

АЦЕТАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА И БРОМИДА САМАРИЯ

Л.Ю. Аликберова, профессор, Д.В. Альбов**, младший научный сотрудник,
А.С. Бушмелева, студент, Г.А. Федорова*, заведующий лабораторией,
В.В. Кравченко*, старший научный сотрудник

кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

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

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

В статье описан синтез и приведены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и РСА ранее не описанных комплексных соединений самария состава $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ (I) и $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$ (II) (AA – ацетамид). Установлено, что во внутренней сфере комплексов присутствуют 4 молекулы ацетамида и 4 молекулы воды, причем координация AA к центральному атому осуществляется через атомы кислорода. Форма координационных полиэдров атомов Sm – переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, КЧ = 8. Соединения содержат одну внешнесферную молекулу воды, бромид- и хлорид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Ключевые слова: самарий, бромид, хлорид, ацетамид, комплексные соединения, строение.

Введение

Комплексные соединения самария с различными лигандами вызывают большой интерес, поскольку и сам самарий, и его соединения используются в синтезе люминофоров для люминесцентных ламп, телевидения, экранов осциллографических и радиолокационных приборов, мощных постоянных магнитов, а также в ядерной технике для изготовления материалов регулирующих стержней и защитных устройств [1].

Одним из перспективных лигандов для получения комплексных соединений является ацетамид CH_3CONH_2 (AA). Это амбидентатный лиганд, который может присоединяться к атому – комплексообразователю и через атом кислорода карбонильной группы, и через атом азота амидной группы. Кристаллические комплексные соединения ацетамида с солями высокочarged катионов, например, редкоземельных элементов, могут также служить модельными системами супрамолекулярного типа.

Исследования взаимодействия солей лантанидов с ацетамидом начались более 30 лет назад. Было установлено, что при 30 °С в системе $LaCl_3 - AA - H_2O$ кристаллизуется конгруэнтно растворимое соединение состава $LaCl_3 \cdot 5AA \cdot 5H_2O$ [2]. Однако структура этого соединения не изучалась. Позднее препаративным методом получили соединения состава $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]I_3$ (Ln = La, Gd, Er, Nd, Eu, Dy, Ho, Y) [3, 4], $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Br_3$ (Ln = Er, Lu) [5] и $[Y(AA)_5(H_2O)_2]Cl_3$ [6]. Согласно структурным данным, лантаниды координируют ацетамид и воду через атом кислорода, а галогенид-ионы находятся во внешней сфере комплексов.

Цель настоящей работы – синтез и исследование ранее не описанных ацетамидных комплексных соединений хлорида и бромид самария.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили гептагидрат хлорида либо гексагидрат бромид самария ($SmCl_3 \cdot 7H_2O$ и $SmBr_3 \cdot 6H_2O$, соответственно), синтезированные из карбоната самария по реакции с концентрированными бромоводородной и хлороводородной кислотой («чда») по методике, описанной в [7], а также ацетамид (AA) CH_3CONH_2 квалификации «хч». Содержание самария в кристаллогидратах соответствующих галогенидов контролировали трилометрическим методом [8] (найденно 39.4 %, вычислено для $SmCl_3 \cdot 7H_2O$ 39.27%; найденно 30.0 %, вычислено для $SmBr_3 \cdot 6H_2O$ 30.19%).

Содержание азота, углерода и водорода определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения составила 0.2 – 0.3%. Анализ полученных кристаллических соединений на самарий проводили согласно [8].

ИК-спектры синтезированных комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55, BRUKER, Германия.

Синтез ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая $SmCl_3 \cdot 7H_2O$ либо $SmBr_3 \cdot 6H_2O$ и AA в мольных соотношениях 1:4 и 1:6. Для гомогенизации раствора добавляли несколько капель воды. При соотношении 1:4 из растворов после выдерживания в течение 6 – 7 недель выпадали призматические кристаллы; при соотношении 1:6 кристаллизация наблюдалась только через 10 месяцев, однако образовавшиеся соединения имели тот же состав.

Вычислено $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ (I) (%): C, 13.40; H, 4.19; N, 7.82; Sm, 20.99. Найденно (%): C, 13.67; H, 4.19; N, 7.83; Sm, 21.01. ИК спектр (отдельные полосы, cm^{-1}): 1044 (ν_{CN}); 1147 (ρNH_2); 1396 (ν_{CN}); 1467 (δCH_3); 1598

($\delta\text{NH}_2 + \nu\text{CO}$); 1656 ($\nu\text{CO} + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{HOH}$); 2796 (νCH); 3198–3354 ($\nu\text{OH} + \nu\text{NH}$).

Вычислено $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) (%): C, 16.47; H, 5.15; N, 9.60; Sm, 25.79. Найдено (%): C, 16.56; H, 4.98; N, 9.80; Sm, 25.99. ИК спектр (отдельные полосы, см^{-1}): 1044 ($\nu_s\text{CN}$); 1141 (ρNH_2); 1393 (νCN); 1462 (δCH_3); 1595 ($\delta\text{NH}_2 + \nu\text{CO}$); 1651 ($\nu\text{CO} + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{HOH}$); 2785 (νCH); 3192–3357 ($\nu\text{OH} + \nu\text{NH}$).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [9] ($\text{AgK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 13° – 14° (I) и 11° – 12° (II).

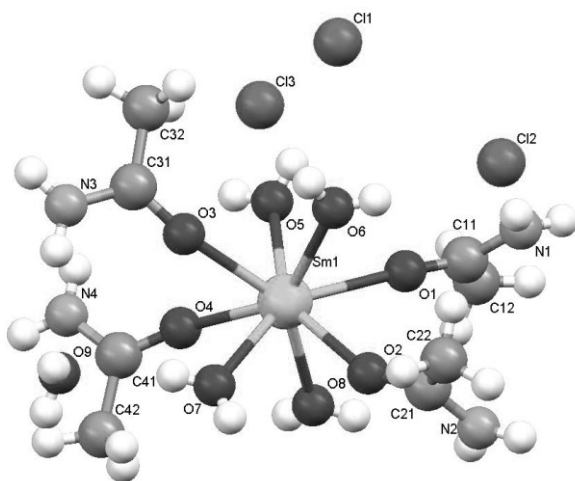


Рис. 1. Строение комплексного соединения $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I).

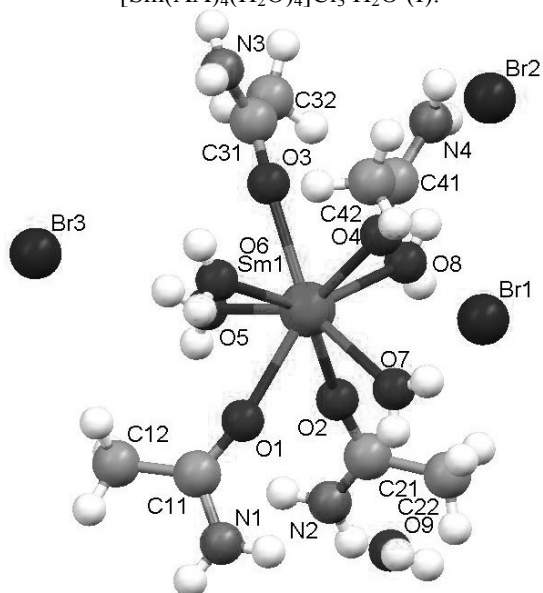


Рис. 3. Строение комплексного соединения $\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II).

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 911714 (I) и

911715 (II), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 1.

Поправку на поглощение вводили методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [10]. Все последующие расчеты осуществляли в рамках комплекса программ SHELX 97 [11]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода были введены в вычисленные позиции и участвовали в уточнении методом наездника.

Рисунки 1–4 выполняли с помощью программы Mercury [12].

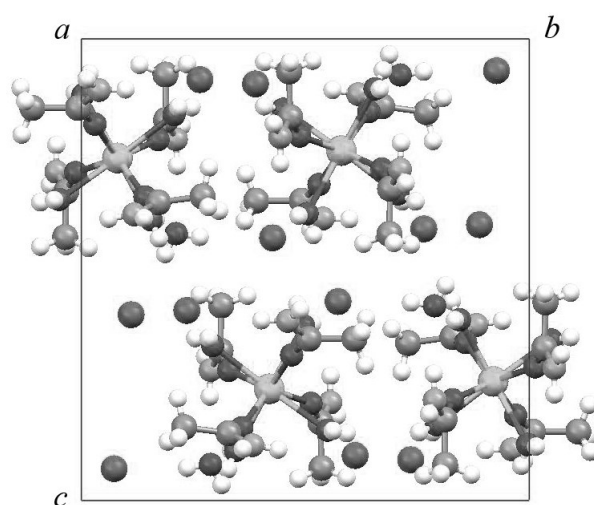


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения I (проекция вдоль оси a).

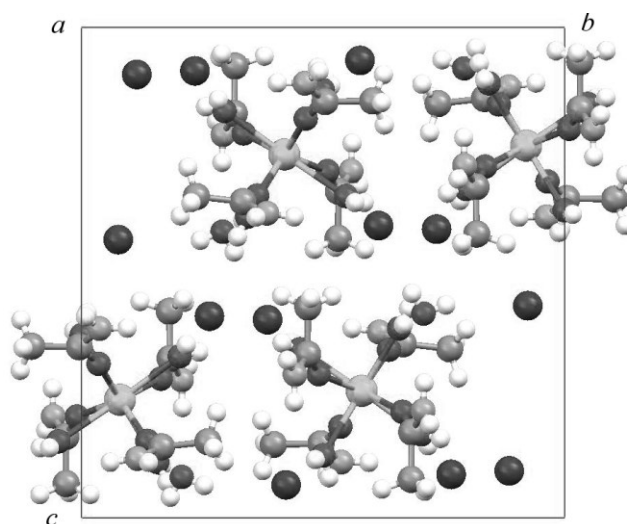


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения II (проекция вдоль оси a).

911715 (II), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 1.

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

	I	II
Эмпирическая формула	$C_8H_{30}Cl_3N_4O_9Sm$	$C_8H_{30}Br_3N_4O_9Sm$
Молекулярная масса	516.14	716.34
Сингония	Монокл.	Монокл.
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	10.279(3)	10.430(6)
b , Å	14.548(6)	15.035(7)
c , Å	15.208(7)	15.432(8)
α , град.	90.00	90.00
β , град.	99.50 (3)	98.93(6)
γ , град.	90.00	90.00
V , Å ³	2243	2391(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.727	1.990
μ , мм ⁻¹	1.603	4.019
Область углов θ , град.	1.54–19.97	1.50–23.97
Область индексов	$-12 \leq h \leq 12$	$-15 \leq h \leq 14$
	$0 \leq k \leq 17$	$0 \leq k \leq 21$
	$0 \leq l \leq 18$	$0 \leq l \leq 22$
Независимых отражений	4249	7595
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3705	4847
Число уточняемых параметров	270	270
Goof	1.727	1.009
R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$] R_1/wR_2	0.0230/0.0490	0.0484/0.0815
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.345/–0.340	0.709/–0.854

Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных данных, синтезированные нами комплексы **I** и **II** в основном сходны с изученными ранее ацетамидными комплексами галогенидов других лантанидов. РСА соединений хлорида и бромида самария с ацетамидом показал, что в кристаллах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы $[Sm(H_2O)_4(AA)_4]^{3+}$; КЧ самария равно 8. Ацетамид координируется через атом кислорода. Галогенид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями, длина которых составляет 2.12 – 3.37 Å. Аналогичным образом за счет водородных связей удерживается во внешней сфере комплексов **I** и **II** одна молекула кристаллизационной воды. Наличие некоординированной молекулы воды отличает соединения **I** и **II** от всех ранее изученных ацетамидных комплексов галогенидов лантанидов [3 – 6].

Известно, что из всех возможных полиэдров для комплекса состава $[MA_4B_4]$, где А и В – монодентатные лиганды, наиболее устойчивы квадратная антипризма и додекаэдр [13]. Чтобы определить форму координационного полиэдра, мы использовали известный критерий [14], основанный на измерении двугранных углов δ между гранями, пересекающимися по ребрам типа b : δ -критерий позволяет установить образование додекаэдра, квадратной антипризмы либо тригональной призмы с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней.

В додекаэдре в вершинах типа A сходятся по 4, а в вершинах типа B – по 5 ребер; ребра b связывают вершины типа B . В идеальном додекаэдре $\delta_1=\delta_2=\delta_3=\delta_4=29.5^\circ$, в антипризме $\delta_1=\delta_2=0$, $\delta_3=\delta_4=52.5^\circ$. Измерения показали, что в структурах изученных нами соединений **I** и **II**

$\delta_1=24.49^\circ$ и 29.19° , $\delta_2=18.81^\circ$ и 23.7° , $\delta_3=43.48^\circ$ и 53.13° , $\delta_4=41.45^\circ$ и 33.74° , соответственно. Таким образом, форма координационного полиэдра для **I** и **II** сложная, переходная между додекаэдром и тетрагональной антипризмой.

В ИК –спектрах ацетамидных комплексов **I** и **II** наблюдается заметное смещение полос поглощения 1606 и 1672 см^{-1} , включающих валентные колебания связей CO и деформационные колебания NH_2 , в сторону меньших частот, до 1598 (1595) и 1656 (1651) см^{-1} , соответственно для **I** и (**II**). Такое смещение полос поглощения может быть обусловлено ослаблением связи CO в результате образования координационной связи амидного лиганда с комплексообразователем через атом кислорода. Отметим, что длины связей самарий – кислород ацетамида несколько ниже, чем длины связей самарий – кислород воды (усредненные значения для **I**: $\text{Sm-OCNH}_2\text{CH}_3$ $2.36\text{ \AA}$ и Sm-OH_2 $2.41\text{ \AA}$; для **II**: $\text{Sm-OCNH}_2\text{CH}_3$ $2.37\text{ \AA}$ и Sm-OH_2 $2.42\text{ \AA}$). Следовательно, молекулы AA связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H_2O , как и в ранее изученных ацетамидных комплексах.

Существуют методы оценки характера химической связи металл–лиганд, основанные на геометрических характеристиках комплексного катиона. Известно [15, 16], что в случае чисто ковалентной связи оптимальное перекрывание между металлом и sp^2 –гибридизованной орбиталью кислорода происходит тогда, когда

угол M-O-C близок к 120° и катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (исключая метильную группу). Для чисто ионной связи оптимальное взаимодействие происходит в том случае, если расположение атома металла совпадает с направлением дипольного момента лиганда, когда угол M-O-C равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к $2.5\text{ \AA}$. Сравнивая результаты определения углов Ln-O-C в структуре ацетамидных комплексов иодидов лантанидов с этими предельными значениями для M-O-C , авторы [17] 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 полученных нами комплексах значения углов Sm-O-C лежат в интервале от 154.36° до 158.01° ; один из углов Sm-O-C для **I** и **II** составляет 167.00 и 170.99° , соответственно. Очевидно, в соединениях **I** и **II** так же, как в $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [17], реализуется преимущественно ионная связь.

По нашему мнению, ацетамидные комплексы хлорида и бромиды самария обладают значительным сходством строения с аналогичным комплексом иодида самария [17], однако отличаются присутствием дополнительной внешнесферной молекулы воды, что может быть обусловлено пространственным фактором (меньший размер хлорид- и бромид-анионов по сравнению с иодид-ионом).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коровин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М., Букин В.И., Корнюшко В.Ф. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: учебник для вузов. В 3-х кн. / Под общ. ред. С.С. Коровина. – М.: МИСиС, 1996. Кн. 1. С. 230–232.
2. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. Системы $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{LaCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.
3. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малиновская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, гадолиния и эрбия с ацетамидом // Координ. химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.
4. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом // Координ. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 831–838.
5. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Рукк Н.С. Комплексные соединения галогенидов некоторых РЗЭ с карбамидом и ацетамидом: синтез и строение // Сб. тезисов докладов Всерос. научн. конф. с междунар. участием «Успехи синтеза и комплексообразования». – Москва, 18–22 апреля 2011. С. 227.
6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О комплексах хлорида иттрия с карбамидом и ацетамидом // 2012. Т. 38. № 4. С. 251–255.
7. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. О продуктах взаимодействия хлорида и бромиды гольмия с карбамидом // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 15–19.
8. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie) XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
9. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.

10. Farrugia L.J. WinGX suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
11. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.
12. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
13. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер с англ. – М.: Мир, 1985. 280 с.
14. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–276.
15. Hay B.P., Hancock R.D. The role of donor group orientation as a factor in metal ion recognition by ligands // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–78.
16. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. A molecular mechanics (MM3(96)) force for metal-amide complexes // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
17. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Ionic acetamide in its complexes with rare-earth iodides // Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766.

ACETAMIDE COMPLEXES OF SAMARIUM CHLORIDE AND BROMIDE

L.Yu. Alikberova[@], D.V. Albov*, A.S. Bushmeleva,
G.A. Fedorova, V.V. Kravchenko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 11957 Russia

**Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

@Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

The synthesis and data of a study on new complexes of samarium chloride and bromide with acetamide, [Sm(AA)₄(H₂O)₄]Cl₃ (I) and [Sm(AA)₄(H₂O)₄]Br₃ (II), by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis are presented. It was found that coordination of four molecules of acetamide and four molecules of water in the internal sphere occurs through the oxygen atoms. The coordination polyhedra are complex, between tetragonal antiprism and dodecahedron. These compounds contain one molecule of water. The chloride and bromide ions are not coordinated and exist in the external sphere.

Key words: complexes, structure, acetamide, samarium, chloride, bromide.