УДК 541.49+[546.659]:14666+547.495.2

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ БРОМИДА САМАРИЯ С КАРБАМИДОМ

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, Н.С. Рукк, доцент

МИТХТ им М.В. Ломоносова

**Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

*Представлены данные по синтезу, ИК- спектроскопическому и рентгеноструктурному исследованию новых комплексных соединений бромида самария с карбамидом состава $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$ **(I)** и $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ **(II)**. Показано, что в кристаллах комплексов **I** и **II** координация лигандов (воды и карбамида) металлом осуществляется через атомы кислорода. Координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы (КЧ = 8). Координация четырех молекул карбамида в комплексах **I** не приводит к изменению их плоского строения, в то время как в комплексах **II** отмечено искажение плоского строения одного карбамидного лиганда. Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. В структуре комплексов обоих типов реализуется большое число водородных связей.*

*The synthesis and data of the study of new complexes of samarium bromides with carbamide, $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$ **(I)** and $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ **(II)**, by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis are presented. For these compounds, coordination with the metal occurs through the oxygen atoms of the water and carbamide molecules. The coordination polyhedra are distorted tetragonal antiprisms. The coordination of four carbamide molecules in **I** does not change their planar structures, but in **II** one carbamide ligand is distorted. The bromide ions are not coordinated and are situated in the external sphere. Many hydrogen bonds are observed in the structures of both complexes.*

Ключевые слова: *комплексные соединения, самарий, бромид, карбамид, строение.*

Key words: *complexes, structure, carbamide, samarium, bromide.*

Соединения редкоземельных элементов с карбамидом $CO(NH_2)_2$ (Ur) вызывают неизменный интерес исследователей. Они перспективны как прекурсоры для получения материалов, востребованных в различных областях новой техники, в атомной энергетике и производстве материалов для медицинской диагностики, в синтезе катализаторов и т.п. Карбамид координируется атомами лантаноидов через атом кислорода карбонильной группы и образует многочисленные водородные связи, что зачастую приводит к формированию в кристаллических комплексах структур клатратно-координационного типа [1]. Хотя исследование взаимодействия галогенидов редкоземельных элементов с карбамидом началось более 30 лет назад, структура выделенных комплексов до сих пор изучена недостаточно, а имеющиеся сведения о составе соединений порой противоречивы [1, 2]. Так, препаративно полученные при комнатной температуре кристаллические комплексные соединения иодидов лантаноидов состава $LnI_3 \cdot 4Ur\ 4H_2O$ (Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Y) характеризуются наличием в их структуре комплексных катионов $[Ln(Ur)_4(H_2O)_4]^{3+}$, причем координация иодид-ионов атомами лантаноида отсутствует [3]. При комнатной температуре синтезировано также безводное соединение $SmI_3 \cdot Ur$, в структуре которого обнаружены катионы окта(карбамид)самария и некоординированные внешнесферные иодид-ионы [4]. Синтезированы и изучены комплексные соединения бромидов эрбия и лютеция с карбамидом, имеющие большее разнообразие составов, а именно $[Ln(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$ и $[Ln(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ (Ln = La, Er и Lu [5, 6]), и $[Y(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$[1]. Установлено, что в этих соединениях координация лигандов осуществляется через атомы кислорода молекул воды и карбамида. Координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы (КЧ = 8). Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Сведения о синтезе и свойствах комплексных соединений бромида самария с карбамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и установление строения карбамидных производных бромида самария.

Экспериментальная часть

В работе использовали карбамид («осч. 3–3», ТУ 6-09-2117-87) и гексагидрат бромида самария состава $SmBr_3 \cdot 6H_2O$, синтезированный из карбоната самария («х.ч.», МРТУ 6-09-4863-67) по реакции с бромоводородной кислотой («ч.д.а.», ГОСТ 2062-77), взятой в 20–30%-ном избытке. Полученный раствор бромида самария выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над оксидом фосфора(V) до постоянной массы: найдено самария в кристаллогидрате 30.0%, вычислено для $SmBr_3 \cdot 6H_2O$ – 30.17%.

Комплексные соединения самария синтезировали смешением бромида и $CO(NH_2)_2$ в

[1] *Результаты исследований будут опубликованы в статье Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений галогенидов иттрия, лантана и эрбия с карбамидом в журнале Координационная химия, 2012, № 5.*

молярных отношениях 1 : 4 и 1 : 6 (без добавления воды). Взаимодействие солей самария с карбамидом ведет к растворению реагента в выделяющейся в результате реакции кристаллизационной воде. При этом образуется прозрачный раствор, из которого после выдерживания в течение 30-40 суток выпадают желтые призматические кристаллы. Полученные кристаллы довольно гигроскопичны; однако длительное выдерживание их в эксикаторе над P_4O_{10}, очевидно, приводит к частичному выветриванию.

Содержания самария в полученных комплексах определяли методом трилонометрического титрования [6]; C, H, N – на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения 0.2–0.3% для C, H, N. Результаты анализа полученных комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$ (**I**) и $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ (**II**).

Соединение	Содержание (найдено/вычислено), %				Молярное отношение
	C	H	N	Sm	$SmBr_3$: Ur
I	7.38 /7.21	3.12 /3.27	16.0 /16.25	21.4 /22.06	1 : 3.96
II	9.26/9.18	3.44/3.56	20.7/20.75	19.1 /18.47	1 : 6.03

Отклонение содержания анализируемых элементов от теоретического значения связано с гигроскопичностью препаратов и их постепенным обезвоживанием при хранении над осушителем (см. выше).

Результаты ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов (ИК-Фурье спектрометр EQUINOX 55, BRUKER, Германия) суммированы в табл. 2. Наблюдаемую в спектрах полосу поглощения при 1584 см$^{-1}$, очевидно, следует интерпретировать как смещенную от 1625 см$^{-1}$, включающую валентные колебания связей CO и деформационные – NH_2. Такое смещение полосы поглощения может быть вызвано ослаблением связи CO в результате координирования карбамида атомом самария. В то же время наблюдается смещение максимумов полос поглощения валентных колебаний CN (1064 см$^{-1}$) в более низкую область (1021–1022 см$^{-1}$), что подтверждает наличие связей карбамида с комплексообразователем через атом кислорода.

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

Карбамид	**I**	**II**	Отнесение полос
559	524	524	
573	574	576	
789	771	775	δ(NCN)
1064	1022	1021	ν_s(CN)
1153	1145	1153	$\rho(NH_2)$
1625	1584	1584	$\delta(NH_2) + \nu$(CO)
1680	1644	1649	ν(CO) + $\delta(NH_2)$ + δ(HOH)
3259 3345 3440	3384 3443	3437	ν(OH) + ν(NH)

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 (AgK_α-излучение, графитовый монохроматор, ω/θ-сканирование) [7]. Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 12°–13°. Поправка на поглощение сделана методом Ψ-сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [8]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX 97 [9]. 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 и 2 получены с помощью программы Mercury [10].

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 852913 (**I**) и 852914 (**II**), http://www.ccdc.cam.ac.uk; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk.

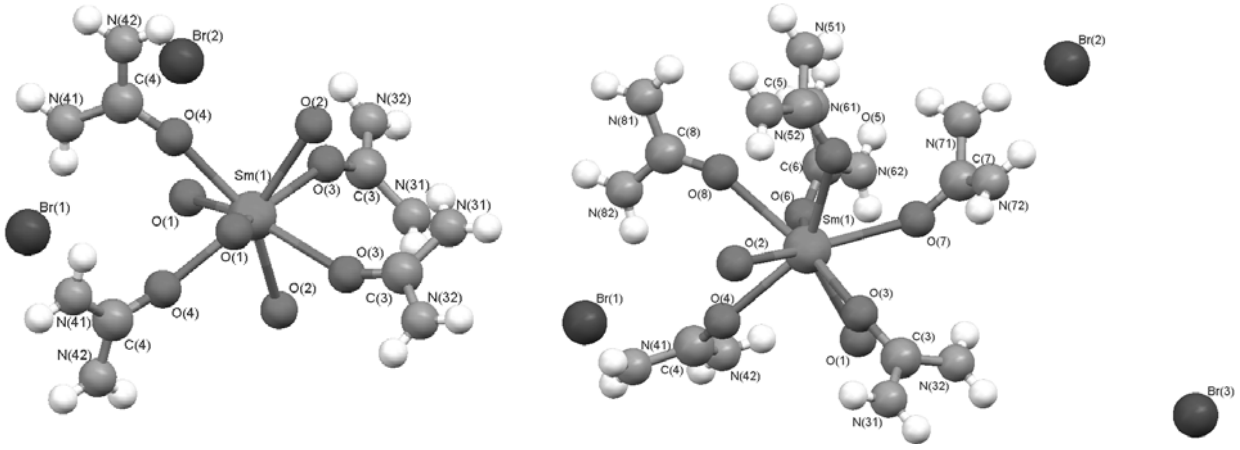
Кристаллографические характеристики представлены в табл. 3

В кристаллических структурах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]^{3+}$ и $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]^{3+}$, соответственно. Координационный полиэдр в обоих случаях – искаженная тетрагональная антипризма, КЧ самария равно 8. Карбамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями. В случае соединения **I** координация не приводит к изменению плоского строения четырех молекул карбамида (рис. 1), в случае **II** – одна из координированных молекул карбамида искажается и приобретает двугранный угол N–C(O)–N, не равный 180° (а именно: 138.52°) (рис. 2). Подобное искажение только одной молекулы лиганда карбамида уже

наблюдалось в случае $[La(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ [6]. Причинами искажения формы лиганда являются пространственные затруднения размещения шести карбамидных лигандов в окружении центрального атома, которые сказываются тем сильнее, чем меньше размер самого центрального атома. Так, в шестикарбамидных комплексах эрбия и лютеция [5] искажается плоское строение уже двух (из шести) координированных молекул карбамида. Действительно, размеры атомов Er и Lu существенно меньше, чем атомов La и Sm [11].

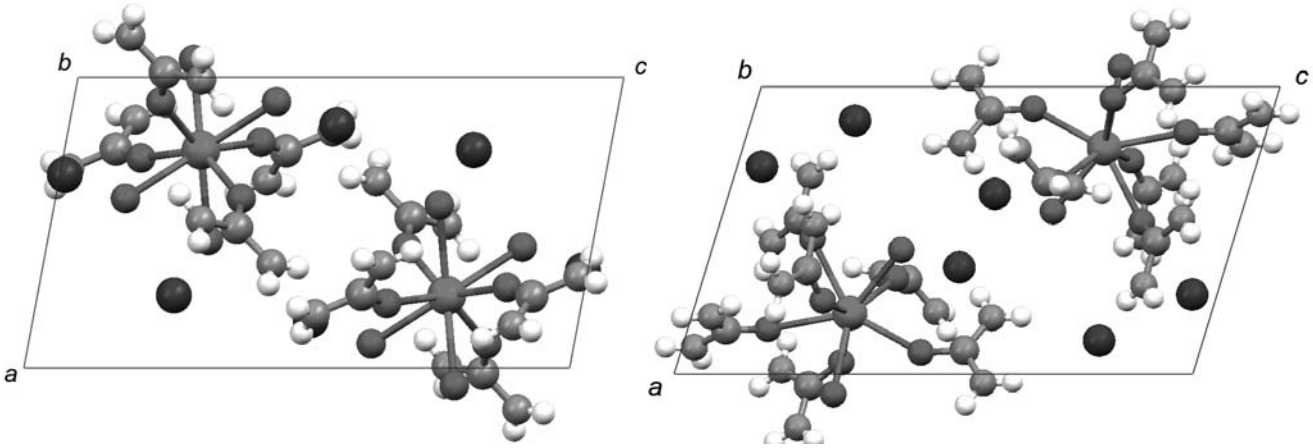
Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений **I** и **II**.

	I	**II**
Эмпирическая формула	$C_4H_{24}Br_3N_8O_8Sm$	$C_6H_{28}Br_3N_{12}O_8Sm$
Молекулярная масса	702.49	786.48
Сингония	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\,2/n$	$P\,\bar{1}$
a, Å	7.536(6)	8.825(2)
b, Å	10.217(7)	10.531(8)
c, Å	13.939(9)	14.741(9)
α, град.	90.00	96.86(5)
β, град.	100.59(8)	104.16(4)
γ, град.	90.00	105.89(5)
V, Å^3	1055.0(13)	1251.9(13)
T, K	293(2)	293(2)
Z	2	2
$\rho_{выч.}$, г/см^3	2.221	2.086
Излучение	AgK_α	AgK_α
$\mu(K_\alpha)$, мм$^{-1}$	4.567	3.847
Область углов θ, град.	1.57–19.98	1.15–19.97
Интервал индексов	$-9 \le h \le 8$ $0 \le k \le 12$ $0 \le l \le 16$	$-10 \le h \le 10$ $-12 \le k \le 12$ $0 \le l \le 17$
Размеры кристалла, мм	0.3 x 0.3 x 0.3	0.2 x 0.2 x 0.2
Всего отражений	2007	4742
Независимых отражений	1636	3751
Число уточняемых параметров	110	271
GOOF	1.027	1.018
R-фактор $R_1/wR_2[I \ge 2\sigma(I)]$	0.0366 / 0.0815	0.0415 / 0.0927
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å^3	0.838 / –0.901	1.933 / –0.779



а б

Рис. 1. Строение комплексных соединений **I** (а) и **II** (б). Атомы водорода координированных молекул воды не показаны. Значения двугранных углов (φ, град) в структуре **II**: N(31)–C(3)–O(3)–N(32) = 177.78; N(52)–C(5)–O(5)–N(51) = 179.80; N(81)–C(8)–O(8)–N(82) = 175.76; N(62)–N(61)–C(6)–O(6) = 179.37; N(42)–C(4)–O(4)–N(41) = 178.67; N(72)–C(7)–O(7)–N(71) = 138.52.



а б

Рис. 2. Элементарные ячейки соединений **I** (а) и **II** (б) (проекция вдоль оси b).

В структуре четырехкарбамидного комплекса имеются протяженные полости диаметром 3.3 – 3.6 Å, в которых располагаются колонки из бромид-ионов. То же характерно и для комплексного соединения бромида самария, содержащего шесть молекул карбамида, однако полости, содержащие бромид-ионы, более широкие (около 5 Å) и включают двойные колонки бромид-ионов. Как и для всех ранее изученных карбамидных комплексов, длины связей самарий – кислород карбамида несколько ниже, чем длины связей самарий – кислород воды (усредненные значения для **I**: Sm–$OC(NH_2)_2$ 2.33 Å и Sm–OH_2 2.46 Å; для **II** : Sm–$OC(NH_2)_2$ 2.37 Å и Sm–OH_2 2.52 Å). Следовательно, молекулы карбамида связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H_2O.

В структуре всех изученных комплексов реализуется большое число водородных связей между соседними комплексными катионами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М., Абыкеев К. Системы бромид эрбия – карбамид – вода и хлорид эрбия – ацетилкарбамид – вода при 30°С // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 211–213.
2. Рукк Н.С., Аликберова Л.Ю., Кузнецова Г.П., Зайцева М.Г., Оликов И.И., Степин Б.Д. Карбамидные производные иодидов тяжелых лантаноидов // 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. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом // 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. Octaurea-samarium(III) triiodide // 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. Синтез и строение комплексных соединений бромидов эрбия и лютеция с карбамидом // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 8. С. 635–640.
6. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie). XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
7. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius, 1989.
8. Farrugia L.J. Win GX suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
9. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
10. 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.
11. Бандуркин Г.Н., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1984. 232 с.