

УДК 541.49+[546. 654]:143:13++[546. 657]:13+[546. 665]:13+[546. 666]:13 +547.23

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНИДОВ С АЦЕТАМИДОМ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Л.Ю. Аликберова^{1,@}, доцент, Д.В. Альбов², научный сотрудник, П.С. Кибальников¹, студент, М.И. Вергелес¹, студент, Г.А. Федорова¹, заведующий лабораторией, Е.В. Волчкова¹, доцент

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

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

Представлены данные по синтезу и исследованию (ИКС, РСА, ДТГ) строения ранее не описанных комплексных соединений хлорида и бромида лантана, хлоридов неодима, гольмия и эрбия с ацетамидом (AA) состава $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ ($Ln = La, Nd, Ho, Er$) и $[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$. Методом ИК-спектроскопии показано, что в кристаллах комплексов координация лигандов (вода или ацетамид) металлом осуществляется через атомы кислорода (КЧ 8). Для всех комплексов форма координационного полиэдра промежуточная между додекаэдром и тригонально-призматической с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней. Галогенид-ионы не участвуют в образовании внутренней координационной сферы комплексов; в кристаллах присутствует дополнительно внешнесферная молекула воды. Рассмотрены особенности структуры кристаллических ацетамидных производных галогенидов редкоземельных элементов и характер их термического разложения.

Ключевые слова: лантан, неодим, гольмий, эрбий, хлорид, бромид, ацетамид, комплексы, структура.

ACETAMIDE COMPLEXES FOR CHLORIDES AND BROMIDES OF SOME LANTHANIDES: SYNTHESIS AND PROPERTIES

L.Yu. Alikberova^{1,@}, D.V. Albov², P.S. Kibalnikov¹, M.I. Vergeles¹, G.A. Fedorova¹, E.V. Volchkova¹

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

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

The aim of the this work is the synthesis and study (IR, single crystal XRD, DTG) of complex compounds of chlorides and bromides of lanthanum, neodymium, holmium, and erbium with acetamide $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ ($Ln = La, Nd, Ho, Er$) and $[La(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$. Ligands (Ln) coordination occurs through the oxygen atoms, and the coordination polyhedra of the Ln atoms are distorted tetragonal antiprisms or two-capped trigonal prisms ($CN = 8$). All the studied complexes are characterized by a developed system of hydrogen bonds with the bromide or chloride ions (and outer-sphere water molecules) in the cavities of the structure formed by the complex cations. The features of the complexes thermal decomposition are discussed.

Keywords: lanthanum, neodymium, holmium, erbium, chloride, bromide, acetamide, complexes, structure.

Кислородсодержащие амидные соединения известны своей способностью образовывать многочисленные водородные связи, объединяющие их молекулы в супрамолекулярные ансамбли, структуры туннельного или клатратного типа. В ряде случаев такие особенности свойственны и комплексам амидных соединений с различными солями. Поэтому объекты такого рода привлекают внимание многих исследователей. В частности, активно изучаются комплексные производные одного из простейших амидов – ацетамида CH_3CONH_2 (AA), который в большинстве случаев координируется атомами *s*-, *p*- или *d*-элементов через атом кислорода [1], хотя существуют примеры координации через атом азота амидной группы [2].

Взаимодействие солей РЗЭ с AA пока изучено недостаточно. Так, имеются сведения о соединениях $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{LaCl}_3 \cdot 5\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{YCl}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [5], но их структуры не изучены. Выделены комплексные соединения иодидов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ (Ln=La, Gd, Er [6], Nd, Eu, Dy, Ho, Y [7] и Ce, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, Lu [8]). По данным РСА, структура этих соединений однотипна и включает комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (КЧ 8, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма), и внешнесферные иодид-ионы. Анализ стереохимических характеристик катионов позволил авторам [8] сделать вывод о высокой степени ионности связи металл–лиганд (AA). При этом они воспользовались критериями, предложенными в [9, 10].

Установлено, что бромиды эрбия и лютетия дают с ацетамидом комплексы состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ [11], по составу и строению аналогичные производным иодидов РЗЭ, а у ацетамидных комплексных соединений бромидов неодима, бромидов и хлоридов самария в кристаллической структуре появляется дополнительная внешнесферная молекула воды: $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12, 13]. Форма координационных полиэдров переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, КЧ 8. Нами также синтезирован и изучен комплекс хлорида иттрия состава $[\text{Y}(\text{AA})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ [14]; установлено, что хлорид-ионы не входят в состав внутренней сферы комплекса, а координация ацетамида в комплексном катионе осуществляется через атомы кислорода; координационный полиэдр представляют собой искаженную пентагональную бипирамиду (КЧ 7). Сведения о комплексных соединениях других хлоридов и бромидов РЗЭ с ацетамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и исследование строения ацетамидных комплексов хлорида и бромидов лантана, хлоридов неодима, гольмия и эрбия.

Экспериментальная часть

Для получения комплексных соединений хлорида и бромидов лантана, хлоридов неодима, гольмия и

эрбия использовали ацетамид CH_3CONH_2 квалификации «хч» и препараты $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Ho, Er), синтезированные из соответствующих оксидов или карбонатов лантанидов (ТУ 6-09-4770-79) по реакции с бромоводородной кислотой («чда»), либо с хлороводородной кислотой «хч», взятыми в 35–40%-ном избытке. Полученные растворы галогенидов 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.

Синтез ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая гептагидраты галогенидов лантанидов и ацетамид в мольных соотношениях 1:4 и 1:6. Для гомогенизации раствора добавляли несколько капель воды. Из полученных прозрачных растворов через 2–3 недели выпадают кристаллы, форма которых отвечает комбинации призмы и пинакоида: бесцветные (La), сиреневого (Nd), розового (Er) или светло-желтого (Ho) цвета. Кристаллы гигроскопичны и расплываются во влажном воздухе. Однако длительное выдерживание их в эксикаторе над оксидом фосфора(V) приводит к выветриванию и в дальнейшем – к потере части воды.

Содержание металла в кристаллогидратах соответствующих галогенидов контролировали трилонометрическим методом [15]; содержание азота, углерода и водорода определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения составляла 0.2–0.3% для C, H, N. Состав соединений, полученных при обоих соотношениях исходных реагентов, оказался одинаковым, молярное отношение $\text{LnX}_3 : \text{AA}$ (X – Cl, Br) равно 1 : 4.

Полученные соединения отвечают формулам, приведенным в табл. 1, а именно: $[\text{La}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ho}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Er}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{La}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V).

Отклонения в содержании Ln, N, C, H, возможно, обусловлены высокой гигроскопичностью веществ.

ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55, «Bruker» (Германия).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [16], AgK_α ($\lambda=0.56087 \text{ \AA}$) или MoK_α -излучение ($\lambda=0.71072 \text{ \AA}$), графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование. Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов $\theta = 11^\circ\text{--}12^\circ$. Поправка на поглощение сделана методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов.

Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [17]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [18]. Кристаллическую

Таблица 1. Результаты химического анализа $[\text{La}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Nd}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ho}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Er}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{La}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V)

Соединение	Эмпирическая формула	Молярная масса	$w_i(\text{рассчитано})\% / w_i(\text{найдено})\%$			
			C	H	N	Ln
I	$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{LaN}_4\text{O}_9$	571.62	<u>16.80</u>	<u>5.25</u>	<u>9.80</u>	<u>24.31</u>
			18.0	4.70	10.2	24.3
II	$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{NdO}_9$	576.95	<u>16.65</u>	<u>5.20</u>	<u>9.71</u>	<u>25.01</u>
			17.1	5.18	10.0	24.2
III	$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{HoN}_4\text{O}_9$	597.64	<u>16.07</u>	<u>5.02</u>	<u>9.38</u>	<u>27.67</u>
			16.3	4.98	9.62	27.2
IV	$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{ErN}_4\text{O}_9$	599.97	<u>16.01</u>	<u>5.00</u>	<u>9.34</u>	<u>27.89</u>
			15.7	4.80	9.76	28.1
V	$\text{C}_8\text{H}_{30}\text{Br}_3\text{LaN}_4\text{O}_9$	705.00	<u>13.62</u>	<u>4.26</u>	<u>7.95</u>	<u>19.71</u>
			14.4	3.48	8.30	19.5

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 расчёт невозможен. Все последующие расчеты выполняли в рамках программы SHELXTL PLUS 5.0 [19]. Визуализацию структур соединений выполняли с помощью программы Mercury [20]. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 2.

Кривые ДТГ снимали на дериватографе Q-D1500 в интервале температур 20–500°C при скорости нагревания около 5°C/мин. Разложение соединений начинается при температуре 62–85°C, и проходит в несколько трудноразделимых этапов. В конечном итоге это приводит к образованию аморфных смесей оксидов и оксогалогенидов соответствующих лантанидов.

Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных данных, впервые синтезированные нами комплексы I–V в основном сходны с изученными ранее ацетамидными комплексами галогенидов других лантанидов аналогичного состава.

ИК-спектры исследуемых комплексов I–V оказались в основном однотипными (табл. 3).

Характер ИК-спектров позволяет сделать предварительные выводы о типе координации лиганда. Так, смещение полос поглощения при 1606 и 1672 cm^{-1} , включающих валентные колебания связей CO и деформационные колебания NH_2 , в сторону более низких частот (соответственно, 1597–1600 и 1652–1661 cm^{-1}), можно объяснить ослаблением связи CO в результате образования связи лиганда с металлом через атом кислорода [1, 6].

Отсюда следует вывод о координации ацетамида атомами РЗЭ через атом кислорода карбонильной группы.

РСА кристаллов показал, что в структуре I–V присутствуют комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AA})_4]^{3+}$, КЧ

равно 8 (рис. 1 и 2). Ацетамид координируется через атом кислорода, галогенид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями; в кристаллах присутствует дополнительно внешнесферная молекула воды.

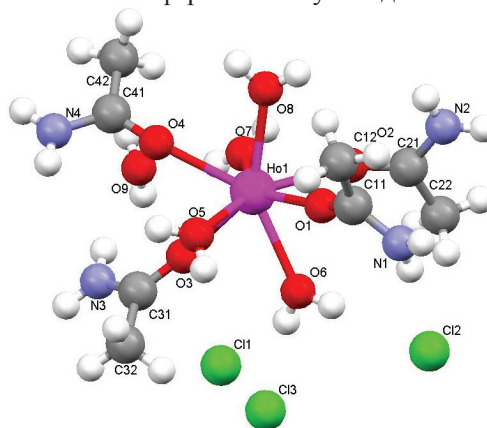


Рис. 1. Структура $[\text{Ho}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

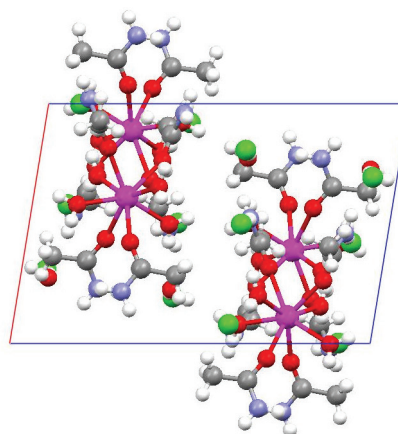


Рис. 2. Элементарная ячейка $[\text{Ho}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Известно [21], что из всех возможных полиэдров для комплекса состава $[\text{M}(\text{монодентатный лиганд A})_4(\text{монодентатный лиганд B})_4]$ наиболее устойчивы квадратная антипризма, двухшапочная тригональная призма и додекаэдр. Чтобы определить форму координационного полиэдра, можно использовать известный критерий

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгендифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Эмпирич. формула	$C_8H_{30}Cl_3LaN_4O_9'$	$C_8H_{30}Cl_3NdO_9'$	$C_8H_{30}Cl_3HoN_4O_9$	$C_8H_{30}Cl_3ErN_4O_9$	$C_8H_{30}Br_3LaN_4O_9'$
Мол. масса	571.62	576.95	597.64	599.97	705.00
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Простр. группа	$P 2_{1/n}$	$P 2_{1/n}$	$P 2_{1/n}$	$P 2_{1/n}$	$P 2_{1/n}$
$a, \text{Å}$	10.398(3)	10.3241(18)	10.2136(3)	10.2052(5)	10.582(2)
$b, \text{Å}$	14.597(5)	14.5674(17)	14.5671(4)	14.5671(5)	15.086(4)
$c, \text{Å}$	15.328(5)	15.2525(19)	15.1730(6)	15.1460(8)	15.595(4)
α , град.	90	90	90	90	90
β , град.	99.86(3)	99.636(12)	99.242(3)	99.171(4)	99.31(3)
γ , град.	90	90	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	2292.0(12)	2261.5(6)	2228.17(13)	2222.82(18)	2456.7(11)
T, K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.657	1.695	1.782	1.793	1.906
Излучение	AgK $_{\alpha}$	AgK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$	MoK $_{\alpha}$	AgK $_{\alpha}$
$\mu(K_{\alpha})$, мм ⁻¹	1.187	1.424	3.952	4.178	3.554
Область углов θ , град.	1.531–21.968	1.536–20.969	3.901–30.709	3.903–30.673	1.492–19.976
Область индексов h, k, l	$-13 \leq h \leq 13;$ $-17 \leq k \leq 19;$ $-18 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 12;$ $0 \leq k \leq 18;$ $0 \leq l \leq 19$	$-12 \leq h \leq 14;$ $-13 \leq k \leq 20;$ $-21 \leq l \leq 21$	$-14 \leq h \leq 5;$ $-20 \leq k \leq 20;$ $-8 \leq l \leq 21$	$-12 \leq h \leq 12;$ $-18 \leq k \leq 18;$ $0 \leq l \leq 18$
Размеры кристалла, мм	0.30×0.30×0.30	0.30×0.30×0.30	0.25×0.22×0.20	0.21×0.19×0.17	0.30×0.30×0.30
Объем эксперимента	5692	4908	6794	6634	4649
Независимых отражений	4807	4137	4234	3812	3807
Кол-во отражений $c I \geq 2\sigma(I)$	4807	4137	4234	3812	3807
Кол-во отражений в МНК/кол-во уточняемых параметров	5692/271	4908/271	6794/271	6634/271	4649/261
GooF	1.075	1.068	0.817	0.800	1.024
R-фактор [$I \geq 2\sigma(I)$], R_1/wR_2	0.0452/0.0362	0.0428/0.0325	0.0715/0.0413	0.0898/0.0488	0.0464/0.0339
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	1.305/–1.163	1.149/–1.205	3.796/–2.926	3.676/–3.319	1.172/–0.699

Таблица 3. Частоты (см⁻¹) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах ацетамида АА и комплексных соединений I–V

АА	I	II	III	IV	V	Отнесение основных полос поглощения
1048	1048	1048	1048	1048	1048	$\nu_s(\text{CN})$
1150	1148	1150	1138	1142	1138	$\rho(\text{NH}_2)$
1396	1399	1401	1401	1397	1401	$\nu(\text{CN})$
1450	1471	1469	1468	1466	1468	$\delta(\text{CH}_3)$
1606	1600	1605	1600	1597	1600	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1672	1659	1661	1657	1652	1657	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
2820	2786	2798		2787		$\nu(\text{CH})$
	2851	2923	2778	2853	2778	
	2920			2924		
3202	3211	3209	3193	3212	3193	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$
3374	3351	3351	3355	3366	3355	

[22], основанный на измерении двугранных углов 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*. Соответствующие углы

между гранями в идеальных полиэдрах должны иметь значения, приведенные в табл. 4.

Результаты измерения двугранных углов для изученных нами комплексов I–V, приведенные в табл. 5, указывают на сложную форму координационных полиэдров, промежуточную между додекаэдром и двухшапочной тригональной призмой.

Структурные характеристики комплексного ка-

Таблица 4. Значения углов δ (град.) идеальных полиэдров

Вид полиэдра	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
Идеальный додекаэдр	29.5	29.5	29.5	29.5
Тригональная призма	0	21.7	48.2	48.2
Антипризма	0	0	52.5	52.5

Таблица 5. Значения углов δ (град.) исследуемых соединений

Соединение	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4
[La(AA) ₄ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ ·H ₂ O (I)	18.75	23.39	42.17	44.16
[Nd(AA) ₄ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ ·H ₂ O (II)	18.27	21.93	43.10	44.16
[Ho(AA) ₄ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ ·H ₂ O (III)	17.95	24.56	35.41	38.45
[Er(AA) ₄ (H ₂ O) ₄]Cl ₃ ·H ₂ O (IV)	22.13	25.98	34.84	35.77
[La(AA) ₄ (H ₂ O) ₄]Br ₃ ·H ₂ O (V)	22.69	27.05	39.00	41.50

Таблица 6. Значения некоторых длин связей *d*, Å для комплексов I–V

Связь	Значение, Å				
	I	II	III	IV	V
Ln(1) – O(1)	2.53(8)	2.46(2)	2.31(8)	2.30(3)	2.518(4)
Ln(1) – O(2)	2.50(4)	2.46(3)	2.32(2)	2.31(6)	2.504(4)
Ln(1) – O(3)	2.51(8)	2.49(2)	2.34(1)	2.33(3)	2.519(4)
Ln(1) – O(4)	2.51(4)	2.43(3)	2.32(2)	2.31(8)	2.507(3)
Ln(1) – O(5)	2.44(1)	2.40(2)	2.36(9)	2.35(5)	2.440(3)
Ln(1) – O(6)	2.46(1)	2.40(2)	2.35(8)	2.35(1)	2.447(3)
Ln(1) – O(7)	2.44(3)	2.38(2)	2.37(1)	2.35(9)	2.455(4)
Ln(1) – O(8)	2.43(4)	2.37(2)	2.35(6)	2.34(5)	2.437(4)
N(5) – C(51)	1.29(9)	1.33(9)	1.30(2)	1.28(6)	1.309(7)
C(51) – C(52)	1.48(1)	1.35(8)	1.49(4)	1.54(4)	1.466(8)
N(6) – C(61)	1.30(4)	1.32(2)	1.30(6)	1.32(4)	1.308(6)
C(61) – C(62)	1.48(3)	1.38(5)	1.50(2)	1.50(1)	1.463(8)
N(7) – C(71)	1.29(8)	1.25(5)	1.31(1)	1.30(9)	1.292(6)
C(71) – C(72)	1.49(1)	1.480	1.47(2)	1.47(1)	1.483(7)
N(8) – C(81)	1.30(6)	1.28(2)	1.31(5)	1.32(3)	1.292(7)
C(81) – C(82)	1.48(7)	1.50(9)	1.49(1)	1.46(8)	1.503(8)

тиона можно использовать для оценки характера химической связи металл–ацетамид [9, 10]. Так, в случае чисто ковалентной связи перекрывание электронных облаков между металлом и *sp*²-гибридизованной орбиталью кислорода будет оптимальным, если угол M–O–C близок к 120°, и при этом катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (метильная группа ацетамида не рассматривается). Если связь чисто ионная, то

оптимальное взаимодействие отвечает расположению атома металла на векторе дипольного момента лиганда, а именно, когда угол M–O–C равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к 2.50 Å. Сравнивая результаты определения углов Ln–O–C в структуре ацетамидных комплексов иодидов лантанидов с этими предельными значениями для M–O–C, авторы [8] указывают на преимущественно ионный

Таблица 7. Отдельные валентные углы ω (град.) в структуре комплексов I–V

Угол	Значение (град.)				
	I	II	III	IV	V
Ln(1) – O(5) – C(51)	154.5(3)	156.3(4)	169.5(4)	168.9(1)	156.0(9)
Ln(1) – O(6) – C(61)	155.1(7)	150.4(8)	156.1(1)	156.2(1)	158.0(9)
Ln(1) – O(7) – C(71)	155.5(3)	174.7(1)	155.5(1)	155.2(7)	156.3(6)
Ln(1) – O(8) – C(81)	173.3(2)	154.7(9)	154.6(7)	153.9(8)	170.1(8)

характер химической связи лантанид – ацетамид в комплексных катионах $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

Анализируя данные по длине связей Ln – O (табл. 6) и значениям углов Ln–O–C (табл. 7) для изученных нами комплексов I–V, мы сделали вывод, что эти объекты исследования тоже могут быть рассмотрены с помощью перечисленных выше критериев.

Установлено, что для комплексов I–V углы Ln–O–C принимают значения от 154° до 173° (табл. 7). Очевидно, в синтезированных нами соединениях, так же как в комплексе $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ [7, 8], связь металл–лиганд обладает существенной степенью ионности.

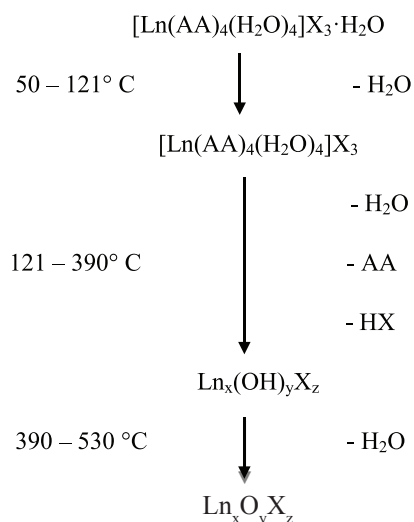
Таким образом, ацетамидные комплексы хлоридов и бромидов лантана, неодима, гольмия и эрбия имеют большое сходство с аналогичными комплексами иодидов этих элементов, но отличаются наличием дополнительной внешнесферной молекулы воды. Не исключено, что это обусловлено стерическим фактором (меньшими размерами хлорид- и бромид-ионов, по сравнению с иодид-ионом).

Соединения I–V характеризуются большим числом водородных связей в структуре, длина которых составляет 2.10–2.66 Å.

Термическое разложение соединений начинается при температуре $62\text{--}85^\circ\text{C}$ и проходит в несколько трудноразделимых этапов. По результатам исследования разложения соединений при нагревании нами сделан вывод о постепенном отщеплении воды (сначала внешнесферной, а затем части внутрисферной) с одновременным отщеплением и последующим разложением AA. Этот процесс, очевидно, сопровождается высокотемпературным гидролизом, приводящим к отщеплению хлороводорода (или бромоводорода) и образованию основной соли. Последующее нагревание ведет к отщеплению конституционной воды и переходу

Список литературы:

1. Clement O., Rapko B.M., Nay B.P. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 203–243. doi:10.1016/S0010-8545(98)00066-6.
2. Erxleben A., Mutikainen I., Lippert B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. V. 24. P. 3667–3675. doi: 10.1039/DT9940003667.
3. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. // Журн. неорг. химии. 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.



гидроксопроизводных в оксопроизводные. В конечном итоге при $500\text{--}520^\circ\text{C}$ образуются смеси оксидов и оксохлоридов (оксобромидов) соответствующих лантанидов, имеющие аморфную структуру.

Таким образом, мы можем предложить общую схему разложения исследованных ацетамидных комплексов хлоридов и бромидов РЗЭ.

Термогравиметрические данные подтверждают наличие внешнесферной воды, слабо связанной в кристаллической структуре комплексных соединений.

Выводы

Синтезированы и изучены пять ранее не описанных комплексных соединений РЗЭ, установлен их состав и строение. Обнаружено присутствие в кристаллах дополнительной внешнесферной молекулы воды. Обсуждены особенности структуры кристаллических ацетамидных производных галогенидов редкоземельных элементов и характер их термического разложения.

References:

1. Clement O., Rapko B.M., Nay B.P. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 170. P. 203–243. doi:10.1016/S0010-8545(98)00066-6.
2. Erxleben A., Mutikainen I., Lippert B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. V. 24. P. 3667–3675. doi: 10.1039/DT9940003667.
3. Zholaliev Z.M., Sulajmankulov K.S., Noguev K.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1976

4. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 3153–3155.
5. Ашимкулова Г.А., Ногоев К.Н., Сулайманкулов К.С. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 9. С. 2588–2590.
6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малиновская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. // Коорд. хим. 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.
7. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. С. 820–827.
8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766.
9. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–68.
10. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
11. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Зайцева М.Г. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 83–88.
12. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Вергелес М.И., Федорова Г.А., Кравченко В.В. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 5. С. 5–12.
13. Аликберова Л.Ю., Д.В. Альбов, А.С. Бушмелева, Г.А. Федорова, В.В. Кравченко // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 64–68.
14. 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.
15. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
16. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Vertion 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.
17. Farrugia L.J // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
18. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997; Acta Crystallogr. Sect. A 64 (2008) 112.
19. SHELXL-2013, Acta Crystallogr. Sect. C 71 (2015) 3.
20. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Macrae C.F., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
21. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер с англ. М.: Мир, 1985. 280 с.
22. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–271.
- V. 21. № 8. P. 2290–2293.
4. Ajtimbetov K., Sulajmankulov K., Batyuk A.G., Ismailov M. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. V. 19. № 9. P. 2588–2590.
5. Ashimkulova G.A., Nogoev K.N., Sulajmankulov K.S. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1974. V. 19. № 9. P. 2588–2590.
6. Alikberova L.Yu., Al'bov D.V., Malinovskaya G.O., Golubev D.V., Kravchenko V.V., Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2009. V. 35. № 7. P. 556–560.
7. Golubev D.V., Al'bov D.V., Kravchenko V.V., Alikberova L.Yu., Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2010. V. 36. P. 820–827.
8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. // J. Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. 3758–3766.
9. Hay B.P., Hancock R.D. // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–68.
10. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
11. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Fedorova G.A., Zajceva M.G. // Vestnik MITKHT. 2013. V. 8. № 5. P. 83–88.
12. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Vergeles M.I., Fedorova G.A., Kravchenko V.V. // Fine Chem. Tech. 2015. V. 10. № 5. P. 5–12.
13. Alikberova L.YU., D.V. Al'bov, A.S. Bushmeleva, G.A. Fedorova, V.V. Kravchenko // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 2. P. 64–68.
14. Alikberova L.YU., Al'bov D.V., Kibal'nikov P.S., Zajceva M.G., Kravchenko V.V., Fedorova G.A., Rukk N.S. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2012. V.38. № 4. P. 251–255.
15. Patrovsky V. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
16. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Vertion 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.
17. Farrugia L.J // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
18. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997; Acta Crystallogr. Sect. A 64 (2008) 112.
19. SHELXL-2013, Acta Crystallogr. Sect. C 71 (2015) 3.
20. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Macrae C.F., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
21. Kipert D. Neorganicheskaya stereokhimiya (Inorganic stereochemistry) (trans. by Eng.). М.: Mir, 1985. 280 p.
22. Poraj-Koshchic M.A., Aslanov L.A. // Journal of structural chemistry. 1972. V. 13. № 2. P. 266–271.