

УДК 546.650

ОДНОВАЛЕНТНЫЙ ТУЛИЙ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА TmI

© 2023 г. А. А. Фагин¹, С. Ю. Бухвалова¹ *, В. А. Куропатов¹, М. Н. Бочкарев¹, **

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: sv-4.4.1991@iomc.ras.ru

**e-mail: mboch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 02.09.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 25.10.2022 г.

Реакцией опилок тулия с иодом при 680°C получена трудно разделяемая смесь продуктов А, состоящая из металлического тулия (65%), TmI₂ (14%) и TmI (21%). Иодид одновалентного тулия не удается выделить в индивидуальном состоянии, но его присутствие в продуктах подтверждается, кроме магнитных измерений, реакциями с нафталином и перилоном, протекающими в мягких условиях. Реакция TmI с нафталином, протекающая при –40°C, дает комплекс трехвалентного тулия с дианионом нафталина [TmI(C₁₀H₈)(DME)₃]. Многостадийная реакция с перилоном начинается с образования анион-радикального комплекса двухвалентного тулия [(TmI)⁺(C₂₀H₁₂)^{–•}(DME)₃] и заканчивается формированием комплекса трехвалентного тулия [(TmI)²⁺(C₂₀H₁₂)^{2–}(DME)₃]. Присутствие в реакционной смеси на начальном этапе анион-радикального интермедиата подтверждено данными спектроскопии ЭПР.

Ключевые слова: одновалентный тулий, иодид тулия, магнитный момент, реакционная способность, нафталин, перилон, анион-радикал

DOI: 10.31857/S0132344X22600357, EDN: PORYUS

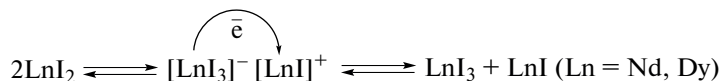
Проблема получения и определения свойств соединений, содержащих одновалентный металл — одна из наиболее трудных в химии лантаноидов. Среди элементов III группы, не имеющих *f*-электронов (Sc, Y, La), только для скандия был получен комплекс, содержащий металл в степени окисления +1: трехпалубный π -ареновый комплекс [(*t*-Bu)₂C₂P₃][Sc(*t*-Bu)₂C₃P₃][Sc(*t*-BuC)₂C₂P₃] был синтезирован соконденсацией паров скандия и алкилфосфина *t*-BuC=P в смеси с комплексом Sc²⁺ [Sc(*t*-BuC)₂C₂P₃]₂ [1]. Валентное состояние скандия подтверждает эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф}}$) продуктов (3.98 М.Б. для Sc(I) и 1.7 М.Б. для Sc(II)), спектр ЭПР для комплекса Sc(II) и данные РСА для комплекса Sc(I) [1, 2].

Для моноиодида лантана LaI, полученного длительным нагреванием LaI₃ с металлическим лантаном при 750°C [3], валентное состояние авторы работы не приводят, однако металлоподобные свойства вещества говорят о формально трехвалентном состоянии металла. Подобные бинарные галогениды состава LnX₂, обладающие металлической проводимостью, получены для большинства лантаноидов [4]. В ряду лантаноидов одновалентные производные без строгого подтверждения валентного состояния металла и химических характеристик известны для Pr, Sm, Tb, Tm и Yb. Сообщается, что хлорид одновалентного самария образуется при

гамма-облучении дихлорида SmCl₂ в матрице KCl [5]. Основанием для предположения является полоса при 545 нм, появляющаяся в спектре поглощения при облучении, и одновременное уменьшение полос двухвалентного хлорида. Образование галогенидов одновалентного иттербия YbX постулируется в реакциях металлического иттербия с алкилгалогенидами RX в специфических условиях реакции молекулярного пучка атомов иттербия при 480°C с газообразными алкилгалогенидами [6]. В качестве подтверждения приводится возбуждаемая лазером флуоресценция в области 5350–6450 Å, отнесенная к эмиссии молекул YbX. В аналогичных условиях были получены анионные бор-лантаноидные кластеры LnB₈[–] (Pr, Tb, Tm, Yb), присутствие которых в потоке ионов, генерируемых при лазерном одновременном испарении металла и бора, зарегистрировано методом масс-спектрометрии [7]. В поиске не содержащих ртуть люминесцентных материалов для газоразрядных ламп высокого давления были протестированы трииодиды гадолиния, диспрозия, гольмия и тулия [8, 9]. Было установлено, что все соединения в газоразрядной плазме при 3000–4000 К генерируют излучение в области 450–700 нм, спектр которого отнесен к эмиссии молекул LnI. Предполагается, что иодиды одновалентных неодима и

диспрозия LnI образуются в виде чрезвычайно активных промежуточных частиц при диспро-

порционировании диiodидов LnI_2 в среде тетрагидрофурана или диметоксиэтана (ДМЭ) [10].



Высокая реакционная способность NdI и DyI обуславливает легко протекающие реакции диiodидов NdI_2 и DyI_2 с реагентами, инертными по отношению к диiodидам других лантаноидов, включая тулий [4, 11]. Эта особенность позволяет получить дополнительное косвенное подтверждение образования одновалентного тулия в ниже приведенных реакциях.

Ранее мы установили, что реакции металлического тулия с иодидом калия и диiodида тулия TmI_2 с диiodидом неодима NdI_2 приводят к образованию смесей иодидов, содержащих, согласно данным магнитных измерений, иодид одновалентного тулия TmI с электронной конфигурацией металла $4f^{14}$ [12]. В обеих реакциях образующаяся трудно разделяемая смесь продуктов содержит другие химически активные компоненты, что затрудняет исследование свойств целевого TmI . В настоящей работе сообщается о разработке более удобного метода получения TmI и исследовании его реакционной способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводили в вакуумированных запаянных ампулах из боросиликатного стекла Рухе объемом 2–3 мл в условиях, исключающих контакт с воздухом. В реакциях использовали опилки Tm (22–40 меш) и иод (98.7%). Перед использованием иод очищали двукратной возгонкой в вакууме. ДМЭ осушали, выдерживая над бензофенон-кетимом натрия, и отбирали в реакцию конденсацией в вакууме. Содержание тулия в образцах определяли комплексонометрически с использованием ксиле-нола оранжевого в качестве индикатора. Содержание иода определяли с использованием обратной аргентометрии (по методу Фольгарда).

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 4000–450 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario ELcube Analyzer. ЭПР спектры регистрировали на спектрометре Bruker ESR 200D-SCR. Измерение магнитных моментов выполняли при комнатной температуре на изготовленном в лаборатории приборе, основанном на методе Фарадея, с использованием сравнения с известными образцами, как описано ранее [13]. Ошибка измерений не превышает 5%. Для нагревания образцов использовали трубчатую печь Nabertherm.

Рентгеноструктурные данные получены на дифрактометре SMART APEX (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ϕ – ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Синтез TmI . Опилки тулия (200 мг, 1.2 ммоль) помещали в ампулу (50 × 10 мм) и нагревали до 700°C в динамическом вакууме для удаления адсорбированных газов и воды. После охлаждения к опилкам добавляли иод (75 мг, 0.3 ммоль), ампулу запаивали и смесь перемешивали продолжительным встряхиванием. Ампулу устанавливали в горизонтальное положение и смесь встряхиванием распределяли равномерно по всей длине ампулы. Один конец ампулы нагревали газовой горелкой до воспламенения смеси. В течение нескольких секунд горящая зона распространялась вдоль всего слоя реакционной смеси. Ампулу с образовавшимся черно-коричневым слитком иодидов помещали в печь и нагревали в течение 1 ч при 680°C. После остывания образовавшийся слиток охлаждали в жидком азоте и разбивали осторожным постукиванием ампулы о твердую поверхность. Часть полученной смеси продуктов (А) использовали для измерения магнитного момента. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ образца найден равным 6.0 М.Б. Принимая во внимание стехиометрию исходных реагентов и состав полученного вещества (металлический тулий ($\mu_{\text{эфф}}$ 7.5 М.Б.), TmI_2 ($\mu_{\text{эфф}}$ 4.5 М.Б.) и TmI ($\mu_{\text{эфф}}$ 0.0 М.Б.)), найденный магнитный момент соответствует смеси $\text{Tm}(\text{мет.})$ 65%, TmI_2 14% и TmI 21%, что, в свою очередь, соответствует выходу целевого TmI 73 мг (41%).

Реакция TmI с нафталином. К 300 мг смеси А, полученной аналогично предыдущему эксперименту, при температуре –40°C добавляли раствор 34 мг (0.268 ммоль) нафталина в 7 мл ДМЭ. При перемешивании раствор окрашивался в ярко-зеленый цвет. Раствор декантацией отделяли от осадка опилок тулия, которые еще раз промывали ДМЭ. Из объединенных растворов удаляли растворитель конденсацией в вакууме. Образовался продукт в виде темно-зеленого некристаллического крайне чувствительного к воздуху твердого вещества. Осадок промывали эфиром и высушили в вакууме. Выделили 190 мг зеленого мелкокристаллического порошка. При перекристаллизации продукта из ДМЭ получено 112 мг зеленых кристаллов $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ (подтверждено данными РСА [14]) и 75 мг (40% в расчете на образовавшийся одновалентный Tm) комплекса

[TmI(C₁₀H₈)(DME)₃] (I) в виде бесцветного некристаллического порошка. Магнитный момент 7.1 М.Б.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 1460, 1377, 1290, 1285, 1250, 1240, 1150, 1112, 1084, 1071, 1019, 971, 856, 830, 791, 726, 577, 559).

Найдено, %: C 37.91; H 5.57.

Для C₂₂H₃₈O₆ITm

вычислено, %: C 38.05; H 5.52.

Реакция TmI с периленом. К 284 мг смеси А, полученной аналогично предыдущему эксперименту, добавляли перилен (61 мг, 0.24 ммоль) и при температуре -60°C конденсацией в вакууме добавляли 6 мл ДМЭ. Наблюдали мгновенное образование темно-синего раствора. В течение 5 мин цвет раствора изменился на зеленый. Раствор отделяли декантацией от осадка опилок металла. Осадок промывали эфиром и высушивали в вакууме. Получено 140 мг зеленого мелкокристаллического порошка, дробной перекристаллизацией которого из ДМЭ получено 28 мг темно-зеленых кристаллов TmI₂(DME)₃ (идентифицирован методом РСА [14]) и 110 мг (52% в расчете на образовавшийся одновалентный Tm) бледно-зеленого мелкокристаллического порошка [TmI(C₂₀H₁₂)(DME)₃] (II). Магнитный момент 7.0 М.Б.

ИК спектр (ν , см⁻¹): 1945, 1849, 1593, 1462, 1379, 1259, 1209, 1094, 1016, 961, 869, 840, 783, 723, 663, 616, 480, 475).

Спектр УФ-вид. (ДМЭ): $\lambda_{\max}$, 515 нм.

Найдено, %: C 46.61; H 5.11.

Для C₃₂H₄₂O₆ITm

вычислено, %: C 46.96; H 5.17.

Для регистрации ЭПР спектра продуктов реакции проводили непосредственно в аналитической ампуле, добавляя ДМЭ к смеси перилена и иодидов тулия при температуре 170 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке метода получения TmI прямой реакцией тулия с иодом было установлено, что смесь иодидов с наибольшим содержанием целевого продукта (21%), соответствующим наименьшему магнитному моменту смеси (6.0 М.Б.), образуется при использовании двукратного мольного избытка металла. Начальная стадия синтеза (2–3 с) сопровождается яркой вспышкой и большим выделением тепла. Несмотря на развивающуюся в зоне реакции высокую температуру (выше 1300°C), процесс не успевает завершиться. Образующийся в виде темно-коричневого слитка про-

дукт имеет $\mu_{\text{эфф}}$ 6.9 М.Б. в расчете на содержащийся тулий, что соответствует смеси Tm(мет.) 77%, Tm²⁺ 21% и Tm¹⁺ 2%. При последующем нагревании образца при температуре 680°C магнитный момент понижается и через 1 ч достигает значения 6.0 М.Б. С учетом соотношения взятых в реакцию тулия и иода полученная величина $\mu_{\text{эфф}}$ может отвечать композиции Tm(мет.) 65%, Tm²⁺ 14% и Tm¹⁺ 21%. Дальнейшее нагревание в тех же условиях приводит к повышению $\mu_{\text{эфф}}$.

Для подтверждения образования одновалентного иодида TmI в реакциях тулия с иодом и исследования его реакционной способности проведены реакции с нафталином и периленом. Ранее было показано, что побочный TmI₂, всегда присутствующий в продукте А в виде неотделимой примеси, по отношению к нафталину инертен [15]. В настоящем исследовании мы установили, что перилен тоже не реагирует с TmI₂ даже при нагревании до 60°C в растворе ДМЭ. В отличие от этого добавление ДМЭ к смеси продукта А и нафталина при -40°C приводит к немедленному образованию темно-зеленого раствора. Остающийся после удаления растворителя темно-зеленый мелкокристаллический продукт при комнатной температуре быстро светлеет, образуя через несколько минут смесь зеленых кристаллов TmI₂(DME)₃ и бесцветного вещества, элементный состав и ИК-спектр которого отвечают формуле TmI(C₁₀H₈)(DME)₃ (I). Магнитный момент продукта 7.7 М.Б. соответствует трехвалентному тулию. Наблюдаемые превращения объясняются, по-видимому, окислением на начальной стадии одновалентного тулия нафталином с образованием неустойчивого зеленого комплекса двухвалентного тулия с анион-радикалом нафталина [(TmI)⁺(C₁₀H₈)^{-•}], который вследствие внутримолекулярного переноса электрона быстро трансформируется в устойчивый бесцветный комплекс трехвалентного тулия с дианионом нафталина [(TmI)²⁺(C₁₀H₈)²⁻(DME)₃] (схема 1). Попытки зарегистрировать спектр ЭПР анион-радикала нафталина в интермедиате [(TmI)⁺(C₁₀H₈)^{-•}] или провести измерение магнитного момента оказались безуспешными из-за его крайне низкой стабильности. Попытки получить конечный стабильный продукт в виде кристаллов, пригодных для РСА, также были безуспешны; можно предположить, что структура этого комплекса сходна с таковой его диспрозиевого аналога [DyI(C₁₀H₈)(DME)₂], ранее полученного из диiodида диспрозия и нафталина [16].

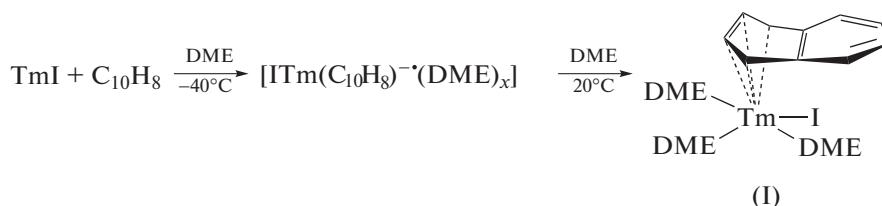


Схема 1.

Возможным альтернативным объяснением легко протекающей реакции нафталина с продуктом А могла бы быть активация поверхности тулия иодом. Известно, что такой прием нередко используется для активации не только непереходных металлов [17–19], но и лантаноидов [20, 21]. Однако в данном случае активация металла иодом не происходит, что было установлено в отдельном эксперименте, который показал, что активированный иодом тулий в принятых условиях с нафталином не реагирует.

Перилен, так же как нафталин, легко реагирует с TmI , но образующиеся продукты в этом случае более устойчивы, что позволило зарегистрировать ЭПР спектр интермедиата (рис. 1). Наблюдающееся в процессе взаимодействия изменение цвета реакционного раствора, появление и быстрое затухание ЭПР спектра анион-радикала перилена и состав конечного продукта свидетельствуют о многостадийном характере реакции (схема 2). Предполагается, что на первой стадии моноиодид TmI восстанавливает перилен до анион-радикала, образуя темно-синий комплекс двухвалентного тулия $[\text{ITm}^{2+}(\text{C}_{20}\text{H}_{12})^-\cdot(\text{DME})_3]$.

В спектре ЭПР раствора обнаруживается один уширенный сигнал (ширина линии 4.9 Гс, $g = 2.0010$). При повышении температуры интенсивность сигнала быстро падает; при 260 К сигнал пропадает полностью. Одновременно с падением интенсивности сигнала цвет раствора меняется на зеленый, а спектр постепенно превращается в

суперпозицию двух сигналов. По сравнению с первичным, интенсивность вторичного сигнала значительно ниже. Вторичный спектр хорошо разрешен, его параметры характерны для свободного анион-радикала перилена [22]. Отсутствие анизотропного уширения и значение g -фактора первого сигнала позволяют отнести его к моноядерному продукту восстановления перилена моновалентным иодидом тулия (интермедиат). В этом случае неспаренный электрон должен быть преимущественно делокализован на анион-радикале перилена, а неразрешенная сверхтонкая структура спектра может быть связана с асимметрией координации катиона тулия, что сопровождается снижением симметрии делокализации спиновой плотности по периленовому фрагменту. Образование небольшого количества свободного анион-радикала перилена, обнаруживаемого методом ЭПР, может быть объяснено частичным распадом нестабильного анион-радикального интермедиата с повышением температуры. На второй стадии темно-синий цвет раствора и начальный сигнал в спектре ЭПР исчезают. Раствор становится зеленым из-за присутствия в нем TmI_2 , содержащегося в исходной смеси А. Предполагается, что эти превращения, как и в реакции с нафталином, являются результатом внутримолекулярного окислительно-восстановительного процесса, приводящего к образованию соединения трехвалентного тулия с дианионом перилена (II).

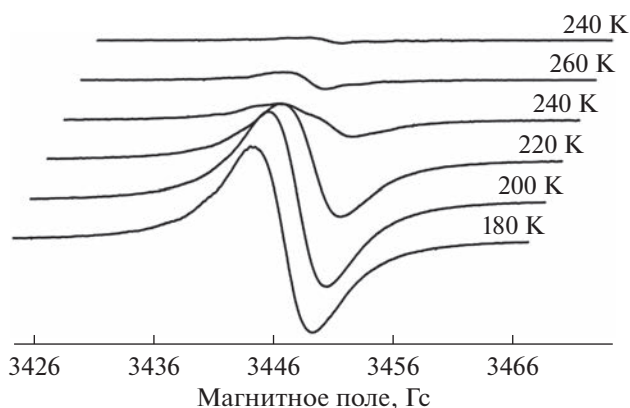


Рис. 1. Температурная зависимость спектра ЭПР $[\text{ITm}^{2+}(\text{C}_{20}\text{H}_{12})^-\cdot(\text{DME})_3]$ в ДМЭ в интервале 180–260 К.

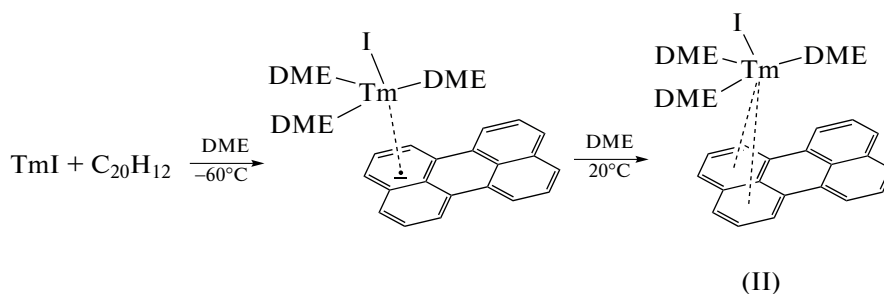


Схема 2.

Предлагаемая схема превращений в значительной степени условна, поскольку все стадии протекают быстро даже при низкой температуре и, следовательно, в реакционной смеси возможно присутствие других интермедиатов. Однако это не отражается на общем направлении превращений и сама реакция, так же, как и реакция с нафталином, подтверждает присутствие в исходной смеси А высокоактивного одновалентного иодида TmI.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF—2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке совместного гранта Российского научного фонда и правительства Нижегородской области (проект № 22-23-20149).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arnold P.L., Cloke F.G.N., Nixon J. F. // Chem. Commun. 1998. P. 797.
2. Arnold P.L., Cloke F.G.N., Hitchcock P.B., Nixon J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 32. P. 7630.
3. Martin J.D., Corbett J.D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 2. P. 233.
4. Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 835.
5. Fong F.K., Cape J.A., Wong E.Y. // Phys. Rev. 1966. V. 151. P. 299.
6. Dirscherl R., Lee H.U. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3831.
7. Li W.-L., Chen T.-T., Chen W.-J. et al. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 6467.
8. Känning M., Hitzschke L., Schalk B. et al. // J. Phys. D. 2011. V. 44. № 22. Art. 224005.
9. Känning M., Schalk B., Schneidenbach H. // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 3815.
10. Бочкарев М.Н., Фагин А.А., Хорошеньков Г.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. С. 1757 (Bochkarev M.N., Fagin A.A., Khoroshenkov G.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 1909).
11. Хорошеньков Г.В., Фагин А.А., Бочкарев М.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. С. 1627 (Khoroshenkov G.V., Fagin A.A., Bochkarev M.N. et al. // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. P. 1715).
12. Фагин А.А., Бухвалова С.Ю., Бочкарев М.Н. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 11. С. 686 (Fagin A.A., Bukhvalova S.Yu., Bochkarev M.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. P. 741). <https://doi.org/10.1134/S1070328422110045>
13. Бочкарев М.Н., Протченко А.П. // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 1. С. 194.
14. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. V. 36. № 1–2. P. 133.
15. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Fagin A.A. et al. // Chem. Commun. 1997. P. 1783.
16. Evans W.J., Allen N.T., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 11749.
17. Levason W., Matthews M.L., Reid G. et al. // Dalton Trans. 2004. P. 51.
18. Taylor W.V., Xie Z.-L., Cool N.I. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10364.
19. Brown M.D., Levason W., Reid G. et al. // Dalton Trans. 2006. P. 5648.
20. Mashima K., Nakayama Y., Nakamura A. et al. // J. Organomet. Chem. 1994. V. 473. P. 85.
21. Münzfeld L., Schoo C., Bestgen S. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. 3135.
22. Segal B.G., Kaplan M., Fraenkel G.K. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 4191.