

На правах рукописи

Козлова Ирина Алексеевна



003069706

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ИОДИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
С МОЧЕВИНОЙ И ИОДОМ**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им М.В. Ломоносова (МИТХТ).

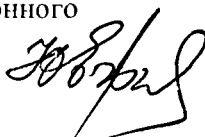
Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Савинкина Елена Владимировна
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Букин Вячеслав Иванович доктор химических наук, профессор Мустафин Дмитрий Исхакович
Ведущая организация.	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «23» мая 2007 года в 15 часов в ауд. М-119 на заседании диссертационного совета Д 212 120 05 при Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им М.В. Ломоносова (МИТХТ) по адресу 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской Государственной Академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). С авторефератом можно ознакомиться на сайте [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

Автореферат разослан «19» апреля 2007 года

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212 120 05,  
кандидат химических наук



Ю.А.Ефимова

## Общая характеристика работы

**Актуальность** В настоящее время одним из интенсивно развивающихся направлений неорганической химии является разработка методов синтеза соединений, перспективных для создания новых электропроводных материалов. К таким соединениям относятся полииодиды. Несмотря на то, что на данный момент выполнены синтезы и исследованы структуры нескольких сотен стехиометрических полииодидов, закономерности образования тех или иных полииодидных анионов до сих пор не выявлены.

Для целенаправленного синтеза комплексных полииодидов переходных элементов необходимо выявить условия, влияющие на образование соединений различного состава. Решающее значение могут иметь форма, размер и заряд катиона, наличие межмолекулярных взаимодействий, определяющие возможность комплементарности между катионами и полииодидными анионами. Существенное влияние может оказать строение исходного комплексного иодида: число лигандов, входящих во внутреннюю сферу комплекса, а также наличие или отсутствие внешнесферных молекул в составе соединения. Наибольший интерес представляет использование для этой цели комплексов металлов с лигандом, способным образовывать прочные водородные связи. К таким лигандам относится мочевила ( $\text{Ur}$ ). Для лучшего понимания взаимосвязей между условиями получения, составом, строением и свойствами полииодидов, необходимо синтезировать серию соединений с систематическим изменением состава и строения. Эти изменения могут касаться природы центрального атома, а также числа лигандов в комплексе. В качестве комплексообразователей целесообразно использовать элементы, имеющие небольшие различия в размерах атомов, например лантаноиды или  $d$ -элементы одного периода ( $\text{Mn-Ni}$ ).

Несмотря на обширный экспериментальный материал по изучению систем  $[\text{Ln}(\text{Ur})_5]\text{I}_3 - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , составы соединений, образующихся в системах с карбамидными комплексами иодидов тербия, тулия или лютеция, не изучались. Кроме того, отсутствовали также сведения о строении полииодидов и большинства иодидов, кристаллизующихся в системах, содержащих иодид марганца, железа, кобальта или никеля, мочевины, иод и воду.

**Цель работы:** определение условий образования, разработка методов синтеза, установление состава и строения координационных соединений иодидов переходных элементов с мочевиной и иодом, изучение влияния их состава на строение и выявление зависимости свойств комплексов от состава и строения.

Для достижения поставленной цели следовало решить следующие задачи:

- в изотермических условиях исследовать растворимость в системах, содержащих карбамидные производные переходных элементов, иод и воду,
- разработать методы синтеза карбамидсодержащих полииодидов,
- исследовать строение координационных соединений иодидов переходных элементов с мочевиной и иодом,
- провести сравнение строения и свойств полученных комплексов.

#### **Научная новизна**

- 1 Впервые получены данные о фазовых равновесиях в трех системах, включающих карбамидные производные иодидов лантанондов, иод и воду при 0 °С.
- 2 Впервые получены четыре соединения  $[\text{Ln}(\text{Ur})_5]\text{I}_3 \cdot 4\text{I}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Tm}$ ),  $[\text{Lu}(\text{Ur})_5]\text{I}_3 \cdot 3\text{I}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , уточнены составы восьми соединений  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  и  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ),  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ .
- 3 Впервые изучено строение тринадцати соединений иодидов переходных металлов с мочевиной и иодом  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]\text{I}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{M}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_2$ ,  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  и

$[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2$  2Ur (M = Mn, Co, Ni),  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ , из них восьми – методом РСА

### **Практическая значимость**

- 1 Получены количественные данные по изотермам растворимости карбамидсодержащих полииодидов переходных элементов, которые могут быть использованы в качестве справочного материала для синтеза этих соединений
- 2 Разработан эффективный метод синтеза карбамидсодержащих полииодидов марганца, кобальта, никеля с выходом 95-99% в расчете на исходные иодиды
- 3 Данные по строению карбамидсодержащих полииодидов марганца, железа, кобальта, никеля включены в Кембриджскую базу структурных данных (CSDB)

### **На защиту выносятся следующие положения**

- условия образования кристаллических полииодидов тербия, тулия, лютеция, выявленные на основе исследования фазовых равновесий в соответствующих системах при 0 °С,
- синтез и исследование строения карбамидсодержащих иодидов и полииодидов марганца, железа, кобальта, никеля,
- закономерности изменения электрофизических свойств изученных полииодидов в зависимости от их состава и строения

**Апробация работы** Материалы работы были доложены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 1999), Международной конференции "Физико-химический анализ жидкофазных систем" (Саратов, 2003), IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворе" (Плес, 2004) и Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации" (Иваново 2004)

**Публикации** По теме диссертации опубликовано 5 статей в Журнале неорганической химии и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях

**Структура и объем работы** Диссертация состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, в которой описаны методы исследования, полученные результаты и их обсуждение, выводов и приложения. Материалы диссертации изложены на 116 страницах. Работа содержит 26 таблиц и 27 рисунков в основной части и 14 таблиц в приложении. Список литературы включает 101 наименование.

## **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы.

В литературном обзоре (**глава 1** диссертации) рассмотрено строение карбамидных комплексов переходных элементов, взаимодействие карбамидных комплексов иодидов переходных элементов с иодом и строение полииодид-ионов. Проанализированы имеющиеся данные о составе и строении соединений, кристаллизующихся в системах иодид переходного элемента – карбамид – иод – вода.

В **главе 2** диссертации описаны синтез и методы исследования состава и строения соединений, кристаллизующихся в системах иодид переходного элемента – карбамид – иод – вода.

Для определения состава соединений и областей их существования при кристаллизации из водных растворов указанные системы изучали методом растворимости при 0 °С.

Синтез иодидов и полииодидов комплексов переходных элементов с мочевиной осуществляли, смешивая компоненты в соотношениях, отвечающим областям кристаллизации соответствующих соединений на диаграммах растворимости. Полученные соединения характеризовали данными химиче-

ского и рентгенофазового анализа, ИК спектрами. Структуру соединений изучали методом рентгеноструктурного анализа.

ИК спектры поглощения были получены с использованием спектрометров UR-20, Specord M-80 и Specord 75 IR в областях 400 – 4000 см<sup>-1</sup> совместно с В В Кравченко и М Г Зайцевой.

Рентгенограммы порошкообразных образцов получали на дифрактометрах ДРОН 4-13 и ДРОН-2 (CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 154,180$  пм, Ni фильтр,  $8^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ ). Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа собраны на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 ( $\lambda$ MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор) совместно с К К Палкиной и Н Е Кузьминой.

В главе 3 диссертации приведены полученные результаты и их обсуждение.

При изучении изотерм растворимости в системах, содержащих карбамидные производные иодидов тербия, тулия и лютеция, иод и воду, установлено образование инконгруэнтно растворимого соединения [Tb(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>·4I<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O и конгруэнтно растворимых соединений [Tm(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>·4I<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O и [Lu(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>·3I<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (рис. 1).

Результаты изучения равновесий в системах [Ln(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Ln = Tb, Tm, Lu), представляющих собой разрезы четверных системы LnI<sub>3</sub>-Ur-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, позволили систематизировать и дополнить литературные данные об образовании комплексных полииодидов в тройных системах [Ln(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С для всего ряда лантаноидов (кроме прометия). В большинстве случаев кристаллизуются комплексы состава [Ln(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>·4I<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O (Ln = La-Tm), имеющие инконгруэнтный тип растворимости в случае Ln = La-Ho, конгруэнтный тип растворимости для Ln = Er и Tm. При этом область кристаллизации комплексного полииодида в ряду лантаноидов уменьшается. Аналогичное соединение иттербия имеет температуру плавления ниже 0 °С и в данных условиях не кристаллизуется. Изменение температуры плавления [Ln(Ur)<sub>5</sub>]I<sub>3</sub>·4I<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O является закономерным: она понижается по ряду ланта-

ноидов от 30–40 °С (Ce–Nd) до –4 °С (Yb) Для  $L_n = Lu$  в изученных условиях кристаллизуется комплекс состава  $[Lu(Ur)_5]I_3 \cdot 3I_2 \cdot 7H_2O$

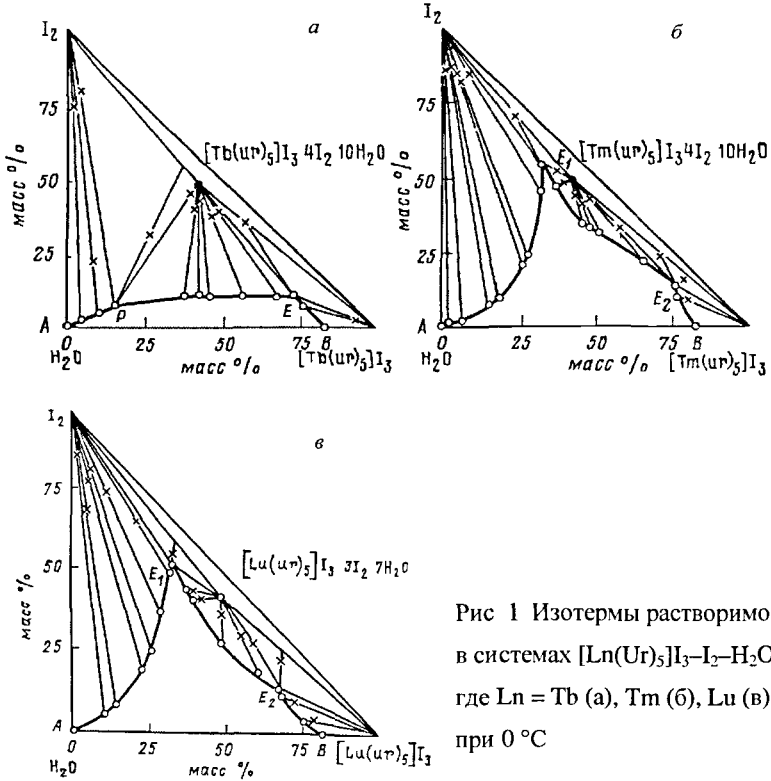


Рис 1 Изотермы растворимости в системах  $[L_n(Ur)_5]I_3-I_2-H_2O$ , где  $L_n = Tb$  (а),  $Tm$  (б),  $Lu$  (в), при 0 °С

Длина ветви кристаллизации иода на диаграммах растворимости закономерно увеличивается при переходе от легких к тяжелым лантаноидам. Соотношение  $I_2 : \Gamma$  в точке P ( $E_1$ ) на диаграммах растворимости увеличивается от 0,5 : 1 для  $L_n = La-Tb$  до 1,5–2 : 1 для  $L_n = Er-Lu$ . При этом соотношение  $I_2 : \Gamma$  в составе полииодидного комплексного аниона для тяжелых лантаноидов



дов, меняется от 1,2 1 для диспрозия до 1,9 1 для лютеция, что, вероятно, отвечает образованию комплексного аниона состава  $[I_8]^{2-}$  или смеси ионов  $[I_3]^-$  и  $[I_5]^-$  в жидкой фазе. При этом для единственного конгруэнтно растворимого комплекса состава  $[Ln(Ur)_5]I_3 \cdot 4I_2 \cdot 10H_2O$  (в случае  $Ln = Tm$ ) наблюдается максимальное отношение  $I_2 / I^-$  в эвтонической точке.

Наблюдаемые закономерности позволяют сделать вывод о влиянии размера центрального атома катионного комплекса на состав и свойства полииодидов лантаноидов.

Получить монокристаллы полииодидов пентакарбамидлантаноидов, пригодные для определения их структуры не удалось, поэтому в качестве объектов дальнейших исследований были выбраны соединения ряда d-элементов, которые образуют более устойчивые карбамидсодержащие полииодиды.

В системах  $MI_2-Ur-I_2-H_2O$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) кристаллизуются соединения с соотношением  $MI_2 / Ur / I_2$ , равным 1 / 6 / 3 и 1 / 8 / 2. В системе  $MnI_2-I_2-H_2O^*$  образуется полииодид аквакомплекса, в отличие от систем, содержащих иодиды кобальта и никеля, что можно объяснить стабилизирующей ролью большего по размеру катиона марганца. В присутствии лиганда различия в размерах комплексообразователя нивелируется.

---

\* Савинкина Е В , Аликберова Л Ю , Степин Б Д , Терентьева И А. Взаимодействие карбамидных комплексов иодида марганца с иодом в водной среде при 0 °С // Журн неорган химии 1988 Т 33 № 8 С 2170-2172

Савинкина Е В , Рукк Н С , Аликберова Л Ю , Степин Б Д , Терентьева И А. Взаимодействие иодидов некоторых переходных элементов с иодом в водной среде при 0 °С // Ж неорган химии 1989 Т 34 № 4 С 1048-1051

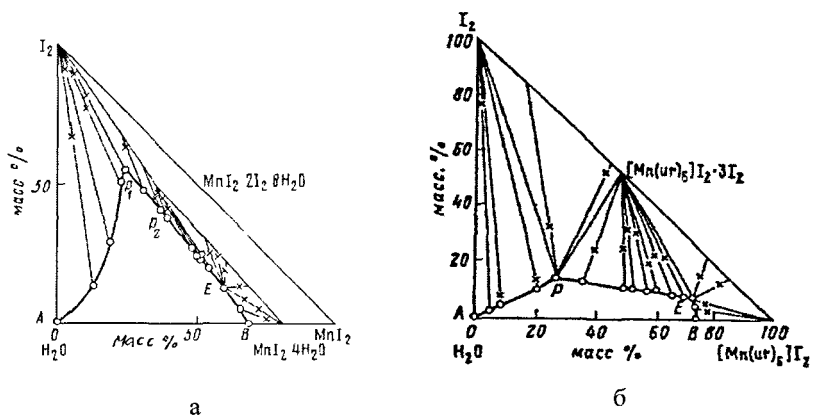


Рис 2 Изотермы растворимости в системах  $MnI_2-I_2-H_2O$  (а),  $[Mn(Ur)_6]I_2-I_2-H_2O$  (б) при  $0\text{ }^\circ\text{C}$

Данные по растворимости в системах  $[M(Ur)_6]I_2-I_2-H_2O$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) использованы для определения условий синтеза комплексных полиноидов d-элементов (табл 1)

**Таблица 1. Массы реагентов (в г на 100 г реакционной смеси) при синтезе полиноидов**

Соединение	$MI_2$	Ur	$I_2$
$[Mn(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$	21–28	40–50	10–14
$[Co(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$	23–33	30–40	5–13
$[Ni(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$	23–33	30–40	5–13
$[Mn(Ur)_6][I_8]$	32–40	18–25	15–22
$[Co(Ur)_6][I_8]$	43–53	14–21	7–17
$[Ni(Ur)_6][I_8]$	43–53	13–23	7–17
$[Fe(Ur)_6][I_3]_3$	16–18	19–22	50–52

Результаты исследования систем  $MnI_2 - I_2 - H_2O$  и  $[Mn(Ur)_6]I_2 - I_2 - H_2O$  (рис 2) говорят о том, что в присутствии  $I_2$  в растворе образуются полииодид-ионы. Максимальное молярное отношение  $I_2 / I^-$  в насыщенном растворе зависит от отношения  $MnI_2 / Ur$ . В отсутствие карбамида оно равно 1,3, а в отсутствие  $MnI_2$  – близко к нулю. Следовательно, образованию полииодидионов с высоким содержанием иода в водном растворе в большей степени способствует присутствие аквакомплексов, чем карбамидных комплексов. Однако кристаллизация полииодида аквакомплекса марганца наблюдается в очень узкой области. Устойчивый полииодид выделяется в твердом состоянии только в присутствии карбамида.

При комнатной температуре полииодид аквакомплекса марганца вообще не образуется, как и при взаимодействии иодидов кобальта и никеля с иодом в водном растворе<sup>†</sup>, а в присутствии мочевины образуются устойчивые полииодиды марганца, кобальта и никеля. На основе этого был разработан метод синтеза комплексных полииодидов этих элементов, защищенный авторским свидетельством.

При взаимодействии иодидов металлов с иодом в жидкой фазе образуются полииодид-ионы с высоким содержанием иода. Введение в реакционную смесь мочевины приводит к образованию комплексных катионов, что вызывает немедленную кристаллизацию соответствующих полииодидов. Проведение процесса при комнатной температуре приводит к образованию тех же продуктов, что и при 0 °С. В реакционную смесь не добавляют воду, поскольку для образования раствора достаточно того количества воды, которое содержится в кристаллогидратах исходных солей. Образовавшийся продукт теряет эту воду при изотермической сушке в эксикаторе над хлоридом кальция в течение суток.

---

<sup>†</sup> Аликберова Л Ю , Рукк Н С , Савинкина Е В , Степин Б Д , Терентьева И А. Способ получения комплексных полииодиодатов кобальта или никеля // Авт. свид. СССР № 1413054 от 01.04.88.

Все полученные комплексные иодиды и полииодиды d-элементов являются достаточно устойчивыми соединениями при нагревании до 40 °С и выше. Они не разлагаются при хранении на воздухе в течение нескольких недель, при хранении в эксикаторе в течение нескольких лет.

Методом РФА показано, что соединения марганца, кобальта и никеля аналогичного состава изоструктурны.

С целью выявления закономерностей структурных перестроек комплексных соединений при переходе от иодидов к полииодидам карбамидных производных переходных элементов было проведено систематическое рентгеноструктурное исследование соединений, кристаллизующихся в системах, содержащих  $M\text{I}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), карбамид, иод и воду. Для подтверждения правильности выводов о строении соединений привлекались данные ИК спектроскопии.

Структурными единицами  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]\text{I}_2$  являются комплексные катионы  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]^{2+}$  и анионы  $\Gamma^-$ . Атомы марганца координируют по вершинам октаэдра карбонильные атомы кислорода шести молекул мочевины. Кристаллы  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]\text{I}_2$  имеют слоистое строение: слои комплексных катионов чередуются с подсодержащими слоями, которые имеют вид сочлененных шестичленных циклов с длиной сторон 4,468 и 4,737 Å. Слоистая структура стабилизирована системой водородных связей типа N–H...I.

Структурными единицами соединения  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$  являются комплексные катионы  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]^{3+}$  аналогичного строения и анионы  $\Gamma^-$ . Кристаллы  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$  имеют стопочное строение. Стопки из анионов иода образуют каналы с сечением в форме шестиугольника. Стопки комплексных катионов располагаются внутри этих каналов. Кратчайшее расстояние Fe–Fe и I–I в стопках равно 6,966 и 4,777 Å, соответственно. Между комплексными катионами и иодид-ионами, образующими стенки канала, существует N–H...I-взаимодействие типа N–H...I. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при взаимодействии иодида железа(II) с карбамидом происходит

окисление железа до степени окисления (+III) Это подтверждается данными магнетохимических исследований, выполненных Н С Рукк

Структурными единицами комплекса  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2$  являются комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  и иодид-ионы Атом кобальта в комплексном катионе октаэдрически координирует карбонильные атомы кислорода четырех молекул карбамида, расположенных в экваториальной плоскости и атомы кислорода двух молекул воды в аксиальных позициях Структура комплексного катиона в  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  стабилизирована системой водородных связей типа N–H...O с участием соседних молекул карбамида Кристаллическая структура  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2$  является слоистой (рис 3) Слои, состоят из чередующихся колонок катионов и анионов Расстояния Co...Co между комплексными катионами в колонке составляют 7,29 Å Расстояния I...I в иодсодержащих колонках меняются в пределах 4,826–4,902 Å Соседние колонки объединены системой водородных связей типа O–H...I и N–H...I

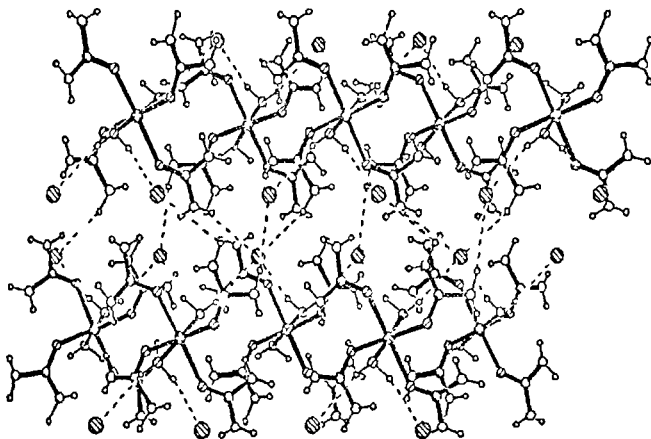


Рис 3 Структура  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2$

Препаративным путем получен комплекс состава  $\text{CoI}_2 \cdot \text{Ur} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . На основании рентгеноструктурного анализа было показано, что координационная формула соединения имеет вид  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Основными структурными единицами соединения являются комплексный катион  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , комплексный анион  $[\text{CoI}_4]^{2-}$  и внешнесферная молекула воды. В комплексном катионе атом кобальта имеет октаэдрическое окружение из атомов кислорода двух молекул мочевины и четырех молекул воды. Одна молекула карбамида занимает аксиальное положение, а вторая находится в экваториальной плоскости. В комплексном анионе атом кобальта имеет тетраэдрическое окружение из атомов иода. Внешнесферная молекула воды связана водородными связями с координированными молекулами воды и выступает в качестве своеобразного мостика между двумя комплексными катионами. Кристаллическая структура соединения  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  является слоистой (рис. 4).

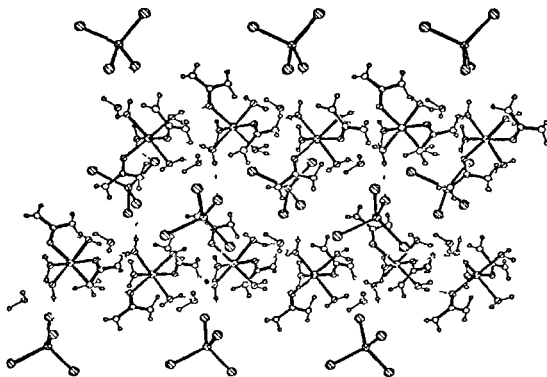


Рис. 4 Структура  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Таблица 2. Положение полос поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (амид I) в ИК спектрах соединений.**

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$
Ur	1686
$[\text{Mn}(\text{Ur})_6]_2$	1640
$[\text{Fe}(\text{Ur})_6]_3$	1630
$[\text{Mn}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	1665
$[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	1640
$[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoL}_4] \text{H}_2\text{O}$	1640
$[\text{Mn}(\text{Ur})_6]_2 \cdot 4\text{Ur}$	1675 1660 1625
$[\text{Co}(\text{Ur})_6]_2 \cdot 4\text{Ur}$	1683 1660 1620
$[\text{Ni}(\text{Ur})_6]_2 \cdot 4\text{Ur}$	1680 1668 1620
$[\text{Mn}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$	1680 1668 1620
$[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$	1685 1670 1620
$[\text{Ni}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$	1680 1630 1620
$[\text{Mn}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$	1650
$[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$	1630
$[\text{Ni}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$	1620
$[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$	1630

Слои состоят из чередующихся колонок катионов и анионов. Комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  в колонке объединены с соседними катионами и соседними молекулами воды посредством водородных связей типа O–H...O. Соседние колонки объединены системой водородных связей типа O–H...I. Следует отметить, что разделение лигандов при образовании карбамидных комплексов кобальта ранее не наблюдалось.

В ИК спектрах исследованных соединений наблюдается понижение частот полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям C=O (табл. 2). Таким образом, методами ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что во всех исследованных комплексах иодидов переходных элементов с карбамидом наблюдается координация карбамида через атом ки-

слорода При этом координационное число центрального атома всегда равно шести При большом содержании карбамида в составе соединения в ИК спектрах наблюдается расщепление полос поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , что свидетельствует о наличии как координированных, так и некоординированных молекул карбамида В условиях дефицита карбамида оно достигается за счет дополнительной координации молекул воды При этом в случае очень низкого содержания карбамида (комплекс состава 1 : 1) происходит разделение лигандов с образованием комплексного катиона, содержащего в внутренней сфере молекулы карбамида и воды, и комплексного аниона  $[\text{CoI}_4]^{2-}$

Строение соединений  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) изучено на примере комплексного полииодида кобальта Структурными единицами  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  являются октаэдрические комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{Ur})_6]^{2+}$  и centrosymmetric комплексные анионы  $[\text{I}_8]^{2-}$  Анионы  $[\text{I}_8]^{2-}$  почти плоские Центральная молекула иода координирует два диiodодатных аниона  $[\text{I}(\text{I}_2)]^-$ , которые *транс*-ориентированы по отношению к комплексообразователю  $\text{I}_2$  В кристалле соединения  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  анионы  $[\text{I}_8]^{2-}$  располагаются слоями Внутри слоя октаидиодные анионы разделены короткими межслойными расстояниями ( $\text{I}(1) - \text{I}(7)$  3,930,  $\text{I}(3) - \text{I}(5)$  3,748 Å), что позволяет представить их в виде сочлененных шестичленных колец, образующих своеобразную ячеистую структуру В пространстве эти ячейки, располагаясь друг над другом, образуют каналы, внутри которых располагаются комплексные катионы  $[\text{Co}(\text{Ur})_6]^{2+}$  (рис 5) Полиидидные слои стабилизируются за счет образования водородных связей типа N-H ... I с участием лигандов комплексных катионов



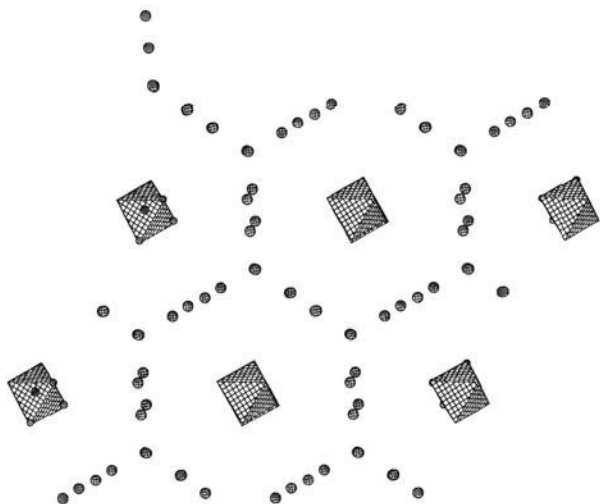


Рис. 5. Структура  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$ .

При сравнении структуры  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  со структурой соединения  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]\text{I}_2$ , содержащего аналогичный катион, можно отметить перестройку слоя из атомов иода. Сторона каждого шестиугольника состоит уже не из двух, а из четырех атомов иода, и ее длина возрастает более чем в два раза. При этом между атомами иода существует ковалентное взаимодействие. Катионные комплексы образуют не слои, чередующиеся со слоями из атомов иода, а стопки, располагающиеся в каналах, сформированных шестиугольниками из атомов иода. Таким образом, образующуюся структуру можно считать не слонистой, а канальной.

Основными структурными единицами кристалла  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  являются октаэдрические комплексные катионы  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]^{3+}$  и линейные триодид-анионы. Между собой триодид-анионы объединены межйонными контактами  $\text{I}(1) \cdots \text{I}(6)$  3,769 Å,  $\text{I}(3) \cdots \text{I}(7)$  3,918 Å и  $\text{I}(4) \cdots \text{I}(9)$  4,021 Å в виде бесконечных зигзагообразных цепей. В кристалле  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  полииодидные цепи ориентированы таким образом, что образуют каналы в форме шестигранни-

ков. Стопки комплексных катионов располагаются внутри этих каналов (рис. 6). Полиiodидные цепи стабилизируются межионными водородными связями типа  $N-H \cdots I$ . В случае комплексов железа при переходе от иода к полииодиду также происходит увеличение размера шестиугольных "сот" и образование более плотной канальной структуры.

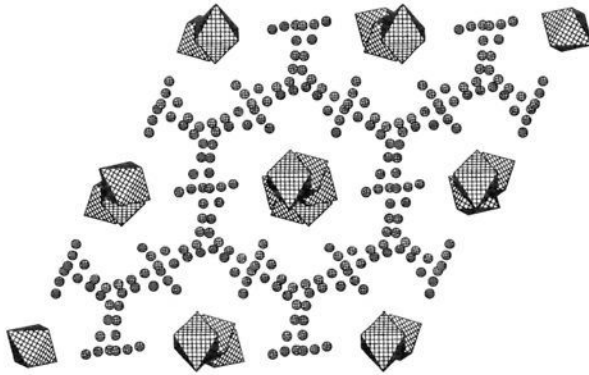


Рис. 6. Структура  $[Fe(Ur)_6][I_3]_3$ .

Выполнено рентгеноструктурное исследование изоструктурных соединений  $[Ni(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  и  $[Co(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$ . Структурными единицами кристаллов  $[Ni(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  и  $[Co(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  являются октаэдрические катионные комплексы  $[M(Ur)_6]^{2+}$ , линейные трииодид-анионы  $[I_3]^-$  и свободные молекулы карбамида. Внешнесферные молекулы карбамида различаются способностью образовывать ассоциаты. Одни из них изолированы друг от друга; другие – объединены друг с другом водородными связями в димеры. В кристаллах комплексов трииодид-анионы образуют стопки, которые расположены слоями. Иодсодержащие слои чередуются со слоями, образованными колонками из карбамидных комплексов и внешнесферных молекул мочевины (рис. 7). В кристаллической структуре соединений состава  $[Ni(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  и  $[Co(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  реализуется сложная система водородных связей. В соединении никеля трииодид-анионы связаны с карбамидными комплексами металлов и с внешнесферными молекулами мочевины, не образующими диме-

ры, в соединении кобальта – только с карбамидными комплексами. Внешнесферные молекулы мочевины, образующие димер, объединены Н-взаимодействием типа N–H...O с карбамидными комплексами. Кроме того, наблюдается Н-связывание внутри самих карбамидных комплексов.

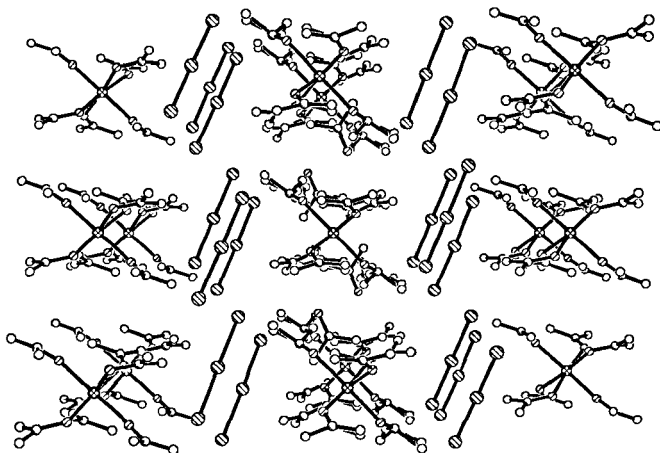


Рис 7 Структура  $[\text{Ni}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$

Следует отметить, что слоистая структура соединений состава  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  отличается от структуры соединений состава  $[\text{M}(\text{Ur})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{Ur}$ , из которых они могут быть получены при введении иода. Для декакарбамидных комплексов иодидов кобальта и никеля ранее было установлено клатратно-координационное строение. В структуре таких соединений были выделены колонки из комплексных катионов, зигзагообразные цепочки галогенид-ионов и ленты и цепи из внешнесферных молекул карбамида. При этом роль структурообразователя отведена карбамиду. При образовании полииодидов структура становится слоистой, а карбамид перестает быть главным структурообразователем.

Для определения влияния соотношения исходных карбамида и иода на состав и строение полученной комплексной соли целесообразно сравнить

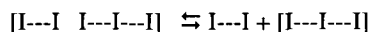
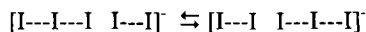
строение  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$ ,  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  и  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  В кристаллах  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) слои, образованные стопками изолированных диодоидат-ионов, чередуются со слоями, образованными колонками из катионных комплексов  $[\text{M}(\text{Ur})_6]^{2+}$  и внешнесферных молекул карбамида В кристаллах  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  внешнесферные молекулы карбамида отсутствуют, диодоидатные анионы объединены в зигзагообразные цепи В пространстве эти цепи ориентированы таким образом, что образуют каналы в форме шестигранника, внутри которых находятся колонки октаэдрических комплексов металла В соединении  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  иодсодержащие анионы объединены уже не в цепи, а в сочлененные 6-членные кольца Таким образом также формируется канальная структура Стенки каналов образованы полииодидными ионами, а внутри каналов располагаются комплексные катионы С ростом содержания иода в исходной смеси происходит образование более богатых иодом анионов, вытеснение ими внешнесферных молекул карбамида и образование более сложных ассоциатов

Наличие каналов типично для структуры комплексных соединений полииодидов, хотя, как правило, каналы образованы стопками комплексов металлов с органическими лигандами, а внутри каналов располагаются полииодидные цепи В противоположность этому, в формировании структуры соединений, изученных в данной работе, определяющую роль играет иод

Сравнение структурных данных с результатами определения электропроводности позволяют сделать вывод, что для исследованных полииодидов отсутствует прямая зависимость значений электропроводности от содержания иода в соответствующих соединениях (табл 3)

Из изученных карбамидсодержащих соединений наиболее сложные полииодид-ионы найдены в  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  Октаиодид-ионы связаны короткими контактами в двумерную сетку, которую можно представить в виде сочлененных шестичленных колец Однако комплексные соединения данного состава обладают наименьшей электропроводностью по сравнению с другими карбамидными производными Если считать, что заряд в полииодидах пере-

носится по механизму Гротгуса, то в данном случае его реализация затруднена, так как в структуре  $[M(Ur)_6][I_8]$  содержатся не цепочки из атомов иода, а "графитоподобные" слои



**Таблица 3. Электропроводность карбамидсодержащих полииодидов переходных элементов**

Соединение	Электропроводность ( $\sigma$ ), С/см*	Структурный мотив из атомов иода
$[M(Ur)_6][I_8]$ (M = Mn, Co, Ni)	$3,6 \cdot 10^{-6} - 9,8 \cdot 10^{-6}$	Сочлененные кольца
$[Mn(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$ (M = Mn, Co, Ni)	$9,0 \cdot 10^{-6} - 2,2 \cdot 10^{-5}$	Слои, образованные колонками
$[Fe(Ur)_6][I_3]_3$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Каналы, образованные цепочками

В комплексах  $[M(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  и  $[Fe(Ur)_6][I_3]_3$  полииодидная подрешетка построена из трииодид-ионов. Различия в расстояниях между трииодид-ионами находят отражение в значениях электропроводности соединений.

В кристаллах  $[M(Ur)_6][I_3]_2 \cdot 2Ur$  расстояния между трииодид-ионами короче, чем удвоенный ван-дер-ваальсовый радиус атома иода. Однако оно слишком велико, чтобы можно было говорить об образовании бесконечной цепочки из атомов иода, хотя очень слабое взаимодействие между трииодид-ионами, безусловно, все же существует. Отсутствие бесконечной полииодидной цепи препятствует реализации механизма Гротгуса, что приводит к сравнительно низким значениям электропроводности для данных соединений.

\* Савинкина Е В, Рукк Н С, Аликберова Л Ю. Электропроводные соединения с повышенным содержанием иода // Координационная химия, 1998, 24, № 12, 934–935

Электропроводность  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  выше, чем для других карбамидных производных. Сравнительно короткие расстояния между триодид-ионами позволяют говорить об образовании бесконечных полииодидных цепей, вдоль которых возможен перенос заряда.

Таким образом, электропроводность коррелирует не с составом, а со структурой полииодид-ионов и их взаимным расположением в пространстве.

## Выводы

1 Изучено фазовое равновесие в трех тройных системах, включающих карбамидные производные иодидов лантаноидов (тербия, тулия, лютеция), иод и воду при  $0^\circ\text{C}$ , установлены состав, области кристаллизации и характер растворимости образующихся в системах полииодидов.

2 Разработан метод синтеза карбамидсодержащих полииодидов марганца, кобальта и никеля с использованием данных по изучению фазовых равновесий в тройных системах, включающих иодид металла или его карбамидное производное, иод и воду при  $0^\circ\text{C}$ .

3 Выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы различными методами соединения состава  $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$ ,  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ ,  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$ ,  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Показано, что соединения марганца, кобальта и никеля состава  $([\text{M}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2, [\text{M}(\text{Ur})_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{Ur}, [\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_8], [\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur})$  изоструктурны друг другу.

4 Установлено, что комплексы  $[\text{Mn}(\text{Ur})_6]\text{I}_2$  и  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6]\text{I}_3$  содержат комплексные катионы, имеющие почти правильную октаэдрическую форму, и иодид-ионы. В соединениях иодидов металлов с карбамидом в условиях дефицита лиганда координационное число 6 в комплексном катионе достигается за счет координации дополнительных молекул воды (например,  $[\text{Co}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{I}_2$ ) или разделения комплексообразователя между катионным и анионным комплексами ( $[\text{Co}(\text{Ur})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{CoI}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Комплексы марганца и кобальта имеют слоистую, а комплекс железа – стопочную структуру.

5 Установлено, что полииодиды карбамидных комплексов переходных элементов  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$ ,  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$ ,  $[\text{Ni}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  содержат комплексные катионы  $[\text{M}(\text{Ur})_6]^{2+}$  и комплексные анионы  $[\text{I}_3]^-$  ( $[(\text{I})_2]^-$ ) или  $[\text{I}_8]^{2-}$  ( $[(\text{I}_2)(\text{I}_3)_2]^{2-}$ ), а также внешнесферные молекулы карбамида (в случае  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$ ). В кристалле  $[\text{Fe}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_3$  цепи из трииодид-ионов образуют каналы в форме шестигранников. В кристалле  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  анионы  $[(\text{I}_2)(\text{I}_3)_2]^{2-}$  объединены в сочлененные шестичленные кольца – “соты”. В кристаллах  $[\text{M}(\text{Ur})_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2\text{Ur}$  имеются слои, образованные стопками изолированных трииодид-ионов.

6 Выявлено, что с уменьшением размера катиона в ряду лантанондов при переходе от иттербия к лютецию происходит изменение числа атомов воды в составе полииодида. Для ряда марганец, кобальт, никель кристаллизация полииодида аквакомплекса наблюдается только в случае марганца, имеющего наибольший размер катиона. В присутствии мочевины различия в размерах комплексообразователя нивелируются.

7 Установлено, что в формировании кристаллической структуры полииодидов, изученных в данной работе, на супрамолекулярном уровне определяющую роль играет водород.

8 Показано, что образование полииодидной цепочки способствует увеличению электропроводности соединений.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

- 1 Аликберова Л Ю , Рукк Н С , Степин Б Д , Терентьева И А \* О полииодоидатах карбамидных производных лантаноидов // Журн неорган химии 1987 Т 32 № 7 С 1733–1737
- 2 Козлова И А , Савинкина Е В , Аликберова Л Ю Влияние природы комплексного катиона на состав полииодоидатов, кристаллизующихся из водных растворов // Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Москва 1998 С 145
- 3 Козлова И А , Савинкина Е В , Кузьмина Н Е , Палкина К К , Аликберова Л Ю Синтез и структура новых комплексных соединений переходных металлов с карбамидом и иодом // Тезисы докладов XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений Иваново 1999 С 56
- 4 Кузьмина Н Е , Палкина К К , Савинкина Е В , Козлова И А , Кузнецов Н Т Синтез и кристаллическая структура  $[\text{Co}(\text{Ur})_6][\text{I}_8]$  // Журнал неорган химии 2000 Т 45 № 1 С 10–14
- 5 Кузьмина Н Е , Палкина К К , Савинкина Е В , Козлова И А О продуктах взаимодействия иодидов марганца(II) и железа(II) с карбамидом сравнение структуры и свойств // Журнал неорган химии 2000 Т 45 № 3 С 395–400
- 6 Кузьмина Н Е , Палкина К К , Савинкина Е В , Кузнецов Н Т , Козлова И А Синтез и кристаллическая структура дианоидатов карбамидных производных никеля(II) и кобальта(II)  $[\text{Ni}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6][\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$  и  $\text{Co}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6[\text{I}_3]_2 \cdot 2(\text{CON}_2\text{H}_4)$  // Журнал неорган химии 2000 Т 45 № 5 С 780–789
- 7 Кузьмина Н Е , Палкина К К , Савинкина Е В , Бирюков Д А , Козлова И А Образование комплексов иодида кобальта с карбамидом в

---

\* Фамилия была изменена при бракосочетании



условиях дефицита лиганда // Журнал неорган химии 2001 Т 46 № 8  
С 1324–1331

8 Кузьмина Н Е , Савинкина Е В , Козлова И А Исследование строения соединений, кристаллизующихся в системах  $MI_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) – карбамид – иод – вода // Тезисы докладов Международной конференции "Физико-химический анализ жидкофазных систем" Саратов 2003 С 163

9 Савинкина Е В , Козлова И А , Палкина К К Структурные перестройки водных растворов при кристаллизации комплексных полииодидов переходных элементов // Тезисы докладов IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворе" Плес 2004 С 154

10 Савинкина Е В , Козлова И А , Замилацков И А Кристаллизация комплексных полииодидов переходных металлов из водных и неводных растворов // Тезисы докладов III Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации" Иваново 2004 С 152

Подписано в печать 11 04 07 Тираж 100 экз  
Отпечатано в типографии «ГЕЛИОПРИНТ» Заказ № 450