

УДК 548.736:547.496.3:546.15:546.664:668

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ  
ТИОКАРБАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИОДИДОВ  
НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ****Т.А. Антоненко<sup>1</sup>, Л.Ю. Аликберова<sup>1</sup>, Д.В. Альбов<sup>2</sup>, Н.С. Рукк<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова  
E-mail: alikberovalyu@mail.ru<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Статья поступила 18 января 2012 г.

Представлены данные по синтезу, ИК спектроскопическому исследованию и РСА тиокарбамидных соединений состава  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , где Ln = Dy (**I**) и Yb (**II**). Обсуждены особенности строения соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]\text{I}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  для Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb. Обнаружено, что соединения тиокарбамида с иодидами Pr, Nd, Eu, Gd и Dy образуют первый изоструктурный ряд, характеризующийся непрерывной сетчатой структурой, а с иодидами Ho, Er и Yb — второй изоструктурный ряд со структурой слоистого типа.

**Ключевые слова:** иодиды лантаноидов, тиокарбамид, аквакомплексы, структура, синтез.

**ВВЕДЕНИЕ**

Публикации по синтезу и строению тиокарбамидных соединений солей лантаноидов включают классические исследования производных ацетатов и пропионатов лантаноидов [1–6]. Взаимодействие других солей лантаноидов с тиокарбамидом приводит к образованию новых кристаллических соединений сравнительно редко. Так, при изучении фазовых равновесий в системах  $\text{LnI}_3\text{—CS}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$  (Ln — La, Gd, Er, Tb, Nd) при 0 °С было установлено образование соединений состава  $\text{LnI}_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , растворимых инконгруэнтно и кристаллизующихся в очень узком интервале концентраций реагентов [7–9]. Структура этих соединений не изучалась. В дальнейшем мы получили при комнатной температуре соединения тиокарбамида с наонагидратами иодидов Nd, Gd [10], Eu, Ho, Er [11], Pr [12]. Методом РСА было установлено присутствие в их структуре наонаквационов лантаноидов (форма полиэдра — одношапочная тетрагональная антипризма), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодид-ионов. Структуры соединений тиокарбамида с наонагидратом иодида гольмия и наонагидратом иодида эрбия разупорядочены из-за вращения молекул тиокарбамида вокруг связи С—S. Мы предположили наличие двух изоструктурных типов тиокарбамидных соединений в ряду иодидов лантаноидов; в связи с этим возникает вопрос о граничных элементах этих двух изоструктурных рядов.

Цель настоящей работы — синтез тиокарбамидных производных иодидов диспрозия и иттербия при комнатной температуре и изучение их строения методами ИК спектроскопии и РСА; сравнение особенностей строения с полученными ранее соединениями.

Частоты максимумов основных полос поглощения в ИК спектрах тиокарбамида и комплексных соединений **I** и **II**, см<sup>-1</sup>

Тиокарбамид	<b>I</b>	<b>II</b>	Отнесение полос	Тиокарбамид	<b>I</b>	<b>II</b>	Отнесение полос
632	719	725	$\nu(\text{CS})$	1473	1465	1465	$\nu(\text{CN})$
730				1618	1611	1612	$\delta(\text{NH}_2)$
1084	1027	1036	$\nu(\text{CN})$	3175	3181	3142	$\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$
	1086	1081		3277	3378	3362	
1414	1377	1377	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{HOH})$	3380			
	1443	1426					

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений проводили таким же образом, как было описано в наших работах [10—12], смешивая синтезированные кристаллогидраты иодидов диспрозия и иттербия состава  $\text{LnI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и кристаллический тиокарбамид  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  при мольном отношении 1:1,7—1:1,8. Затем добавляли несколько капель воды до образования прозрачных растворов. После выдерживания при комнатной температуре в течение 20—30 сут из растворов выделялись призматические кристаллы светло-желтого цвета  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_9]_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)$  (**I**) и  $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_9]_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)$  (**II**). Полученные кристаллы гигроскопичны и разлагаются под действием воды с выделением исходного тиокарбамида.

ИК спектры поглощения соединений **I** и **II** снимали на ИК спектрометре ФТ-02 Инфралюм в интервале 600—4000 см<sup>-1</sup> (суспензии в вазелиновом масле). Частоты основных полос поглощения представлены в табл. 1.

Полученные соединения исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получены при комнатной температуре (293 К) на дифрактометре САD-4 ( $\text{AgK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определены и уточнены по 25 рефлексам в интервале углов  $\theta = 12$ — $13^\circ$ .

Основные параметры эксперимента и кристаллографические характеристики соединений **I** и **II** приведены в табл. 2.

Поправка на поглощение сделана методом  $\psi$ -сканирования отдельных рефлексов. Первичная обработка массива экспериментальных данных проведена по комплексу программ WinGX [13, 14]. Все последующие расчеты выполнены в рамках комплекса программ SHELX-97 [15].

Кристаллическая структура полученных соединений определена прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода введены в вычисленные позиции и уточнены в изотропном приближении методом наездника. Рисунки 1 и 2 были получены с помощью программы Mercury [16].

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 858057 (**I**) и 858058 (**II**), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры соединений **I** и **II**, как и для ранее изученных нами соединений [11—13], однотипны. В ИК спектрах полученных соединений происходит смещение полос поглощения валентных колебаний C—S из области 730 см<sup>-1</sup> в область более низких частот (719 и 725 см<sup>-1</sup> для **I** и **II** соответственно), что указывает на участие молекул тиокарбамида в образовании водородных связей. Наблюдается расщепление полос поглощения при 1084 см<sup>-1</sup>, отвечающих валентным колебаниям C—N, а также полосы поглощения при 1414 см<sup>-1</sup>, включающей валентные колебания C—N и деформационные колебания воды Н—О—Н, на дублеты, что указывает на

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений I и II

Параметр	I	II
Эмпирическая формула	$C_2H_{26}DyI_3N_4O_9S_2$	$C_2H_{26}YbI_3N_4O_9S_2$
Молекулярная масса	857,59	868,13
Сингония	Моноклинная	Гексагональная
Пространственная группа	$C2/c$	$P6_3/mmc$
$a, b, c, \text{Å}$	24,673(9), 8,359(4), 14,020(7)	8,087(4), 8,087(4), 20,265(10)
$\beta$ , град.	124,55(4)	90,00
$V, \text{Å}^3$	2381,7(18)	1147,9(9)
$T$ , К	293(2)	293(2)
$Z$	4	2
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2,392	2,512
Излучение	$AgK\alpha$	$AgK\alpha$
$\mu(K\alpha), \text{мм}^{-1}$	3,845	4,433
Область углов $\theta$ , град.	1,6—22	1,6—22
Интервал индексов	$-32 \leq h \leq 27, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 18$	$-5 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 26$
Размеры кристалла, мм	0,4×0,4×0,4	0,4×0,4×0,4
Всего отражений	2960	595
Независимых отражений	2377	495
Число уточняемых параметров	98	36
GOOF	1,054	0,982
$R$ -фактор $R_1 / wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0,0468 / 0,0619	0,0356 / 0,0465
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/Å}^3$	1,269 / -1,549	0,600 / -0,542

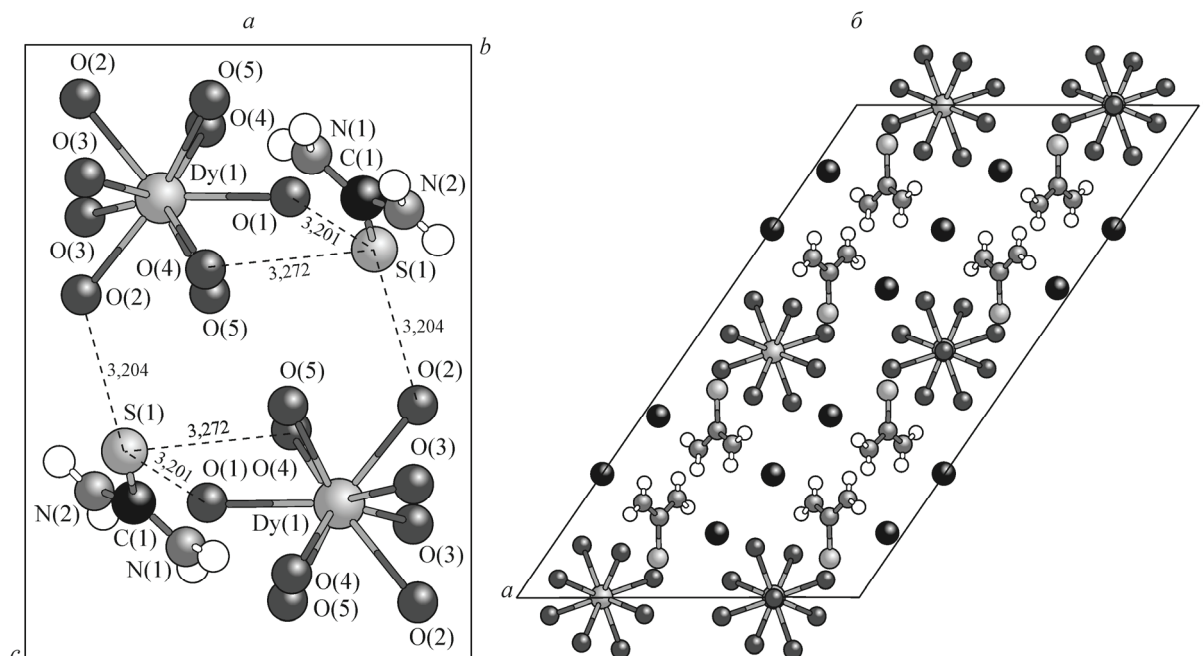


Рис. 1. Ван-дер-ваальсовы контакты (а) и элементарная ячейка соединения I, проекция вдоль оси  $b$  (б). Атомы водорода координированных молекул воды не показаны. Значения некоторых длин связей и валентных углов: Dy(1)—O(1) 2,444(7), Dy(1)—O(2) 2,414(6), Dy(1)—O(3) 2,441(5), Dy(1)—O(4) 2,409(6), Dy(1)—O(5) 2,409(5), S(1)—C(1) 1,702(9), N(1)—C(1) 1,303(12), N(2)—C(1) 1,299(13) Å; N(1)—C(1)—N(2) 117,5(9), N(1)—C(1)—S(1) 121,7(7), N(2)—C(1)—S(1) 120,6(7)°

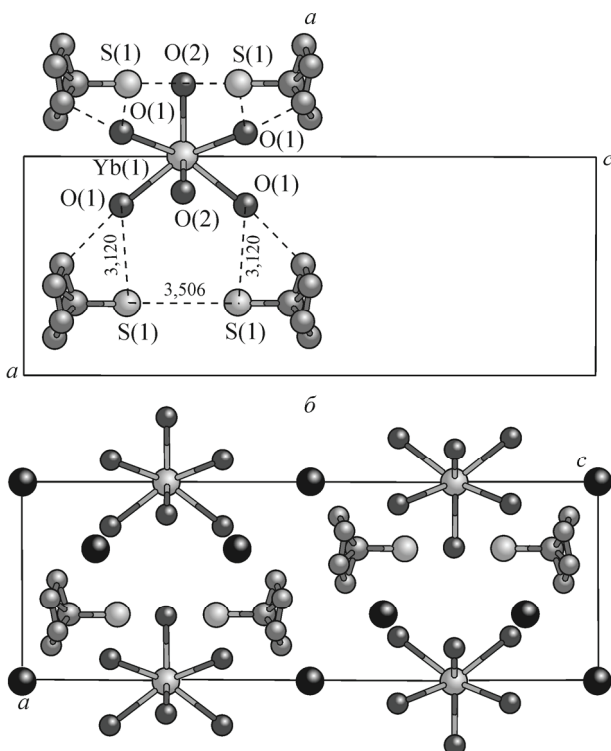


Рис. 2. Ван-дер-ваальсовы контакты (а) и элементарная ячейка соединения II, проекция вдоль оси *b* (б).

Атомы водорода координированных молекул воды не показаны. Значения некоторых длин связей (Å): Yb(1)—O(1) 2,517(10), Yb(1)—O(2) 2,297(12), S(1)—C(1) 1,684(11), N(1)—C(1) 1,26(2), N(2)—C(1) 1,279(18)

возможные искажения симметричных молекул тиокарбамида при вхождении в кристаллы соединений с иодидами лантаноидов. Наличие широких диффузных полос поглощения  $\nu(\text{NH}) + \nu(\text{OH})$  в области  $3200\text{—}3400\text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие большого числа координированных молекул воды.

РСА тиокарбамидных производных диспрозия и иттербия показало присутствие в кристаллах аквакатионов состава  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  (форма полиэдра — одношарпчатая тетрагональная антипризма, КЧ 9), внешнесферных молекул тиокарбамида и некоординированных иодид-ионов. Структура соединения II разупорядочена, что связано с вращением молекул тиокарбамида вокруг связи C—S.

Более детальное рассмотрение полученных данных позволяет сделать вывод, что в ряду изученных производных иодидов лантаноидов реализуется два типа структур. Первый тип объединяет между собой соединения тиокарбамида с иодидами Pr, Nd, Eu, Gd и Dy. Второй тип включает в себя производные иодидов Ho, Er и Yb.

Структура соединения I состава  $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_9]_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  сходна со структурой соединения  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]_3 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (Ln = Pr, Nd, Eu, Gd) [11—13]. В структурах этих соединений молекулы тиокарбамида — почти плоские (двугранные углы N—C(S)—N составляют  $174\text{—}179^\circ$ ), обращены к аквакатионам группами C—S, а друг к другу — амидными группами.

Молекулы  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  ориентированы в кристаллах производных иодидов лантаноидов от празеодима до диспрозия так, что образуют плоские слои, пересекающиеся почти под прямым углом: двугранные углы между ними составляют  $77\text{—}88^\circ$ . Очевидно, это характерная особенность внешнесферных соединений тиокарбамида. Отметим, что и в кристаллах соединений тиокарбамида с ацетатами неодима и самария [2, 3], а также с пропионатом лантана плоские молекулы тиокарбамида расположены параллельно друг другу [4], а в кристаллической структуре тиокарбамидного производного ацетата лантана состава  $[\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$  молекулы тиокарбамида расположены в разных плоскостях, двугранный угол между которыми составляет  $68^\circ$  [1].

Рассмотрение коротких ван-дер-ваальсовых контактов в структуре I показывает, что молекулы тиокарбамида, расположенные попарно между соседними катионами нонаквадиспрозия, объединяют их за счет водородных связей атомов серы с координированными молекулами воды, образуя мостиковые фрагменты O—H...S...H—O (O...S равно около 3,20, 3,27 и 3,29 Å) (см. рис. 1).

Контакты аквакатион — иодид-ион O—H...I...H—O выражены слабее: расстояние O...I равно примерно 3,78 Å, иодид-ионы удерживаются в структуре водородными связями с аминогруппами тиокарбамида: (N)H...I 2,94—2,97 Å.

Как показано на рис. 1, для соединения иодида диспрозия длины контактов S...O примерно одинаковы и составляют 3,20—3,29 Å. Те же значения имеют место в ряду Pr—Nd—Eu—Gd—

Ду. В результате всех перечисленных взаимодействий в кристаллах тиокарбамидных производных лантаноидов от празеодима до диспрозия образуется непрерывная сетчатая структура.

В случае тиокарбамидного производного иодида иттербия II аквакатионы также объединены водородными связями O—H...S...H—O. Расстояния O...S составляют  $\sim 3,12 \text{ \AA}$ , S...S между соседними молекулами тиокарбамида  $\sim 3,51 \text{ \AA}$ . В ван-дер-ваальсовых контактах с атомами серы, так же, как и в случае производных иодидов гольмия и эрбия [11], участвуют шесть из девяти координированных молекул воды каждого иона нонаакваиттербия (см. рис. 2). Полученное соединение обладает слоистой структурой.

Молекулы тиокарбамида в структурах полученных соединений подвергаются искажению: изменяются длины связей C...N, C...S, значения валентных и двугранных углов по сравнению с молекулами исходного тиокарбамида. Эти искажения, очевидно, и вызывают расщепление полос поглощения в ИК спектрах соединений. Еще большие искажения отвечают неупорядоченной структуре соединений иттербия, гольмия и эрбия, характеризующихся расщеплением полос поглощения в ИК спектрах. Однако, судя по значениям длин связей C...N и углов N(1)—C(1)—N(2) (см. рис. 1 и 2) и с учетом погрешности их определения, вклад таутомерных (тиоамидо- и тиоимино-) форм тиокарбамида в кристаллических структурах I и II незначителен.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, кристаллические тиокарбамидные производные иодидов Pr, Nd, Eu, Gd и Ду можно объединить в первый изоструктурный ряд, характеризующийся непрерывно сетчатым строением, а изученные нами производные иодидов Ho, Er и Yb образуют второй изоструктурный ряд (слоистое строение). Существование двух или даже трех изоструктурных рядов тиокарбамидных производных солей лантаноидов ранее отмечалось для ацетатов (La—Pr и Nd—Lu) [1—4] и пропионатов РЗЭ (La—Pr, Nd—Tm, Y, Yb и Lu) [5, 6]. Причиной этих тонких различий в строении кристаллических соединений может служить уменьшение размера атома-комплексообразователя по ряду лантаноидов, что приводит к формированию более рыхлой структуры. Еще более вероятно влияние постепенного заселения электронами *f*-подуровня в ряду лантаноидов, приводящее к формированию вторичной периодичности свойств однотипных соединений в ряду лантаноидов. Суммарное действие этих двух факторов приводит в итоге к немономонному изменению кристаллических структур соединений в ряду лантаноидов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Бакакин В.В., Сахарова Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 1980. – 21, № 3. – С. 120.
2. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. // Журн. структур. химии. – 1981. – 22, № 2. – С. 185.
3. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Бакакин В.В., Сахарова Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 1981. – 22, № 5. – С. 120.
4. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 2. – С. 167.
5. Романенко Г.В., Подберезская Н.В., Бакакин В.В., Сахарова Ю.Г. // Журн. структур. химии. – 1986. – 27, № 5. – С. 109.
6. Marsh R.E. // Acta Crystallogr. – 1999. – B55. – P. m931.
7. Tang N., Alikberova L.Yu., Loginova G.P. et al. // XXV Intern. Conf. on Coord. Chem. Abstr. – Nanjing (China). – 1987. – P. 586.
8. Аликберова Л.Ю., Логинова Г.П., Тан Нин, Степин Б.Д. // Журн. неорган. химии. – 1988. – 33, № 3. – С. 777.
9. Аликберова Л.Ю., Ван Ли, Логинова Г.П., Степин Б.Д. // Журн. неорган. химии. – 1992. – 37, № 8. – С. 1911.
10. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Антоненко Т.А. и др. // Вестник МИТХТ. – 2010. – 5, № 3. – С. 30.
11. Антоненко Т.А., Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Ружк Н.С. // Координац. химия. – 2011. – 37, № 10. – С. 786.
12. Antonenko T.A., Alikberova L.Yu., Albov D.V. // Acta Crystallogr. – 2012. – E68. – P. m110.
13. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5.0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius, 1989.
14. Farrugia L.J. Win GX. // J. Appl. Crystallogr. – 1999. – 32. – P. 837.
15. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. – Germany: Univ. Göttingen, 1997.
16. Bery F., Wipff G. // Perkin Trans. – 2001. – 2. – P. 73.