

УДК 546.65

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦЕТИЛМОЧЕВИНОЙ

© 2024 г. П. В. Акулинин^a, Е. В. Савинкина^{a,*}, М. С. Григорьев^b, Ю. А. Белоусов^{c,d}^aИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА —
Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия^cМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия^dФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, стр. 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: savinkina@mirea.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Синтезированы новые комплексы бромидов легких редкоземельных элементов (РЗЭ) с ацетилкарбамидом (AcUr): $[Y(AcUr)_2(H_2O)_4]_{1.39}[Y(AcUr)_2(H_2O)_5]_{0.61}Br_6 \cdot 2H_2O$ (I), $[La(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (II), $[Ce(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (III), $[Nd(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (IV), $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (V); с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа определены их составы и установлены особенности строения. Соединение I включает катионы $[Y(AcUr)_2(H_2O)_4]^{3+}$ и $[Y(AcUr)_2(H_2O)_5]^{3+}$ в соотношении 2.28 : 1, которые отличаются друг от друга числом внутрисферных молекул воды (4 и 5 соответственно для КЧ 8 и 9), а также некоординированные ионы Br^- и молекулы H_2O . Соединения II и III включают катионы $[Ln(AcUr)_2(H_2O)_5]^{3+}$ ($Ln = La, Ce$) и внешнесферные ионы Br^- . Структуры соединений изменяются при охлаждении от 296 К до 100 К, при этом они изоструктурны друг другу при обеих температурах. Соединения IV и V имеют такой же состав, но другое строение. Они также существуют в различных полиморфных модификациях при 100 и 296 К. Показано также, что комплексы бромидов самария, тербия и диспрозия с ацетилмочевинной проявляют фотолюминесценцию.

Ключевые слова: бромиды, лантаниды, амиды, кристаллическая структура, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X24050102, EDN: YEXFTM

ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают постоянный интерес исследователей, поскольку они могут быть использованы для создания перспективных материалов, таких как люминесцентные материалы, катализаторы, молекулярные магниты и т.п. [1–3]. Высокая рыночная стоимость редкоземельных элементов обусловлена дороговизной разделения на отдельные компоненты, выделяемой из сырья лантанидной фракции. Одним из первых способов разделения РЗЭ был метод фракционной кристаллизации, основанный на различной растворимости осадков, но он не слишком эффективен для простых соединений [4]. Более перспективным оказалось использование комплексных соединений. Поскольку в комплексных соединениях РЗЭ отсутствуют заметные эффекты стабилизации кристаллическим полем [5], главную роль начинает

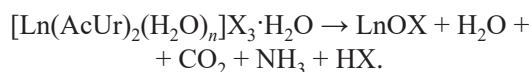
играть уменьшение ионного радиуса в ряду этих элементов (примерно на 0.15 Å) [6, 7]. Тем не менее в большинстве случаев оказалось, что соединения РЗЭ либо изоструктурны по всему ряду, либо образуют две изоструктурные серии [8–10]. Поэтому целью изучения комплексных соединений РЗЭ, которые можно было бы использовать для разделения элементов, становится поиск различий в структурах и свойствах соединений соседних элементов [11].

Ранее было показано, что комплексные соединения галогенидов РЗЭ с мочевиной, ацетамидом и биуретом изоструктурны для всего ряда элементов [12], но использование ацетилмочевины (ацетилкарбамид, AcUr, $CH_3CONHCONH_2$) в качестве лиганда приводит к образованию соединений с довольно разнообразными структурами [13–16]. Комплексные соединения бромидов РЗЭ с ацетилмочевинной изучены лишь для лантана, празеодима, га-

долиния, тербия, диспрозия, гольмия и эрбия. Комплексы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ [13], Pr [14]) при понижении температуры претерпевают полиморфный переход. Для других соединений, $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Ho) и $[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$, при изменении температуры структурных переходов не наблюдалось [16]. Рентгеноструктурные исследования соединений галогенидов РЗЭ с ацетилмочевинной позволили установить некоторые общие закономерности в их строении. Так, в зависимости от своего радиуса ионы РЗЭ проявляют координационные числа (КЧ) 8 или 9, причем в комплексах бромидов диспрозия и гольмия одновременно существуют ионы с КЧ 8, и с КЧ 9. Каждый комплексный ион содержит две молекулы ацетилмочевины, бидентатно координированные через атомы кислорода, а также 4 (для ионов с КЧ 8) или 5 (для ионов с КЧ 9) молекул воды. Некоторые соединения содержат внешнесферную воду. Галогенид-ионы во всех случаях находятся во внешней сфере. Таким образом, соединениям можно приписать формулу $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_n]\text{X}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где Ln — атом РЗЭ, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , $n = 4$ или 5 , $m = 0$ или 1 в зависимости от конкретного Ln . Эти соединения инконгруэнтно растворимы в воде за счет того, что равновесие в процессе лигандного обмена в водном растворе, иллюстрируемом уравнением



смещено в сторону распада ацетилкарбамидного комплекса. Это выяснено благодаря идентичности электронных спектров поглощения водных растворов ацетилкарбамидного и аквакомплекса и объясняется гораздо меньшей прочностью связи $\text{Ln}-\text{O}(\text{AcUr})$ по сравнению со связью $\text{Ln}-\text{O}(\text{OH}_2)$ [16]. При 400–500°C комплексные соединения разлагаются до оксогалогенидов [14]:



Цель настоящей работы — исследовать структуры соединений бромидов легких РЗЭ с ацетилмочевинной и рассмотреть общие закономерности в их изменении по ряду РЗЭ, а также изучить фотолуминесцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексных соединений. Кристаллогидраты бромидов РЗЭ получены путем растворения оксидов или карбонатов соответствующих металлов в водном растворе бромоводородной кислоты с по-

следующим концентрированием раствора до образования кристаллов. Характеристики исходных соединений приведены в табл. S1.

Комплексные соединения получали путем смешивания твердых кристаллогидратов бромидов РЗЭ и ацетилкарбамида в мольном соотношении 1 : 2. При этом в результате замещения внутрисферной воды ацетилкарбамидом происходило образование соответствующих водных суспензий. Гомогенизации полученных смесей с полным растворением компонентов добивались путем добавления 96%-ного водного раствора этанола и дистиллированной воды (на 1 г бромид РЗЭ — приблизительно 20 мл этанола и 4 мл воды). Спустя 25–35 сут были выделены кристаллы соединений $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (II), $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (III), $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (IV), $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (V). Выход целевых продуктов составил 60–70%.

Для $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (II) вычислено, %: C 10.71; H 3.30; N 8.32; найдено, %: C 10.89; H 3.30; N 8.66.

Для $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (IV) вычислено, %: Nd 21.27, C 10.63; H 3.27; N 8.26; найдено, %: Nd 21.30, C 11.43; H 3.53; N 8.14.

Для $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (V) вычислено, %: Sm 21.97, C 10.53; H 3.24; N 8.19; найдено, %: Sm 21.90, C 9.97; H 3.34; N 8.24.

Определение состава соединений I и III выполнено при проведении рентгеноструктурного анализа.

Содержание C, H, N в полученных соединениях определяли на приборе CHNS Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, Italy). Содержание металла определено путем комплексонометрического титрования с использованием индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5.5–6.0 (ацетатный буферный раствор).

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 ООО “Инфраспек” в области 4000–500 cm^{-1} . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с бромидом калия. Температура съемки составляла 25°C. Ошибка измерения частот максимумов поглощения составляла не более 3–4 cm^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный эксперимент для монокристаллов I–V выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α). Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности были введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [17]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [18]) и уточнены полнома-

ным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [19]) по F^2 по всем данным. Атомы Н молекул ацетилмочевины размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$ для групп NH_2 и NH и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для групп CH_3 (ориентацию групп CH_3 уточняли). Большая часть атомов Н молекул воды локализована из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнена с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$ и ограничением расстояний $\text{O}—\text{H}$ и углов НОН .

Экспериментальные кристаллографические характеристики полученных комплексных соединений и некоторые параметры эксперимента приведены в табл. S2–S4.

Избранные межатомные расстояния и валентные углы, полученные в результате рентгеноструктурного исследования, приведены в табл. S5 и S6.

Люминесцентный анализ. Для описываемого в настоящей работе комплексного соединения самария V, а также для комплексов $[\text{Tb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые обсуждались в [16], проведен люминесцентный анализ.

Спектры люминесценции (возбуждения и эмиссии), а также кинетические зависимости люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра “Fluorolog-QM” (“Horiba”, Франция). В качестве источника возбуждения использовалась дуговая ксеноновая лампа мощностью 75 Вт. В качестве источника возбуждения при измерении кинетик затухания люминесценции использовалась импульсная ксеноновая лампа (длительность импульса 50 мкс, частота следования импульсов — 25 Гц). Регистрацию спектров и кинетических зависимостей затухания проводили при 300 К в кварцевых ампулах диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексные соединения получали кристаллизацией из водно-спиртовых растворов без подогревания во избежание распада ацетилмочевины при совместном действии температуры и кислотной среды, обуславливаемой присутствием ионов РЗЭ.

Строение комплексных соединений

Соединение $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). Координационное соединение бромид иттрия с ацетилкарбамидом $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), опре-

деленная при 100 К, в целом подобно аналогичным соединениям диспрозия и гольмия, описанным ранее в [16], структуры которых были изучены при 296 К. Как и в упомянутых соединениях, здесь присутствуют катионы с координационными числами 8 (рис. 1) и 9 (рис. 2).

В структуре соединения I комплексные катионы находятся в двух позициях (атом металла в катионах $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ имеет КЧ 8, а в катионах $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ — КЧ 9). Катионы с центральным атомом Y1 (рис. 1) имеют состав $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, КЧ центрального атома 8. В катионах с центральным атомом Y2 одна из молекул ацетилмочевины статистически разупорядочена по двум позициям (рис. 2) с заселенностями 0.39 и 0.61 соответственно. Одной из ориентаций молекулы ацетилмочевины (с заселенностью 0.61) соответствует появление в координационной сфере атома Y2 дополнительной молекулы воды, которая имеет такую же заселенность. При этом КЧ атома Y2 становится равным 9. Таким образом, в кристаллах соединения I присутствуют

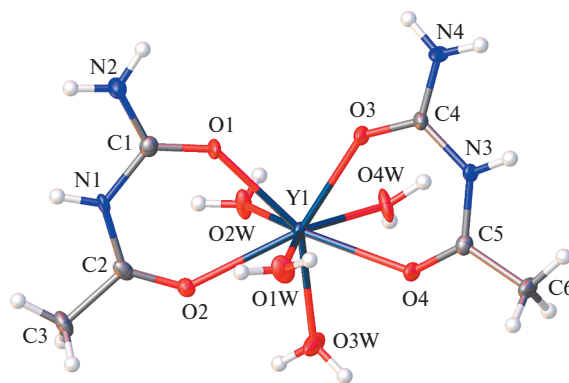


Рис. 1. Строение катиона $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ в структуре соединения $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I).

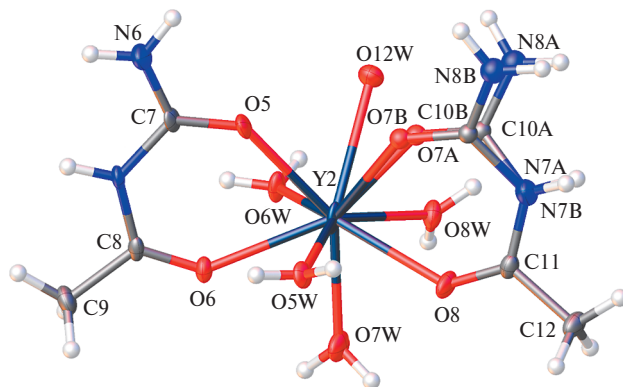


Рис. 2. Строение катиона $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ в структуре соединения $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_{1.39}[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_{0.61}\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I).

катионы $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (КЧ 8) и $[\text{Y}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (КЧ 9) в соотношении 2.28 : 1, которые отличаются друг от друга числом внутрисферных молекул воды (4 для КЧ 8 и 5 для КЧ 9 соответственно). Во внешней координационной сфере соединения **I** расположены некоординированные ионы Br^- и молекулы H_2O . Координационные полиэдры комплексных катионов — двухшапочная тригональная призма для КЧ 8 и трехшапочная тригональная призма для КЧ 9. Атомы кислорода молекул ацетилмочевины занимают позиции в основании и двух “шапках” соответствующих двух- и трехшапочных тригональных призм.

Длины связей металл–кислород практически одинаковы в соединениях иттрия, диспрозия и гольмия. Исходя из близости ионных радиусов Y^{3+} , Dy^{3+} и Ho^{3+} , такое поведение иттрия, в целом, достаточно ожидаемо. Единственное заметное отличие наблюдается для связи металла с атомом кислорода разупорядоченной молекулы ацетилмочевины в одном из комплексных катионов: 2.121(7), 2.193(6) и 2.181(5) Å для иттрия, диспрозия и гольмия соответственно. Следует отметить, что разупорядочение данной молекулы связано с небольшим ее поворотом, что освобождает место для внутрисферной молекулы воды, увеличивающей КЧ от 8 до 9. Заселенность позиции атома кислорода воды коррелирует с заселенностью позиций атома кислорода разупорядоченной молекулы ацетилмочевины. Однако следует отметить, что отношение числа катионов с КЧ 8 к числу катионов с КЧ 9 2.28 : 1 в соединении **I** отличается от найденного для комплексов диспрозия и гольмия, где оно равнялось 3 : 1.

Соединения $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (II) и $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (III). Структура комплексного соединения бромидов лантана с ацетилмочевиной (**II**) при 296 К описана в [13]. Нами впервые установлена кристаллическая структура этого соединения при 100 К и выяснено, что при данной температуре она отличается от реализуемой при 296 К. Также были определены структуры комплексного соединения бромидов церия с ацетилмочевиной $[\text{Ce}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (**III**) при 100 и 296 К.

Соединения **II** и **III** включают катионы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) и внешнесферные ионы Br^- . Координационный полиэдр иона РЗЭ — одношапочная квадратная антипризма. Строение катиона $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, входящего в состав катионной части соединения **II**, приведено на рис. 3.

Выяснено, что соединения **II** и **III** изоструктурны друг другу как при 296 К, так и при 100 К. При охлаждении кристаллов данных соединений

с 296 К до 100 К протекает полиморфное превращение. Полиморфный переход, наблюдаемый у комплексов бромидов лантана (**II**) и церия (**III**), аналогичен таковому у комплекса хлорида празеодима с ацетилмочевиной, описанном в [14]. Температура полиморфного превращения **II**, определенная по изменению рентгеновской дифракционной картины, равна 195(2) К.

Соединения $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (IV) и $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (V). Комплексные соединения бромидов неодима и самария с ацетилкарбамидом, которым можно приписать формулы $[\text{Nd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (**IV**) и $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (**V**), при комнатной температуре изоструктурны соединениям **II** и **III**. При 100 К у них обнаружены новые модификации, изоструктурные между собой, но отличающиеся от структур иных соединений, реализуемых при тех же температурах. Их кристаллы включают катионы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (рис. 3) и некоординированные ионы Br^- .

Элементарные ячейки соединения **V** при разных температурах даны на рис. 4 и 5. Сравнение типов упаковок при разных температурах позволяет заключить, что полиморфное превращение, протекающее при понижении температуры, заключается в смещении положений комплексных катионов друг относительно друга (угол $\text{Ln}-\text{Ln}-\text{Ln}$ изменяется от 180° до $175.5-177.5^\circ$). При понижении температуры координация молекул ацетилмочевины начинает различаться. Если при комнатной температуре длины связей металл–кислород амидной и ацетильной групп в обеих координированных молекулах ацетилмочевины практически одинаковы: 2.4329(16) и 2.4874(16) Å для **IV** и 2.407(3) и 2.456(3) Å для **V**, то при 100 К эти длины связей для молекул ацетилмочевины трех независимых катионов становятся раз-

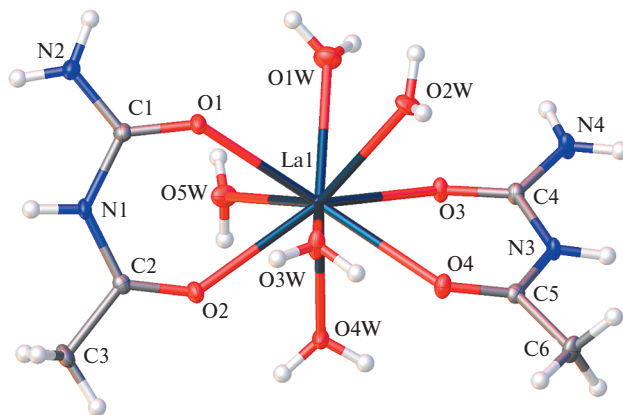


Рис. 3. Строение катиона $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ в структуре $[\text{La}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (**II**) при 100 К.

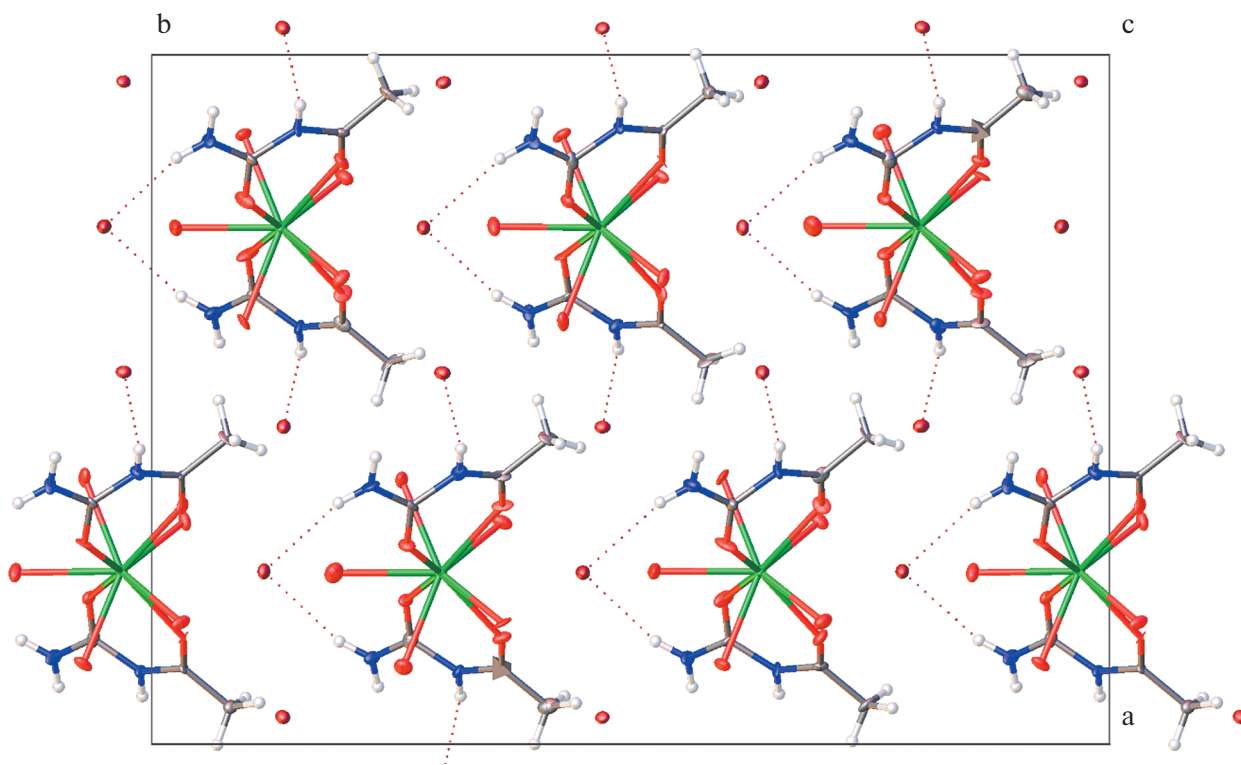


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения **V** при 100 К. Проекция в направлении [001].

ными и меняются в интервалах 2.416(6)–2.440(10) и 2.465(11)–2.494(11) Å для **IV** и 2.391(5)–2.406(5) и 2.421(5)–2.469(5) Å для **V**. При этом длины связей металл–кислород молекул воды несколько выравниваются: от 2.4745(18)–2.614(3) Å до 2.475(12)–2.607(17) Å для **IV** и 2.441(3)–2.595(5) Å до 2.445(6)–2.578(8) Å для **V**. При обеих температурах наиболее длинной является связь с молекулой воды, не образующей водородной связи. Атомы кислорода четырех остальных молекул воды, а также все атомы азота молекул ацетилмочевины участвуют в формировании водородных связей типа O–H...Br и N–H...Br соответственно.

В данном случае мы видим, что при понижении температуры элементарная ячейка утраивается и пространственная группа меняется с $C2$ на $P2_1$. При этом ион РЗЭ, который при 296 К занимал частную позицию на двойной оси, при 100 К находится в общей позиции.

ИК-спектры подтверждают координацию ацетилмочевины через атом кислорода и наличие воды в составе комплексных соединений (табл. S7).

Люминесцентные свойства

Соединение $[\text{Tb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При облучении ультрафиолетом комплекс $[\text{Tb}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ люминесцирует ярким зеленым све-

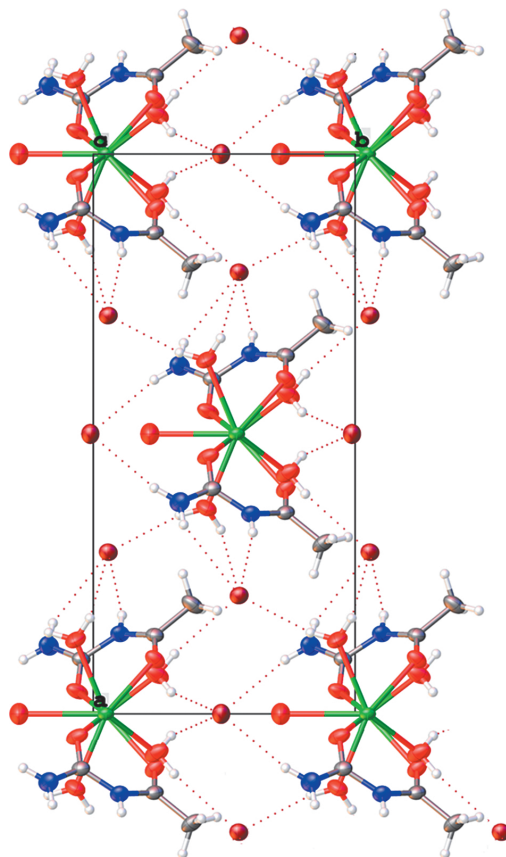


Рис. 5. Элементарная ячейка соединения **V** при 296 К. Проекция в направлении [001].

том. В спектре люминесценции, приведенном на рис. 6, присутствуют узкие полосы с максимумами при 489, 546, 584, 621, 649, 667, 678 нм, отвечающие переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_j, j = 6-0$ иона Tb^{3+} . Наиболее интенсивна полоса перехода с $j = 5$, что типично для спектров люминесценции тербия [20]. В спектре проявляются полосы переходов в красной области ($j = 2, 1, 0$), что не характерно для комплексов с классическими лигандами-сенситизаторами, такими как diketоны и пиридилсодержащие лиганды, но часто встречается в неорганических люминофорах. Это косвенно свидетельствует в пользу жесткости ближнего координационного окружения центрального иона.

В спектре возбуждения $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$, приведенном на рис. 7, присутствуют почти исключительно полосы переходов иона Tb^{3+} , а возбуждение через лиганд проявляется в виде широкой малоинтенсивной полосы в области 260–280 нм, связанной с $\pi-\pi^*$ переходами лиганда. Это объясняется слабым поглощением и высокими энергиями триплетного возбужденного состояния лиганда AcUr, не содержащего сопряженных или ароматических фрагментов структуры. Кривая затухания, приведенная на рис. S1, описывается моноэкспоненциальным выражением $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, что позволило определить время жизни возбужденного состояния Tb^{3+} , составившее 342 мкс.

Соединение $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$. Комплекс $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (V) при облучении ультрафиолетом проявляет оранжево-красную люминесценцию, характерную для производных самария. В спектре, приведенном на рис. 8, присутствуют полосы с максимумами при 561, 594, 642, 702 нм,

отвечающие переходам $^4G_{5/2} \rightarrow ^4H_j, j = 5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$ соответственно. Проявление длинноволнового перехода с $j = 11/2$ более характерно для неорганических систем — стекол и кристаллофосфоров, чем для комплексов самария. Наличие данного перехода в спектре свидетельствует о подавлении безызлучательных путей релаксации возбужденного состояния Sm^{3+} в соединении V.

Как и в случае комплекса $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$, полосы, отвечающие переходам Sm^{3+} , до-

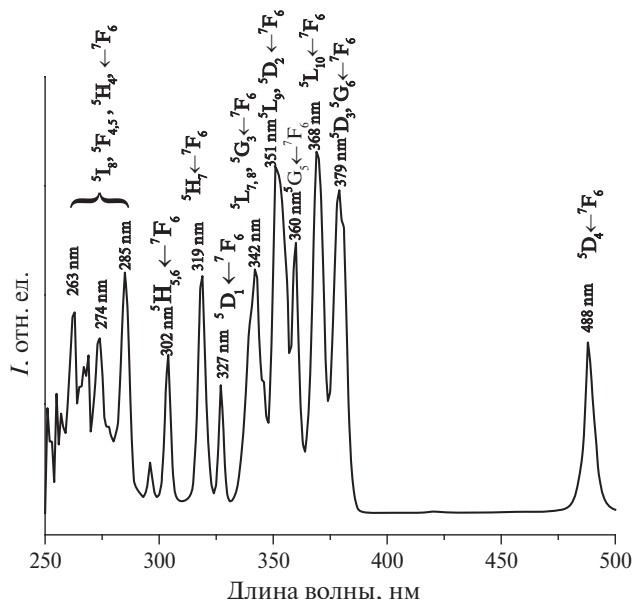


Рис. 7. Спектр возбуждения комплекса $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$ при комнатной температуре, $\lambda_{EM} = 546$ нм.

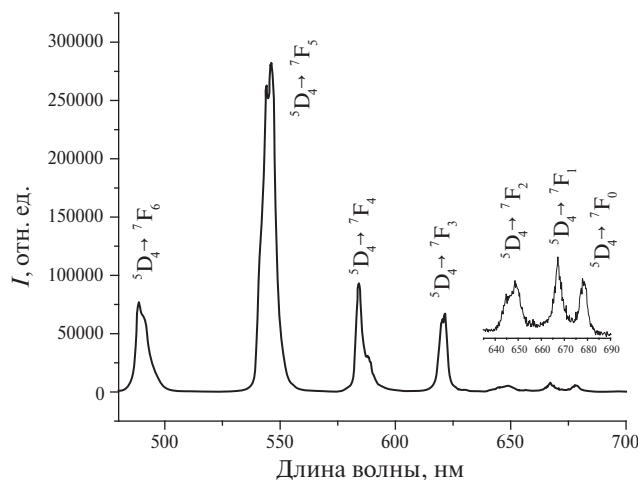


Рис. 6. Спектр испускания комплекса $[Tb(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot H_2O$ при комнатной температуре, $\lambda_{EX} = 365$ нм.

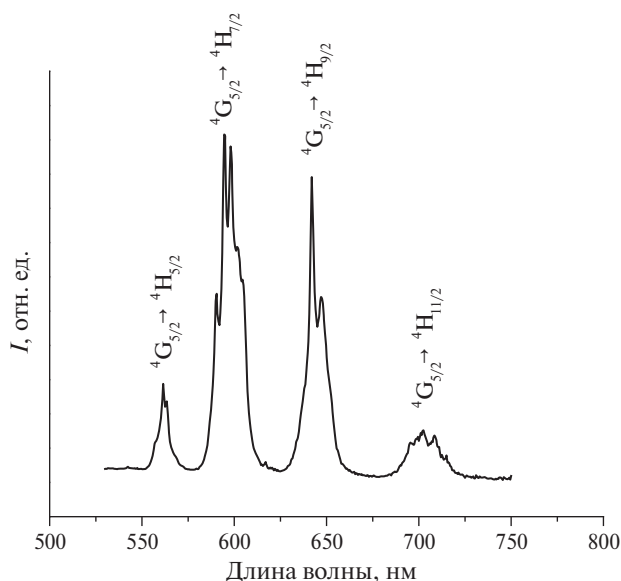


Рис. 8. Спектр испускания комплекса $[Sm(AcUr)_2(H_2O)_5]Br_3$ (V) при комнатной температуре, $\lambda_{EX} = 365$ нм.

минируют в спектре возбуждения, приведенном на рис. 9. Большое количество подуровней иона Sm^{3+} приводит к возможности возбуждения люминесценции даже видимым синим светом. Время жизни возбужденного состояния Sm^{3+} составило 37 мкс, что существенно превышает таковое для аква-иона (2.69 мкс) [20, 21] из-за вытеснения части молекул воды из ближней координационной сферы металла. Кривая затухания люминесценции $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ приведена на рис. S2.

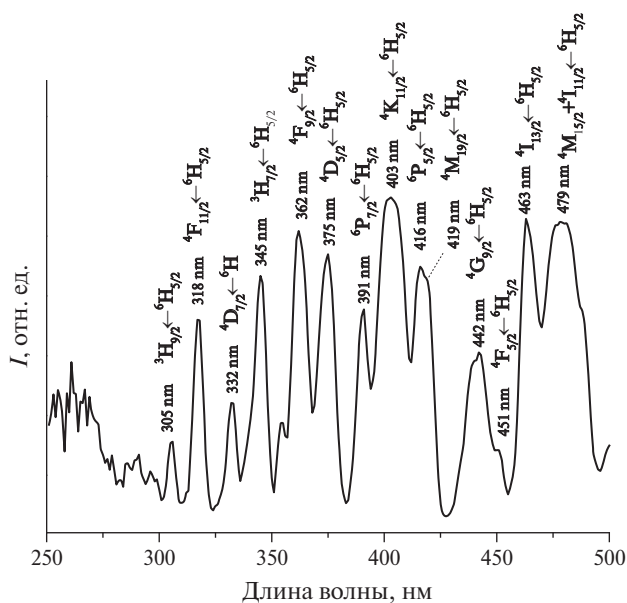


Рис. 9. Спектр возбуждения комплекса $[\text{Sm}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ при комнатной температуре, $\lambda_{\text{EM}} = 598$ нм.

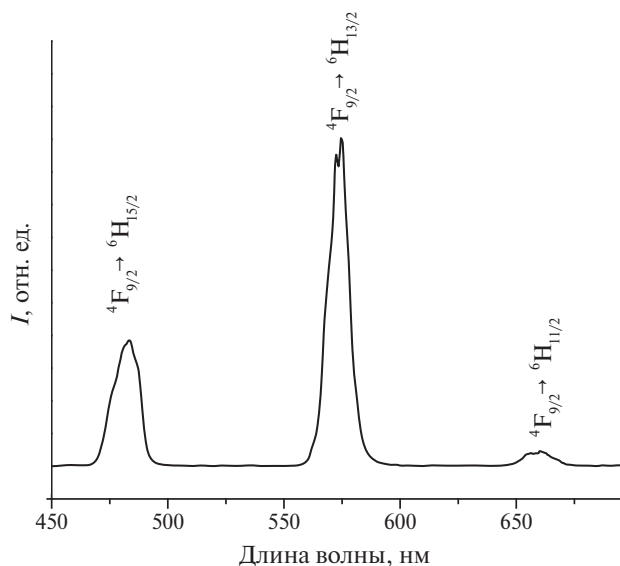


Рис. 10. Спектр испускания комплекса $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, $\lambda_{\text{EX}} = 365$ нм.

Соединение $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплекс $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при облучении ультрафиолетом проявляет желто-зеленую люминесценцию, характерную для производных диспрозия. В спектре испускания, приведенном на рис. 10, присутствуют полосы с максимумами при 483, 575, 660, отвечающие переходам $^4\text{F}_{9/2} - ^6\text{H}_j$, $j = 15/2, 13/2, 11/2$ соответственно. Наиболее интенсивна полоса перехода с $j = 13/2$. Несмотря на высокую энергию резонансного уровня Dy^{3+} , приводящую зачастую к дуальной эмиссии лиганда и иона диспрозия [22, 23], люминесценция лиганда не наблюдается. Спектр возбуждения, приведенный на рис. 11, содержит полосы переходов Dy^{3+} , и малоинтенсивную полосу $\pi - \pi^*$ переходов лиганда (< 275 нм). Время жизни возбужденного состояния Dy^{3+} составило 32 мкс, что существенно превышает таковое для аква-иона (2.49 мкс) [21] из-за вытеснения молекул части воды из ближней координационной сферы металла. Кривая затухания люминесценции $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведена на рис. S3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отличие от комплексных соединений галогенидов РЗЭ с амидными лигандами, такими как мочевины, ацетамид, биурет, образующими, как правило, изоструктурные серии для всего ряда РЗЭ, комплексы бромидов РЗЭ с ацетилмочевинной ха-

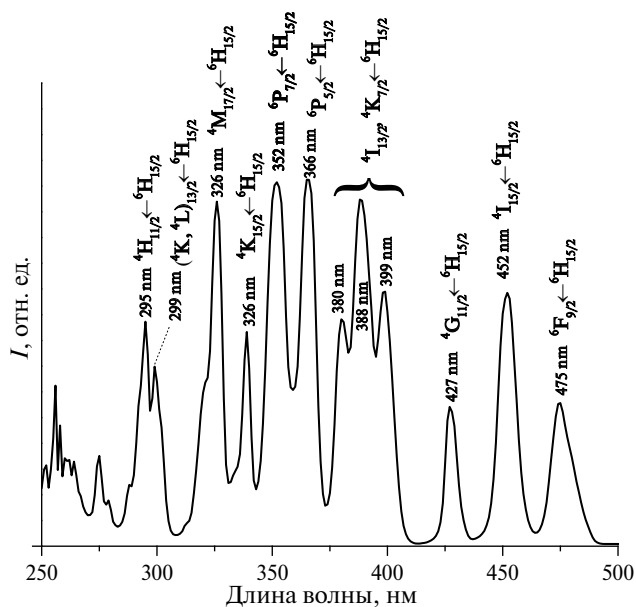


Рис. 11. Спектр возбуждения комплекса $[\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Dy}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре, $\lambda_{\text{EM}} = 575$ нм.

рактируются большим разнообразием. По результатам, представленным в данной работе, и литературным данным, можно увидеть следующие серии комплексов в ряду Y—Er (кроме Pm и Eu):

$[Y(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4][Y(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.61}]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2/c$);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$, где Ln = La, Ce (пр. гр. $C2$ при 296 K, $P1$ при 100 K);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$, где Ln = Pr—Sm (пр. гр. $C2$ при 296 K, $P2_1$ при 100 K);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Ln = Gd, Tb (пр. гр. $C2/c$);

$[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Ln = Dy, Ho (пр. гр. $C2/c$);

$[\text{Er}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (пр. гр. $Pbca$).

Таким образом, в ряду от лантана до эрбия четырежды изменяется состав (и, следовательно, структура) комплексных соединений, причем для легких лантанидов дополнительно наблюдаются структурные переходы при понижении температуры. Это выглядит тем более удивительно, что комплексные соединения РЗЭ с родственными биуретом довольно однообразны: во всех исследованных структурах комплексный катион содержит четыре молекулы биурета [24–28]. Можно предположить, что замена одной аминогруппы на метильную группу приводит к невозможности образовать достаточное количество водородных связей для стабилизации органического каркаса, в котором размещаются катионы комплексообразователей РЗЭ и анионы кислот. Поэтому изменение размера катиона РЗЭ начинает играть значительно более важную роль. Действительно, при уменьшении размера катиона в ряду лантан—эрбий происходит постепенное уменьшение координационного числа, что приводит к перестройкам структур соединений в целом. При этом во внутренней сфере комплексов находится не более двух молекул ацетилмочевины, остальные координационные места заняты молекулами воды.

Наличие полиморфных переходов для ряда соединений позволяет предположить возможность проявления термочувствительных свойств, ранее найденных в этилендиаминтетраацетатных комплексах РЗЭ [29, 30].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН при поддержке Минобрнауки России.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24050014>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibasaki M., Yoshikawa N. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2187. <https://doi.org/10.1021/cr010297z>
2. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 9. P. 4283. <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
3. Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 7. P. 5110. <https://doi.org/10.1021/cr400018q>
4. Lanthanides, tantalum, and niobium: mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing and applications. Proceedings of a workshop in Berlin, November 1986 / Eds. Möller P., Černý P., Saupé F. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. 380 p.
5. Seitz M., Oliver A.G., Raymond K.N. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 36. P. 11153. <https://doi.org/10.1021/ja072750f>
6. Cotton S.A., Raithby P.R. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.01.011>
7. Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. John Wiley & Sons, 2013. 288 p.
8. Cotton S.A. // Chimie. 2005. V. 8. № 2. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.07.002>
9. Kim P., Anderko A., Navrotsky A., Riman R.E. // Minerals. 2018. V. 8. № 3. P. 106. <https://doi.org/10.3390/min8030106>
10. Gumin'ski C., Voigt H., Zeng D. // Monatsh. Chem. 2011. V. 142. P. 211. <https://doi.org/10.1007/s00706-011-0457-y>
11. Yin X., Wang Y., Bai X., et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14438. <https://doi.org/10.1038/ncomms14438>
12. Savinkina E.V., Golubev D.V., Podgornov K.V., et al. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 2013. V. 639. № 1. P. 53. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200267>
13. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С. и др. // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 748.

14. *Isbjakowa A.S., Grigoriev M.S., Golubev D.V., Savinkina E.V.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1201. №. 127141.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127141>
15. *Bushmeleva A.S., Alikberova L.Y., Albov D.V.* // Advancing Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry. The 50th Anniversary of ICCBIC / Eds. Melník M., Segfa P., Tatarko M. Bratislava: Slovak Chemical Society, 2015. P. 27–40.
16. *Savinkina E.V., Akulinin P.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S.* // Polyhedron. 2021. V. 204. P. 115258.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115258>
17. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
18. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. V. 714. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
20. *Bünzli J.-C.G., Eliseeva S.V.* // Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects / Eds. Hänninen P., Härmä H. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 1.
21. *Kimura T., Kato Y.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 275. P. 806.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00446-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00446-0)
22. *Kiskin M.A., Taydakov I.V., Metlin M.T. et al.* // Dye. Pigment. 2022. V. 199. № 110078.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.110078>
23. *Feng X., Li S.-H., Wang L.-Y. et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 10. P. 3684.
<https://doi.org/10.1039/C2CE06151A>
24. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S., Kornilov A.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1227. №. 5. P. 129526.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129526>
25. *Аликберова Л.Ю., Антоненко Т.А., Альбов Д.В.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 66.
26. *Haddad S.F.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 1988. V. 44. № 5. P. 815.
<https://doi.org/10.1107/S010827018800054X>
27. *Haddad S.F.* // Acta Crystallogr. Sect. C. 1987. V. 43. № 10. P. 1882.
<https://doi.org/10.1107/S0108270187089753>
28. *Корнилов А.Д., Григорьев М.С., Савинкина Е.В.* // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 2. С. 172.
29. *Заполоцкий Е.Н., Бабаилов С.П.* // Известия АН. Сер. Химическая. 2022. Т. 71. № 10. С. 2165.
30. *Заполоцкий Е. Н., Бабайлов С. П.* Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1646.

STRUCTURAL VARIABILITY OF RARE-EARTH BROMIDE COMPLEXES WITH ACETYLUREA

P. V. Akulinin^a, E. V. Savinkina^{a,*}, M. S. Grigoriev^b, Yu. A. Belousov^{c,d}

^a*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA — Russian Technological University, Moscow, 119571 Russia*

^b*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia*

^c*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, 119991 Russia*

^d*Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: savinkina@mirea.ru

New coordination compounds of light rare-earth (RE) bromides with acetylurea (AsUr) were synthesized, [Y(AcUr)₂(H₂O)₄]_{1.39}[Y(AcUr)₂(H₂O)₅]_{0.61}Br₃·2H₂O (**I**), [La(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (**II**), [Ce(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (**III**), [Nd(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (**IV**), [Sm(AcUr)₂(H₂O)₅]Br₃ (**V**); elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction were used to determine their compositions and structural features. Compound **I** is built of the [Y(AcUr)₂(H₂O)₄]³⁺ and [Y(AcUr)₂(H₂O)₅]³⁺ cations in the 2.28 : 1; they differ by the number of the inner-sphere water molecules (4 and 5 for coordination numbers 8 and 9, respectively), non-coordinated Br[−] ions and H₂O molecules. Compounds **II** and **III** are built of the [Ln(AcUr)₂(H₂O)₅]³⁺ (Ln = La, Ce) cations and outer-sphere Br[−] ions. The structures changes on cooling from 296 K to 100 K being isostructural at both temperatures. Compounds **IV** and **V** have the same composition, but different structures. They also have different polymorphous modifications at 100 and 296 K. Samarium, terbium and dysprosium bromide complexes of acetyl urea show photoluminescence.

Keywords: bromides, lanthanides, amides, crystal structure, photoluminescence