AA})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ [10] показало, что во внутренней сфере присутствуют молекулы ацетамида и воды и координационный полиэдр представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду ($\text{KЧ} = 7$). Хлорид-ионы не координированы центральным атомом и находятся в внешней сфере комплекса.

Из приведенных сведений очевидно существенное различие свойств комплексообразователя по отношению к лигандам Уг и АА, которое выявляется в составе и строении комплексов и усиливается в ряду иодиды – бромиды – хлориды РЗЭ [20].

Сведения о комплексных соединениях бромидов неодаима с карбамидом и ацетамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и исследование строения карбамидных и ацетамидных комплексов бромидов неодаима.

Экспериментальная часть

Синтез. Для получения комплексных соединений бромидов неодаима использовали карбамид квалификации «о.с.ч.», ацетамид марки «х.ч.» и препараты $\text{NdBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, синтезированные из карбоната неодаима по реакции с бромоводородной кислотой («ч.д.а.»), взятой в 35-40%-ном избытке, по методике, описанной в [5]. Полученный раствор бромидов неодаима

выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом калия до постоянной массы. Содержание неодаима в кристаллогидрате бромидов контролировали методом трилометрии [14].

Синтез карбамидных и ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая $\text{NdBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и кристаллический лиганд (Уг или АА) в молярных соотношениях 1 : 4 и 1 : 6. Для гомогенизации раствора в случае АА добавляли несколько капель воды. Из полученных прозрачных растворов через 2-3 недели выпадали сиреневые кристаллы, форма которых отвечает комбинации косоугольной призмы и пинакоида. Кристаллы гигроскопичны и расплываются во влажном воздухе. При этом длительное выдерживание их в эксикаторе над оксидом фосфора(V) приводит к выветриванию и в дальнейшем – к потере части воды.

Анализ полученных кристаллических соединений на содержание металла проводили трилометрически [21]. Содержание азота, углерода и водорода определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения для С, Н, N составляла 0.2-0.3% отн.

Состав полученных карбамидных комплексов при обоих соотношениях исходных реагентов близок к молярному отношению $\text{NdBr}_3:\text{Ur} = 1:6$. В случае ацетамида состав комплексов, полученных при обоих соотношениях исходных реагентов, близок к молярному отношению $\text{NdBr}_3:\text{AA} = 1:4$. Синтезированные соединения отвечают формулам $\text{NdBr}_3 \cdot 6\text{Ur} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (II) (табл. 1). Отклонения в содержании Nd, N, C, H могут быть обусловлены высокой гигроскопичностью веществ.

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов $[\text{Nd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ (I) и $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)

Соединение	Содержание (найденно/вычислено), %				Молярное отношение $\text{NdBr}_3 : \text{Ur} (\text{AA})$
	C	H	N	Nd	
I	9.47/9.23	3.90/3.59	21.6/21.53	18.4/18.48	1 : 6.04
II	13.7/13.52	3.00/4.22	8.12/7.89	20.8/20.32	1 : 3.96

ИК-спектры поглощения новых комплексных соединений получали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55 «Bruker» (Германия). Полученные результаты приведены в табл. 2.

РСА. Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений для комплекса I получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [22] (AgK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале

углов $\theta = 11-12^\circ$. Поправка на поглощение сделана методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов.

Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [23]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [24]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в молекулах

ацетамида вводили в вычисленные позиции и включали в уточнение методом «наездника». Водородные атомы

воды из остаточной электронной плотности обнаружить не удалось, их корректный расчет невозможен.

Таблица 2. Частоты (см^{-1}) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах карбамида, ацетамида и комплексных соединений **I** и **II** и их отнесение

Карбамид	I	Отнесение полос	Ацетамид	II	Отнесение полос
559	529		1048	1048	$\nu_s(\text{CN})$
573	577		1150	1141	$\rho(\text{NH}_2)$
789	777	$\delta(\text{NCN})$	1396	1396	$\nu(\text{CN})$
1064	1019	$\nu_s(\text{CN})$	1450	1469	$\delta(\text{CH}_3)$
1153	1158	$\rho(\text{NH}_2)$	1606	1595	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1625	1588	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$	1672	1650	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
1680	1654	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$	2820	2852	$\nu(\text{CH})$
3259			3202	3191	
3345	3350	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$	3374	3368	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
3440					

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений для комплекса **II** получали также при комнатной температуре 293(2) К (StoeStadiVariPilatus; MoK $_{\alpha}$ -излучение).

Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики и соединений **I** и **II** приведены в табл. 3, их строение показано на рис. 1–4, полученных с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [25].

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 1061334 (**I**), CCDC 1061335 (**II**); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; email: data_request@ccdc.cam.ac.uk.

Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных данных, синтезированные нами комплексы **I** и **II** в основном сходны с изученными ранее карбамидными и ацетамидными комплексами галогенидов других лантанидов аналогичного состава.

Характер ИК-спектров позволяет сделать предварительные выводы о типе координации лиганда (табл. 2). Так, смещение полос поглощения, включающих валентные колебания связей CO и деформационные колебания NH_2 , в сторону более низких частот по сравнению со спектрами индивидуальных карбамида и ацетамида можно объяснить ослаблением связи CO в результате образования связи лиганда с металлом через атом кислорода [19]. Для **I** – это 1588 и 1625 см^{-1} (для Ur, соответственно, 1654 и 1680 см^{-1}), для **II** – 1595 и 1606 (для AA, соответственно, 1650 и 1672 см^{-1}). Следовательно, можно сделать вывод о координации карбамида (или ацетамида) атомами РЗЭ в **I** и **II** через атом кислорода карбонильной группы соответствующего лиганда.

РСА карбамидного комплекса бромид неодама **I**

показал, что в его структуре присутствуют комплексные катионы $[\text{Nd}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Форма координационного полиэдра для **I** сложная, переходная между додекаэдром и тетрагональной антипризмой, КЧ равно 8. Карбамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями.

В структуре соединения **I** одна из координированных молекул Ur (изначально имеющих плоское строение) искажается и образуется двугранный угол $\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$, не равный 180° (а именно: $128,28^\circ$) (рис. 2). Подобное искажение только одной молекулы Ur уже наблюдалось в случае производных La и Sm [6, 8]. Причиной этого искажения являются пространственные затруднения размещения Ur в окружении центрального атома, которые сказываются тем сильнее, чем меньше размер самого центрального атома. Так, в гексакарбамидных комплексах эрбия, гольмия и лютеция [5, 7] искажается плоское строение уже двух (из шести) координированных молекул карбамида. Действительно, размеры атомов Er, Ho, Lu существенно меньше, чем атомов La, Nd и Sm [26]. В то же время размещение во внутренней сфере, наряду с четырьмя молекулами воды, четырех молекул Ur не ведет к деформации их строения [20].

В структуре **I** имеются протяженные полости диаметром около 5 Å, в которых располагаются двойные колонки из бромид-ионов. Как и для всех ранее изученных карбамидных комплексов, длины связей неодам – кислород карбамида несколько ниже, чем длины связей неодам – кислород воды (усредненные значения для **I**: $\text{Nd}-\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ 2.40 Å и $\text{Nd}-\text{OH}_2$ 2.54 Å); следовательно, молекулы карбамида связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H_2O .

РСА соединения **II** показал, что в его структуре присутствуют комплексные катионы $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AA})_4]^{3+}$. Форма координационного полиэдра тригонально-призма-

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов **I** и **II**.

Параметры	Значения	
	I	II
Эмпирическая формула	$C_{60}H_{28}Br_3N_{12}NdO_8$	$C_{80}H_{30}Br_3N_4NdO_9$
Молекулярная масса	780.37	710.33
Сингония	Триклинная	Моноклиная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a , Å	8.832(3)	10.5345(5)
b , Å	10.5770(16)	15.1027(8)
c , Å	14.792(4)	15.5672(8)
α , град.	96.909(16)	90
β , град.	104.08(2)	99.115(4)
γ , град.	105.935(18)	90
V , Å ³	1262.6(5)	2445.5(2)
T , К	293(2)	293(2)
Z	2	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.053	1.929
Излучение	AgK_{α}	MoK_{α}
$\mu(K_{\alpha})$, мм ⁻¹	3.665	7.063
Область углов θ , град.	1.14–19.97	1.890–30.740
Область индексов h, k, l	$-10 \leq h \leq 10; -12 \leq k \leq 12; 0 \leq l \leq 178$	$-15 \leq h \leq 7; -19 \leq k \leq 21; -22 \leq l \leq 22$
Размеры кристалла, мм	0.30×0.30×0.30	0.30×0.30×0.30
Объем эксперимента	4769	7498
Независимых отражений	3748	4387
Кол-во отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3748	2286
Кол-во отражений в МНК / кол-во уточняемых параметров	4769/271	7498/237
GooF	0.992	0.892
R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$] R_1/wR_2	0.0590/0.0419	0.0309/0.0631
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	1.718/-0.842	0.721/-0.570

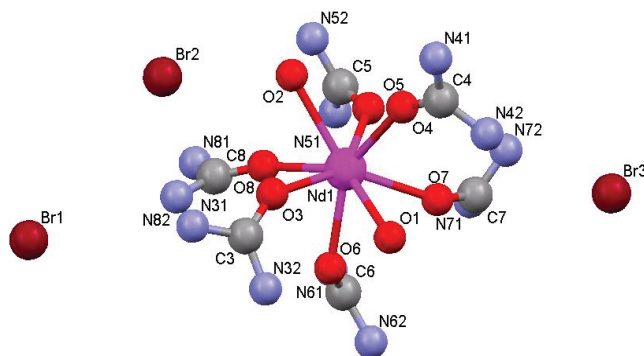


Рис. 1. Строение соединения **I** (атомы Н координированных молекул H_2O не показаны).

титическая с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней; КЧ равно 8 (рис. 2). Ацетамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу

комплекса и удерживаются в структуре водородными связями; в кристаллах **II** присутствует дополнительно внешнесферная молекула воды.

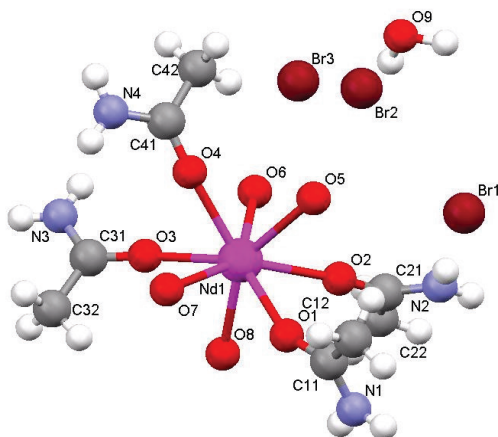


Рис. 2. Строение соединения II (атомы Н координированных молекул H_2O не показаны)

Структурные характеристики комплексного катиона можно использовать для оценки характера химической связи металл–ацетамид [16, 17]. Так, в случае чисто ковалентной связи перекрывание между металлом и sp^2 -гибридизованной орбиталью кислорода будет оптимальным, если угол $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ близок к 120° , и при этом катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (метильная группа ацетамида не рассматривается). В случае чисто ионной связи оптимальное взаимодействие достигается, когда угол $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к $2.5 \text{ \AA}$.

Сравнивая результаты определения углов $\text{Ln}-\text{O}-\text{C}$ в структуре ацетамидных комплексов иодидов лантанидов с этими предельными значениями для $\text{M}-\text{O}-\text{C}$,

авторы [15] делают вывод о преимущественно ионном характере химической связи лантанид – ацетамид в комплексных катионах $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

В полученном нами комплексе II значения углов $\text{Nd}-\text{O}-\text{C}$ равны 155.77° , 168.42° , 157.65° и 159.07° (рис. 2). Очевидно, в соединении II так же, как в комплексах $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [24] и $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [12], реализуется координационная связь с высокой степенью ионности.

Оба соединения – I и II, наряду с ранее изученные карбамидными и ацетамидными комплексами бромидов РЗЭ [20], характеризуются большим числом водородных связей в структуре.

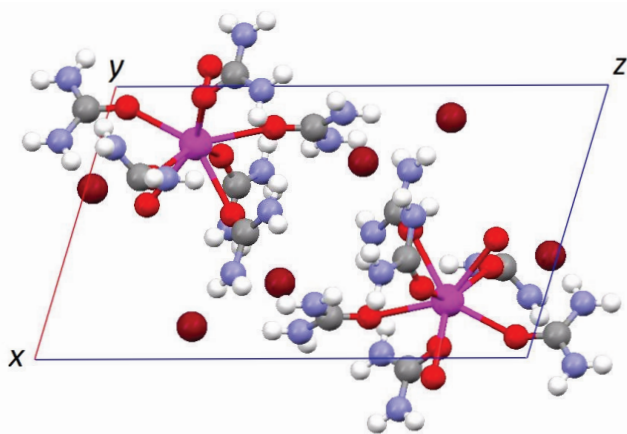


Рис. 3. Элементарная ячейка I, проекция вдоль оси b .

Заключение

Отличия структуры ацетамидных и карбамидных комплексов обусловлены тем, что карбамид, будучи плоской молекулой, при координации образует более компактную структуру. Размещение плоских молекул карбамида вокруг центрального атома не встречает таких пространственных трудностей, как в случае неплюской молекулы ацетамида. Указанное обстоятельство приводит к изменению взаимной ориентации лигандов при переходе от карбамидного к ацетамидному производному.

Комплексные катионы образуют в пространстве слои, в которых плоские аминогруппы лигандов соседних слоев располагаются друг напротив друга со сдвигом (а в случае ацетамидных комплексов – с почти перпендикулярным поворотом). Между слоями комплексных катионов расположены бромид-ионы, образующие колонки. Бромид-анионы находятся во внешней сфере комплексов и участвуют в образовании водородных связей с атомами водорода аминогрупп лигандов и молекул воды.

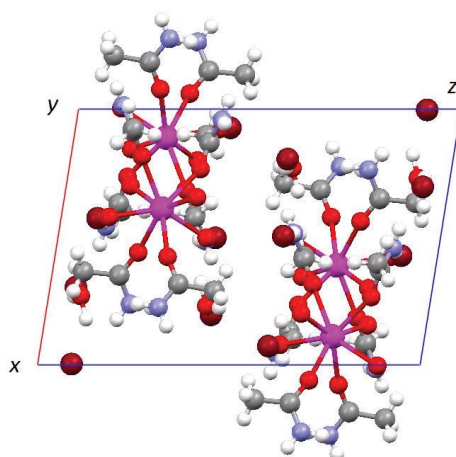


Рис. 4. Элементарная ячейка II, проекция вдоль оси *b*.

Список литературы:

1. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М., Абыкеев К. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 211–213.
2. Рукк Н.С., Кузнецова Г.П., Зайцева М.Г., Оликов И.И., Степин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 1970–1974.
3. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 820–827.
4. Savinkina E.V., Al Ansari Y.F., Zamilatskov I.A., Albov D.V., Tsivadze A.Yu. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m664–m 666.
5. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 8. С. 635–640.
6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 19–23.
7. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 15–19.
8. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 6. С. 460–464.
9. Zhu Z.-Y., Zhang D.-C., Lin Z.-J., Li Pu, Zhong A.-Z., Wang L.-J., Zhang C.-Z., Wei Y., Xu Y.-T., Shen T.-J., Guo A.-L., Li X.-F. // Huaxue Xuebao (Chin.). Acta Chim. Sinica. 1989. V. 47. P. 270–276.
10. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2012. Т. 38. № 4. С. 251–255.
11. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.
12. Ашимкулова Г.А., Ногоев К.Н., Сулайманкулов К.С. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 9. С. 2588–2590.
13. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малинов-

- ская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.
14. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. С. 820–827.
15. Savinkina E. V., Golubev D. V., Grigoriev M. S. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766.
16. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–78.
17. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
18. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Зайцева М.Г. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 83–88.
19. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 64–68.
20. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Рукк Н.С. // Сб. тезисов докл. Всерос. научн. конф. с междунар. участием «Успехи синтеза и комплексообразования». М., Россия, 18–22 апреля 2011. М.: РУДН, 2011. С. 227.
21. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
22. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.
23. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
24. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.
25. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
26. Бандуркин Г.Н., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. 232 с.

References:

1. Aitimbetov K., K. Sulaimankulov, Batiuk A. G.,

- Ismailov M., Abykeev K. // Zhurn. neorg. himii. (Journ. neorg. chemistry). 1977. V. 22. P. 211–213. (in Russ.).
2. Rukk N.S., Kuznecova G.P., Zajceva M.G., Olikov I.I., Stepin B.D. // Zhurn. neorg. himii. (Journ. neorg. chemistry). 1984. V. 29. № 8. P. 1970–1974. (in Russ.)
3. Golubev D.V., Al'bov D. V., Kravchenko V.V., Alikberova L.Yu., and Rukk N.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2010. V. 36. № 11. P. 820–827. (in Russ.)
4. Savinkina E.V., Al Ansari Y.F., Zamilatskov I.A., Albov D.V., Tsivadze A.Yu. // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m664–m666. (in Russ.).
5. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Zaitseva M.G., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., and Rukk N.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2011. V. 37. № 8. P. 635–640. (in Russ.).
6. Alikberova L.Ju., Al'bov D.V., Bushmeleva A.S., Fedorova G.A., Kravchenko V.V., Rukk N.S. // Vestnik MITHT. (Vestnik MITHT). 2012. V. 7. № 1. P. 19–23. (in Russ.)
7. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., and Rukk N.S. // Vestnik MITHT. (Vestnik MITHT). 2012. V.7. № 2. P. 15–19. (in Russ.).
8. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Fedorova G.A., and Rukk N.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2012. V.38. № 6. P. 460–464. (in Russ.)
9. Zhu Z.-Y., Zhang D.-C., Lin Z.-J., Li Pu, Zhong A.-Z., Wang L.-J., Zhang C.-Z., Wei Y., Xu Y.-T., Shen T.-J., Guo A.-L., Li X.-F. // Huaxue Xuebao (Chin.). Acta Chim. Sinica. 1989. V. 47. P. 270–276.
10. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Zaitseva M.G., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., and Rukk N. S. // Journal of Coordination Chemistry. 2012. V.38. № 4. P. 251–255. (in Russ.).
11. Zholalieva Z.M., Sulajmankulov K.S., Noguev K.N. // Zhurn. neorg. himii. (Journ. neorg. chemistry). 1976 V. 21. № 8. P. 2290–2293. (in Russ.).
12. Ashimkulova G.A., Noguev K.N., Sulajmankulov K.S. // Zhurn. neorg. himii. (Journ. neorg. chemistry). 1974. V. 19. № 9. P. 2588–2590. (in Russ.).
13. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Malinovskaya G.O., Golubev D.V., Kravchenko V.V., and Rukk N.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2009. V. 35. № 7. P. 556–560. (in Russ.).
14. Golubev D.V., Al'bov D.V., Kravchenko V.V., Alikberova L.Yu., and Rukk N.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2010. V. 36. P. 820–827. (in Russ.).
15. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // Journal of Coordination Chemistry. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766. (in Russ.).
16. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–78.
17. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
18. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Zaitseva M.G., Fedorova G. A. // Vestnik MITHT. (Vestnik MITHT). 2013. V. 8. № 5. P. 83–88 (in Russ.).
19. Alikberova L.Ju., Al'bov D.V., Bushmeleva A.S., Fedorova G.A., Kravchenko V.V. // Vestnik MITHT. (Vestnik MITHT). 2013. V. 8. № 2. P. 64–68. (in Russ.).
20. Alikberova L.Ju., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Rukk N.S. Tez. dokl. Vseross. nauchn. konf. s mezhdunar. uchastiem, M., Rossija, 18–22 apr. 2011.–M.: RUDN. 2011. P.227. (in Russ.).
21. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
22. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.
23. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
24. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.
25. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
26. Bandurkin G.N., Dzhurinskij B.F., Tananaev I.V. Osobennosti kristallohimii soedinenij redkozemel'nyh jelementov. (Features of the crystal chemistry of compounds of rare-earth elements) M.: Nauka, 1984. 232 p. (in Russ.).