

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ БИУРЕТА С БРОМИДОМ ЛАНТАНА И ИОДИДОМ ГАДОЛИНИЯ

Л.Ю. Аликберова^{1,@}, доцент, Т.А. Антоненко², аспирант,
Д.В. Альбов², 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

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

В статье представлены результаты по синтезу и исследованию методом РСА ранее не описанных комплексных соединений биурета $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU) состава $[\text{La}(\text{BU})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**). Показано, что в кристаллах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{BU})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) и некоординированные галогенид-ионы. Молекулы биурета координируются бидентатно через атомы кислорода, при этом они переходят из исходной транс- в цис-конфигурацию; форма координационного полиэдра атомов Ln – искаженная квадратная антипризма. В кристаллах присутствуют также одна или две внешнесферные молекулы воды, а в **II** – дополнительно внешнесферная молекула BU, которые объединены с координированными молекулами BU и галогенид-ионами водородными связями.

Ключевые слова: комплексные соединения, биурет, лантан, гадолиний, бромид, иодид, строение, водородная связь.

BIURET COMPLEXES OF LANTHANUM BROMIDE AND GADOLINIUM IODIDE

L.Yu. Alikberova^{1,@}, T.A. Antonenko², D.V. Albov²

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

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

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

We present the synthesis of new biuret complexes $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU), $\text{PrBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) and $\text{HoBr}_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**II**), and the results of X-ray diffraction analysis. In the crystals of **I** and **II** we find complex cations $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) and uncoordinated halogenide ions existing in the external sphere. Biuret molecules serve as bidentate ligands (through the oxygen atoms) and are transformed from the original trans- to cis-configuration. The coordination polyhedron is a distorted square antiprism. These compounds have one or two non-coordinated molecules of water and one non-coordinated BU molecule (**II**) existing in the external sphere, which are joined with the halogenide ions by hydrogen bonds.

Keywords: complexes, structure, biuret, lanthanum, gadolinium, bromide, iodide, hydrogen bond.

В молекуле амида аллофановой кислоты биурета $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$ (BU), помимо двух амидных и имидной, присутствуют две карбонильные группы, и поэтому он может координироваться атомами комплексообразователя как моно- и/или полидентатный лиганд. Если при образовании комплекса он переходит из транс- в цис-форму, то исходная плоская молекула BU в той или иной степени искажается.

В настоящее время BU и ряд его производных используют в качестве исходных реагентов в синтезе ряда мономеров для производства термостойких полимерных материалов, прекурсоров для синтеза физиологически активных веществ; в смеси с мочевиной биурет применяется как вспенивающий агент в производстве губчатой резины, которая при добавлении солей РЗЭ приобретает триболоминес-

центные свойства, и в других областях [1]. В связи с тем, что в большинстве случаев биурет и его производные используют в неводных средах, большое значение приобретают синтез и изучение строения комплексов РЗЭ с ВU, не содержащих координированных молекул воды.

Хотя исследование взаимодействия ВU с солями РЗЭ началось более 50 лет назад, вначале синтезировали только смешаннолигандные комплексы, например, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{BU} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{BU} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$) [2]. Предполагалось, что в этих соединениях ВU координируется бидентатно через атомы кислорода, однако присутствие молекул воды делает интерпретацию ИК-спектроскопических данных неоднозначной.

В ходе изучения фазовых равновесий в системах $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{BU} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PrBr}_3 \cdot \text{BU} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ErI}_3 \cdot \text{BU} \cdot \text{H}_2\text{O}$ было установлено образование кристаллических комплексных соединений состава $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{BU}$, $\text{SmBr}_3 \cdot 3\text{BU}$ [3] и $\text{ErI}_3 \cdot 4\text{BU}$ [4]. Структура полученных соединений не изучалась. На основании данных ИК-спектроскопии для производного иодида эрбия высказано предположение [4], что биурет координируется через атом кислорода и проявляет себя как монодентатный лиганд; координационная формула соединения $[\text{Er}(\text{BU})_4]\text{I}_3$. Однако образование комплексного соединения, в котором атом лантанида имеет КЧ 4, представляется маловероятным.

В дальнейшем методом РСА удалось доказать, что ВU в комплексах с РЗЭ ведет себя как бидентатный лиганд. Так, в кристаллах комплексов с нитратом и перхлоратом самария $[\text{Sm}(\text{BU})_4](\text{NO}_3)_3$ [5] и $[\text{Sm}(\text{BU})_4](\text{ClO}_4)_3$ [6] обнаружены комплексные катионы $[\text{Sm}(\text{BU})_4]^{3+}$ (КЧ 8, координационный полиэдр – квадратная антипризма), а также некоординированные нитрат- и перхлорат-ионы. Аналогичное строение имеет и комплексное соединение $[\text{Sc}(\text{BU})_4](\text{NO}_3)_3$ [7].

Значительно больше имеется сведений о строении смешаннолигандных комплексов, содержащих, наряду с ВU, молекулы воды. В структуре таких производных с хлоридами РЗЭ присутствуют комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$) и некоординированные хлорид-ионы [8–10]. Молекулы ВU координируются бидентатно через атомы кислорода, переходя из исходной *транс*- в *цис*-конфигурацию. Молекулы воды также координированы через атом кислорода (форма полиэдра атомов Ln – двухшапочная тригональная призма).

Атомы кислорода обеих молекул ВU и атомы кислорода первой и второй молекул воды образуют тригональную призму, атомы кислорода третьей и четвертой молекул воды образуют две шапки координационного полиэдра. Координированные молекулы биурета объединены с хлорид-ионами и молекулами воды соседних комплексных катионов водородными

связями. Степень искажения молекул ВU при превращения *транс*-ВU в *цис*-ВU в комплексах данного типа монотонно меняется по ряду лантанидов.

Аналогичное строение обнаружено и у комплексов ВU с бромидами РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{BU})_4]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ и Ho) [11]: в их кристаллах присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BU})_2]^{3+}$ и некоординированные бромид-ионы.

В ряду смешаннолигандных комплексов рассматриваемого типа исследователи обнаружили и производные более сложного строения. В частности, в кристаллах $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружены комплексные катионы $[\text{Sc}(\text{BU})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ 7, координационный полиэдр – искаженная пентагональная бипирамида), некоординированные хлорид-ионы и внешнесферная молекула воды [7]. Наличие последней, возможно, является причиной снижения симметрии комплексного катиона. В то же время кристаллический комплекс хлорида лантана с биуретом содержит однозарядные комплексные катионы $[\text{La}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2]^+$ (КЧ 9, координационный полиэдр неправильной формы); а во внешней сфере, помимо хлорид-иона, присутствуют две молекулы воды и катион оксония [12]. В этом случае вхождение относительно некрупных хлорид-ионов во внутреннюю сферу комплекса повлекло за собой рост координационного числа лантана по сравнению с другими РЗЭ.

Цель настоящей работы – синтез и установление строения тетрабиуретовых комплексов галогенидов РЗЭ, а именно бромиды лантана и иодида гадолиния.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили биурет квалификации «ч.» (ТУ 6–09–1121–76), предварительно очищенный перекристаллизацией из этанола, и кристаллогидраты бромиды лантана и иодида гадолиния, полученные взаимодействием соответствующих карбонатов квалификации «х.ч.» (ТУ 6–09–4770–79) с бромоводородной кислотой («ч.д.а.», ГОСТ 2062–77) или иодоводородной кислотой («ч.д.а.», ГОСТ 4200–77), взятых в 10%-ном избытке для предотвращения возможного гидролиза галогенидов при выпаривании. Иодоводородную кислоту предварительно подвергли очистке от примеси иода путем перегонки с красным фосфором в инертной (CO_2) атмосфере [13].

Растворы бромиды лантана и иодида гадолиния выпаривали при умеренном нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом натрия до постоянной массы.

Синтез комплексных соединений вели при комнатной температуре, смешивая навески $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{GdI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и биурета в мольном отношении 1:4.

Для гомогенизации к каждой реакционной смеси добавляли по несколько капель этанола до образования прозрачных растворов. После длительного выдерживания на воздухе из растворов выпадали призматические кристаллы комплексов, бесцветные (LaBr₃) и светло-желтого (GdI₃) цвета. Оба комплекса оказались чрезвычайно гигроскопичны, поэтому они были выделены в очень малом количестве и химический анализ не проводился.

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре 293(2) К на дифрактометре CAD-4 (AgKα-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервалах углов θ 12–14° (I) и 12–13° (II). Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики соединений I

и II приведены в табл. 1. Поправка на поглощение введена методом ψ-сканирования отдельных рефлексов.

Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [14, 15], все последующие расчеты – в рамках комплекса программ SHELX-97 [16]. Кристаллическую структуру полученных соединений определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода вводили в вычисленные позиции и уточняли в изотропном приближении методом «наездника». Основные межатомные расстояния и валентные углы в их структуре сведены в табл. 2. Строение комплексов I и II показано на рис. 1 и 2, полученных с использованием программы MERCURY CSD 1.5 [17].

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали рентгendifракционного эксперимента и уточнения структуры [La(BU)₄]Br₃·H₂O (I) и [Gd(BU)₄]I₃·BU·2H₂O (II)

Параметр	Значение	
	I	II
Эмпирическая формула	C ₈ H ₂₂ Br ₃ LaN ₁₂ O ₉	C ₁₀ H ₂₉ GdI ₃ N ₁₅ O ₁₂
Молекулярная масса	806.97	1060.20
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Простр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> - <i>T</i>
<i>a</i> , Å	12.412(18)	10.374(4)
<i>b</i> , Å	14.603(13)	12.879(5)
<i>c</i> , Å	14.082(18)	13.854(5)
<i>α</i> , град.	90.00	71.46(3)
<i>β</i> , град.	108.11(6)	76.06(2)
<i>γ</i> , град.	90.00	66.87(2)
<i>V</i> , Å ³	2426(5)	1599.6(10)
<i>T</i> , К	293(2)	293(2)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.215	2.262
Излучение	AgKα	AgKα
$\mu(K\alpha)$, мм ⁻¹	3.614	2.685
Область углов θ , град.	1.36 – 19.48	1.2–20
Интервал индексов	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Размеры кристалла, мм	0.3×0.3×0.3	0.3×0.3×0.3
Всего отражений	4273	4578
Независимых отражений	2788	3651
Число уточняемых параметров	298	370
GOOF	0.965	1.035
R-фактор	0.0592 / 0.1403	0.0576 / 0.1477
R1/wR2		
[I ≥ 2σ(I)]		
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, е/Å ³	2.733 / -1.372	2.127 / -2.623

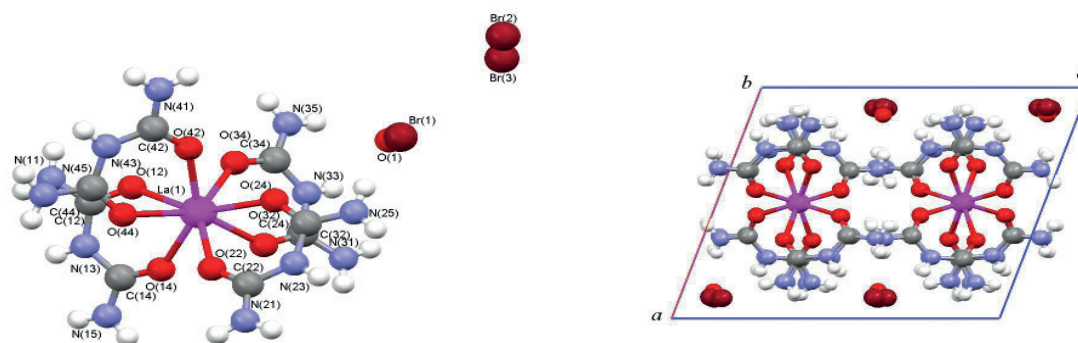


Рис. 1. Структура (а) и элементарная ячейка (б) комплекса $[La(BU)_4]Br_3 \cdot H_2O$ (I). Атомы водорода молекул воды не показаны.

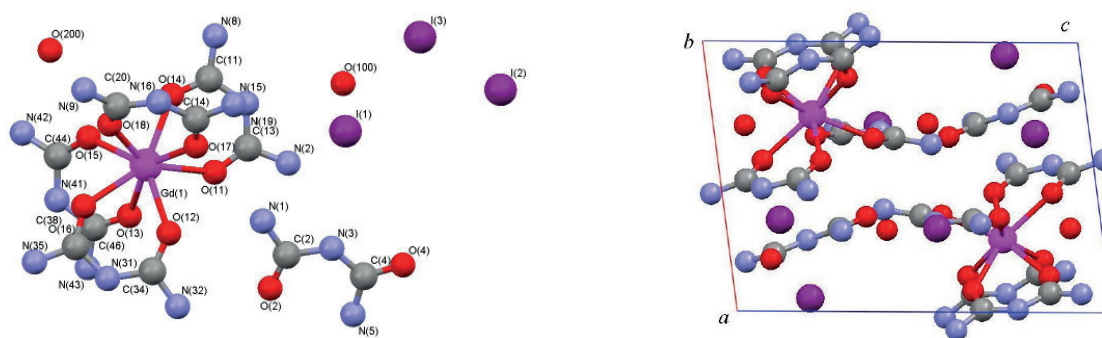


Рис. 2. Структура (а) и элементарная ячейка (б) комплекса $[Gd(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$ (II). Атомы водорода молекул BU и воды не показаны.

Результаты и их обсуждение

РСА комплекса **I** показал присутствие в кристаллах комплексного катиона состава $[La(BU)_4]^{3+}$ (КЧ = 8) и некоординированных бромид-ионов, а также одной внешнесферной молекулы воды (рис. 1, а). Строение соединения отвечает формуле $[La(BU)_4]Br_3 \cdot H_2O$.

Молекулы BU координированы лантаном бидентатно через атомы кислорода; в координационном полиэдре можно выделить два плоских четырехугольника $O(22)O(24)O(42)O(44)$ и $O(12)O(14)O(32)O(34)$, составляющие верхнее и нижнее основания слабо искаженной квадратной антипризмы. Молекулы BU при координации атомом лантана претерпевают переход из *транс*- в *цис*-конфигурацию, однако плоского строения не достигают: угол между плоскостями $O(1)C(2)N(3)$ и $O(2)C(4)N(3)$ составляет 11.61° . Такое искажение структуры менее существенно, чем при образовании биуретового производного хлорида лантана, у которого аналогичный угол составляет 27.03° [10].

Молекулы лигандов соседних комплексных катионов объединяются в агрегаты посредством водородных связей длиной 2.23 \AA , при этом образуются замкнутые восьмичленные циклы, включающие связи $NCO \dots H-NCO \dots$, сопряженные с хелатными шестичленными циклами, включающими атомы лантана

и атомы лиганда ($La-O-CNC-O-La$) (рис. 1, б).

Бромид-ионы и внешнесферные молекулы воды образуют колонки, расположенные в полостях ажурной сетки, образованной взаимно связанными комплексными катионами. Эти внешнесферные частицы удерживаются в структуре за счет многочисленных и достаточно прочных водородных связей, длина которых от 2.33 до 2.74 \AA .

РСА комплекса **II** показал присутствие в кристаллах комплексного катиона состава $[Gd(BU)_4]^{3+}$ (КЧ = 8), некоординированных иодид-ионов, а также двух внешнесферных молекул воды и некоординированной молекулы биурета в *транс*-конфигурации. Строение соединения отвечает формуле $[Gd(BU)_4]I_3 \cdot BU \cdot 2H_2O$ (рис. 2). Форма координационного полиэдра для **II** – искаженная квадратная антипризма. Молекулы BU при координации атомом гадолиния переходят в *цис*-конфигурацию, при этом они не становятся плоскими: угол между плоскостями $O(1)C(2)N(3)$ и $O(2)C(4)N(3)$ равен 9.17° . В случае биуретового производного хлорида гадолиния аналогичное искажение структуры при образовании гораздо более значительно: 22.27° [9]. Вероятно, это связано с увеличением объема элементарной ячейки за счет иодид-ионов, внешнесферных молекул биурета и воды.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния и валентные углы в структуре I и II

Связь	d, Å	Связь	d, Å
I			
La(1)–O(12)	2.385(7)	C(12)–O(12)	1.232(12)
La(1)–O(14)	2.329(7)	C(14)–O(14)	1.236(11)
La(1)–O(32)	2.349(8)	C(22)–O(22)	1.245(11)
La(1)–O(34)	2.345(7)	C(24)–O(24)	1.214(12)
La(1)–O(22)	2.359(6)	C(32)–O(32)	1.228(12)
La(1)–O(24)	2.378(8)	C(34)–O(34)	1.242(12)
La(1)–O(42)	2.324(7)	C(42)–O(42)	1.275(12)
La(1)–O(44)	2.378(7)	C(44)–O(44)	1.217(11)
II			
Gd(1)–O(11)	2.368(7)	O(12)–C(34)	1.259(12)
Gd(1)–O(12)	2.349(7)	O(13)–C(46)	1.240(14)
Gd(1)–O(13)	2.386(8)	O(14)–C(11)	1.240(12)
Gd(1)–O(14)	2.332(7)	O(15)–C(44)	1.247(13)
Gd(1)–O(15)	2.337(8)	O(16)–C(38)	1.244(12)
Gd(1)–O(16)	2.405(7)	O(17)–C(14)	1.224(14)
Gd(1)–O(17)	2.389(9)	O(18)–C(20)	1.236(15)
Gd(1)–O(18)	2.329(8)	C(2)–O(2)	1.211(13)
O(11)–C(13)	1.249(12)	C(4)–O(4)	1.243(13)
I			
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
C(12)O(12)La(1)	133.3(6)	C(32)O(32)La(1)	136.7(6)
C(14)O(14)La(1)	137.9(6)	C(34)O(34)La(1)	136.2(6)
C(22)O(22)La(1)	137.9(6)	C(42)O(42)La(1)	137.2(6)
C(24)O(24)La(1)	134.9(7)	C(44)O(44)La(1)	133.4(6)
II			
C(11)O(14)Gd(1)	133.1(7)	C(34)O(12)Gd(1)	132.3(7)
C(13)O(11)Gd(1)	132.5(7)	C(38)O(16)Gd(1)	133.9(6)
C(14)O(17)Gd(1)	135.1(8)	C(44)O(15)Gd(1)	132.8(7)
C(20)O(18)Gd(1)	139.9(7)	C(46)O(13)Gd(1)	131.9(7)

В структуре II внешнесферные молекулы биурета расположены между комплексными катионами и объединены с ними, а также с некоординированными молекулами воды и иодид-ионами водородными связями, длина которых составляет 2.04–2.89 Å. В конечном итоге структура упрочняется за счет образования восьмичленных циклов такого же типа, как в соединении I, а также шестичленных хелатных циклов, включающих атомы комплексообразователя и бидентатного лиганда BU.

Средние значения длин связей лантанид – кислород биурета в случае соединения I и II состав-

ляют 2.356 и 2.362 Å, соответственно (табл. 2); очевидно, четыре молекулы лиганда связаны с комплексообразователем слабее, чем две молекулы BU в случае $[\text{Ln}(\text{BU})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ [8–10].

Можно предположить, что вхождение во внутреннюю сферу четырех молекул воды способствует более прочному присоединению BU к атому РЗЭ. Однако в случае тетрабиуретовых комплексов I и II наблюдается дополнительное вхождение в кристаллическую решетку внешнесферных молекул воды (а для II – дополнительно биурета), что можно объяснить влиянием стерических факторов.

Список литературы:

1. US Pat. 7,772,315. August 10, 2010. C09 K 11/00.
2. Seminara A., Musumeci A., Condorelli G. // Ann. Chim. (Rome) 1969. V. 59. № 11. P. 9784–9785.

3. Юнусова З.Ю., Давранов М.Д., Балбаев М.К., Сулайманкулов К.С. // Изв. АН Киргиз. ССР. 1985. № 1. С. 39–41.

4. Рукк Н.С., Зайцева М.Г., Аликберова Л.Ю., Степин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2610–2612.

5. Haddad S.F. // *Acta Crystallogr. C*. 1987. V. 43. P. 1882–1885.
6. Haddad S.F. // *Acta Crystallogr. C*. 1988. V. 44. P. 815–818.
7. Harrison, W.T.A. // *Acta Cryst.* 2008. C64. m205–208.
8. Harrison W.T.A. // *Acta Cryst.* 2008. E64. m619.
9. Harrison W.T.A. // *Acta Cryst.* 2008. E64. m620.
10. Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. // *Кoord. химия*. 2013. Т. 39. №3. С. 187–192.
11. Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Федорова Г.А., Зайцева М.Г., Волчкова Е.В. // *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. № 4. С. 57–63.
12. Harrison W.T.A. // *Acta Cryst.* 2008. E64. m681.
13. Губер Ф., Шмайсер М., Шенк П.В., Фехер Ф. *Руководство по неорганическому синтезу*. В 6-ти т. Т. 2. Пер. с нем. / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 337.
14. Enraf Nonius CAD Software. Version 5.0. Delft (The Netherlands): Enraf Nonius, 1989.
15. Farrugia L.J. // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 837–838.
16. Sheldrick G. M. *SHELXS 97 and SHELXL 97*. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
17. MERCURY CSD 1.5. Cambridge Crystallographic Data Centre; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.