

УДК 546.(656+657+659)+541.49:548.736.5

## НИТРИЛО-*трис*-МЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>[Ln<sup>III</sup>Na<sub>6</sub>H(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>{N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] · nH<sub>2</sub>O (Ln<sup>III</sup> = Pr, Nd)

© 2019 г. Н. В. Сомов<sup>1, \*</sup>, Ф. Ф. Чаусов<sup>2, 3</sup>, Н. В. Ломова<sup>2</sup>, Р. М. Закирова<sup>3</sup>,  
И. В. Федотова<sup>3</sup>, В. Г. Петров<sup>2</sup>, М. А. Шумилова<sup>2</sup>, Д. К. Жиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

<sup>3</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

\*e-mail: somov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

После доработки 05.04.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Получены, выделены и исследованы натриевые соли нитрило-*трис*-метилефосфонатных комплексов РЗЭ [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>[Ln<sup>III</sup>Na<sub>6</sub>H(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>{N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] · nH<sub>2</sub>O, где Ln<sup>III</sup> = Pr (I), Nd (II). Изоструктурные кристаллы моноклинные, пр. гр. *P*<sub>2</sub>/*c*, *Z* = 2; для комплекса I *a* = 11.8168(7), *b* = 10.5403(9), *c* = 19.8094(10) Å, β = 94.232(5)°; для комплекса II *a* = 11.7999(2), *b* = 10.5495(2), *c* = 19.7976(3) Å, β = 94.158(2)°. Ионы лантанидов координированы в центре клетки, состоящей из двух кислотных остатков {N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>} и шести ионов натрия, образующих мостики P–O–Na–O–P. Координационный полиэдр Ln – практически правильный ромбоэдр (CIF files CCDC № 1825702 (I), 1825700 (II)).

**Ключевые слова:** неодим, празеодим, координационные соединения, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, спектроскопия КР, термогравиметрия

**DOI:** 10.1134/S0132344X19010109

Координационные соединения лантанидов с N,O-лигандами являются объектами пристального исследования и находят разнообразное практическое применение. Наиболее изучены комплексы РЗЭ с аминополикарбонными кислотами (комплексонами) [1–4], находящие применение в технологии разделения РЗЭ, аналитической химии, в качестве диагностических контрастных средств, люминофоров и т.д.

Особенностью N,O-координированных комплексов РЗЭ, отличающей их от аналогичных соединений большинства других элементов, является значительная разность расстояний M–N и M–O [5]. Для комплексов большинства металлов величина ⟨M–N⟩–⟨M–O⟩ составляет 0.0–0.2 Å; для *f*-элементов же характерны значения ⟨M–N⟩–⟨M–O⟩ от 0.3 Å и более [3, 5], что приводит к предположению [6] о наличии особенностей в координационной связи лантанидов. В то время как атом N содержит одну неподеленную электронную пару (НЭП) и способен образовать с атомом металла комплексобразователя лишь единственную координационную связь, атом O содержит две НЭП и способен к образованию кратной координационной связи с атомом металла-комплексобразователя. Это и реализуется при координации лан-

танидов, особенно легких, имеющих достаточное количество вакантных электронных состояний в валентной зоне и значительный интервал НОМО–ЛУМО [7], обуславливающий предпочтение РЗЭ к образованию координационной связи с наиболее жесткими лигандами [8, 9].

Ярким примером N,O-лигандов являются аминополифосфоновые кислоты, в частности нитрило-*трис*-метилефосфоновая кислота N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (НТРН<sub>6</sub>), способная к реализации разнообразных мотивов связывания с металлами [10–18]. Комплексы НТР с металлами находят применение в качестве ингибиторов коррозии [19–21] и бактерицидов [22]. Комплексы некоторых лантанидов с НТР обнаруживают свойства протонных проводников [23]. Комплексы Ln<sup>III</sup>НТРН<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O обстоятельно исследованы И.В. Тананаевым с сотрудниками [24]. По спектроскопическим данным, атом N молекулы НТР в этих комплексах протонирован и не участвует в связи с Ln. Термогравиметрический (ТГ) анализ показал, что разрушение связей N–C–P происходит при температуре выше 400°C. Аналогичный комплекс Pr в виде мелкокристаллического порошка выделен и структурно охарактеризован методом Ритвельда [25]. Кристаллическая структура комплекса Nd со сход-

ным строением также изучена в [26]. Комплекс  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{LaNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{NTP}\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  выделен в монокристаллическом виде и исследован [27]. В этом комплексе ион  $\text{La}^{3+}$  инкапсулирован в клетку, образованную двумя молекулами NTP, соединенными неорганическими мостиками P—O—Na—O—P. Представляет интерес попытка синтеза изоморфного ряда кристаллов с заменой La на другие РЗЭ и изучение их структурных особенностей.

В настоящей работе описан синтез и структуры комплексов  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]_2[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}, \text{Nd}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез I.** Гидроксид соответствующего лантанида, свежееосажденный 0.006 моль (0.24 г) NaOH (“х. ч.”) из раствора 0.001 моль (0.44 г)  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”) и промытый водой до нейтральной реакции, вносили в водный раствор 0.002 моль (0.600 г) NTP (предварительно дважды перекристаллизованной) и 0.008 моль (0.320 г) NaOH (“х. ч.”). Реакционную массу перемешивали до получения однородного прозрачного раствора (pH 8.8–9.2) и фильтровали. При медленном испарении растворителя образовались кристаллы в виде светло-зеленых (комплекс I) или красновато-сиреневых (комплекс II) моноклинных призм пластинчатого габитуса. Полученные кристаллы промывали 45%-ным водным раствором этанола, затем диэтиловым эфиром и высушивали при комнатной температуре. Выход комплекса I 0.92 г (65%), комплекса II 0.84 г (59%).

Количественное определение содержания РЗЭ проводили по ГОСТ 10398-76, фосфора общего по ПНД Ф 14.1:4.248-07.

Найдено для I, %:	Pr 10.1 ± 0.4;	P 13.0 ± 0.2.
Вычислено, %:	Pr 9.95;	P 13.12.
Найдено для II, %:	Nd 10.3 ± 0.4;	P 13.2 ± 0.2.
Вычислено, %:	Nd 10.16;	P 13.09.

**РСА.** Первичные фрагменты структур I и II найдены прямым методом, положения атомов определены из разностных синтезов электронной плотности. Параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов по  $|F|^2$ . Положения атомов H уточнены в изотропном приближении, на параметры некоторых атомов водорода наложены ограничения. Положения протонов, относящихся к разупорядоченным молекулам воды, локализовать не удалось. Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приве-

дены в табл. 1. Основные длины связей и валентные углы в структурах I и II приведены в табл. 2.

Результаты РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1825702 (I) и 1825700 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

TG анализ I и II проводили на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале 30–500°C при скорости нагрева 3°C/мин в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов термического разложения I и II проводили на двукружном дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{CoK}_\alpha$  излучении ( $\lambda = 1.79026 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $2\theta = 6\text{--}100^\circ$ . ИК-спектры I, II и продуктов их термического разложения регистрировали в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000  $\text{cm}^{-1}$ . ЭСП водных растворов I и II и продуктов их термического разложения регистрировали в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния (КР) монокристаллов I и II регистрировали на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-NR в интервале 475–575 нм с возбуждением лазером с длиной волны 473 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение координационной сферы РЗЭ для атомов Ln в I, II (рис. 1а) близко к ранее описанному для комплекса La [27]. Атомы РЗЭ, расположенные в центрах инверсии, инкапсулированы внутри клетки, состоящей из двух молекул NTP, соединенных друг с другом шестью неорганическими мостиками P—O—Na—O—P. Ось, соединяющая атомы азота молекул NTP, проходит через атом РЗЭ, а молекулы лиганда повернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ .

Атом Ln координирован двумя атомами азота молекул NTP и шестью атомами кислорода. О наличии связей Ln—N свидетельствует близость валентных углов при атомах азота к тетраэдрическому, указывающая на кватернизацию азота с вовлечением льюисовской электронной пары в химическую связь. В каждой группе  $\text{PO}_3$  один атом кислорода координирует атом РЗЭ и атом Na, другой — только атом Na, третий образует водородные связи с молекулами воды. Все атомы кислорода групп  $\text{PO}_3$  депротонированы, о чем свидетельствуют расстояния P—O (1.520(4)–1.5426(16)  $\text{ \AA}$ ). Как показывает анализ структур других фосфонатных комплексов, протонирование атома O ведет к увеличению расстояния P—O на  $\sim 0.06 \text{ \AA}$  [12–18, 22, 27] из-за смещения электронной плотности к протону. Однако расстояния P—O для атомов кислорода, связанных с Ln, несколько больше (в среднем на 0.014(4)  $\text{ \AA}$ ), чем для остальных атомов кислорода групп  $\text{PO}_3$ . Это свидетельствует о за-

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_6H_{69}N_2O_{46}P_6Na_8Pr$	$C_6H_{69}N_2O_{46}P_6Na_8Nd$
$M$	1416.26	1419.60
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/c$ , 2	
$a$ , Å	11.8168(7)	11.7999(2)
$b$ , Å	10.5403(9)	10.5495(2)
$c$ , Å	19.8094(10)	19.7976(3)
$\beta$ , град	94.232(5)	94.158(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2460.6(3)	2457.98(7)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.866	1.894
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073	
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.375	1.442
$T$ , К	100(1)	
Размеры образца, мм	0.94 × 0.52 × 0.59	0.54 × 0.33 × 0.20
Дифрактометр	XtaLAB Pro MM003, PILATUS 200K	
Тип сканирования	$\omega$	
Учет поглощения	Аналитический [28]	
$T_{min}/T_{max}$	0.336/0.458	0.482/0.770
$\theta_{min}/\theta_{max}$ , град	3.648 / 34.103	3.462 / 32.996
Пределы инднесов $h, k, l$	$-16 \leq h \leq 18$ , $-12 \leq k \leq 15$ , $-31 \leq l \leq 30$	$-17 \leq h \leq 17$ , $-16 \leq k \leq 15$ , $-30 \leq l \leq 29$
Отражений измеренных/независимых ( $N_1$ ) ( $R_{Int}$ )	34979/8625 (0.075)	77711/8622 (0.033)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	7516	8000
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$	
Число параметров/ограничений	349/3	354/3
$S$	1.125	1.057
$R_1/wR_1$ по $N_1$	0.083/0.1659	0.037/0.0807
$R_1/wR_1$ по $N_2$	0.0733/0.1625	0.0339/0.0794
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , e/Å <sup>3</sup>	-1.897/2.693	-0.974/2.014
Программы	CrysAlisPro [29], SHELX-2014 [30], WinGX [31], VESTA 3.0 [32]	

метном участии электронной плотности атомов кислорода в образовании связи Ln–O, которая имеет, таким образом, известную ковалентную составляющую в отличие от типично ионной связи Na–O.

Каждый из ионов Na(1)–Na(3), входящих в комплексный анион  $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$ ,

координирован двумя атомами кислорода группы PO<sub>3</sub> одной молекулы НТР и одним атомом кислорода группы PO<sub>3</sub> другой молекулы НТР, занимающей, таким образом, мостиковое положение. Еще три меридионально расположенные позиции в координационной сфере каждого из указанных ионов Na<sup>+</sup> занимают молекулы воды.

**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния ( $d$ ), валентные ( $\omega$ ) и торсионные ( $\theta$ ) углы в структурах I, II

Связь	$d, \text{Å}$	
	I	II
Ln–N	2.986(4)	2.9728(16)
Ln–O	2.408(3)–2.438(4)	2.3922(13)–2.4193(15)
N–C	1.462(7)–1.485(6)	1.473(3)–1.484(2)
C–P	1.813(6)–1.825(5)	1.816(2)–1.820(2)
P–O	1.520(4)–1.530(3)	1.5223(17)–1.5301(17)
P–O(Ln)	1.540(3)–1.542(4)	1.5383(14)–1.5407(14)
Na(1)–O	2.391(5)–2.589(4)	2.3808(18)–2.585(2)
Na(2)–O	2.391(4)–2.526(4)	2.386(2)–2.5837(17)
Na(3)–O	2.380(5)–2.580(6)	2.3748(18)–2.5194(17)
Na(4)–O	2.160(17)–2.980(14)	2.156(7)–2.985(6)
Угол	$\omega, \text{град}$	
NLnO	63.71(11)–64.75(11) 115.25(11)–116.29(11)	63.79(5)–64.73(4) 115.27(4)–116.21(5)
OLnO	100.85(12)–103.16(12)	100.98(5)–103.19(5)
CNLn	108.1(3)–109.0(3)	108.44(10)–108.88(11)
CNC	109.9(4)–110.7(4)	110.11(15)–110.41(14)
OPC	104.1(2)–110.0(2)	103.80(9)–110.13(9)
OPO	110.1(2)–113.5(2)	110.40(8)–113.33(8)
ONa(1)O	131.06(13)–162.42(19) 73.98(13)–124.39(16)	132.18(6)–161.33(6) 60.44(5)–122.75(6)
ONa(2)O	133.51(15)–157.76(16) 60.77(13)–127.91(15)	130.63(5)–162.98(8) 58.54(5)–124.70(7)
ONa(3)O	132.72(15)–161.16(16) 60.35(13)–122.35(15)	132.98(6)–158.12(7) 61.00(5)–128.47(6)
ONa(4)O	15.2(3)–174.3(2)	12.59(19)–174.96(8)
Угол	$\theta, \text{град}$	
LnNCP	42.45(5)–43.69(5)	42.06(4)–43.73(4)

При образовании комплексного аниона замыкаются хелатные циклы: шесть пятичленных Ln–N–C–P–O с общими связями Ln–N, шесть восьмичленных Ln–O–P–C–N–C–P–O, шесть четырехчленных P–O–Na–O. Всего молекула НТР координирует семь атомов металла.

Среднее расстояние Ln–O (2.423(12) Å для Ln = Pr и 2.407(11) Å для Ln = Nd) значительно меньше, чем сумма ковалентных радиусов [33] ( $r_c(\text{Pr}) = 2.03(7)$ ,  $r_c(\text{Nd}) = 2.01(6)$ ,  $r_c(\text{O}) = 0.66(2)$  Å). Это объясняется, очевидно, образованием кратной координационной связи Ln $\cdots$ O. Расстояние La–N для комплексов I, II (соответственно,

2.986(4), 2.9728(16) Å) существенно превышает сумму ковалентных радиусов Ln и N [33]. Разность расстояний M–N и M–O для комплексов I, II составляет, соответственно, 0.562(16), 0.565(13) Å.

Для оценки геометрической конфигурации координационных полиэдров (КП) ионов металлов, входящих в комплексный анион  $[\text{LnNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$ , рассчитывали коэффициент подобия  $\Phi(T, S)$  для экспериментально определенного КП ( $T$ ) и эталонного полиэдра ( $S$ ) по методике, подробно описанной в [16, 34]. Расчеты проводили по программе Polyhedron из пакета программ PseudoSymmetry (<http://phys.unn.ru/ps>) с парамет-

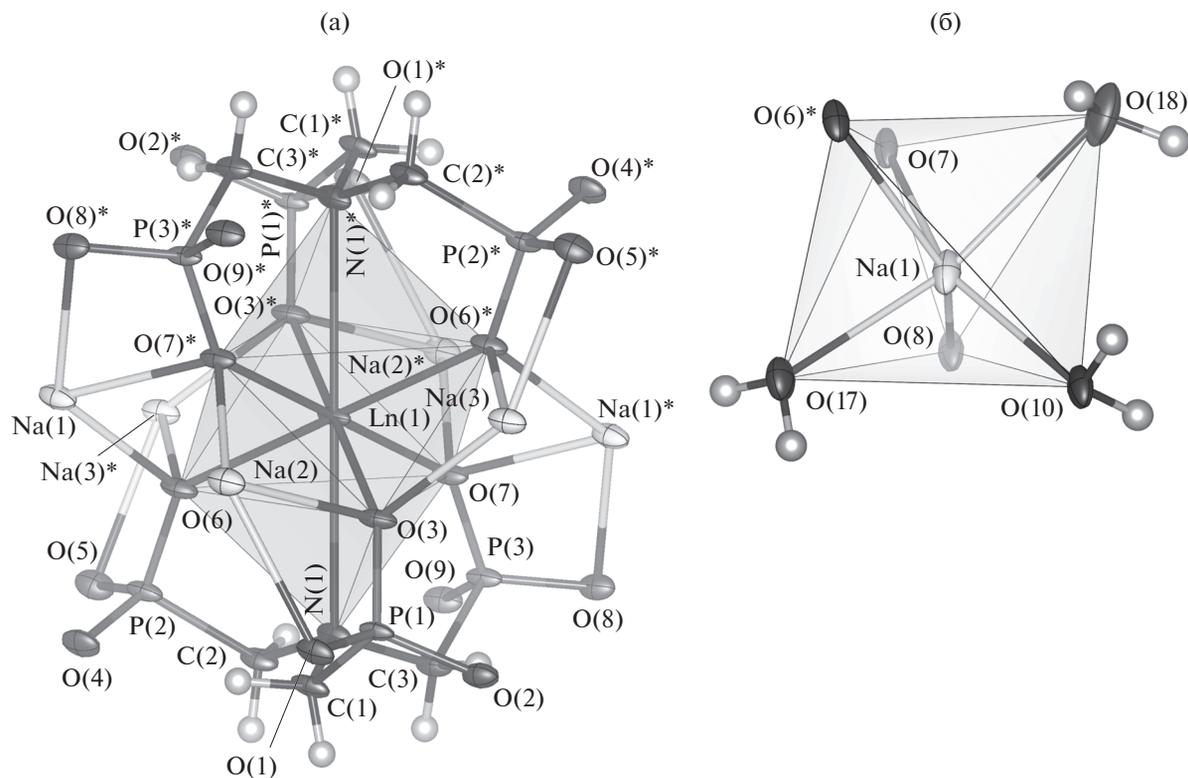


Рис. 1. Координационные полиэдры металлов, входящих в состав комплексного иона  $[\text{LnNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$ : Ln (а),  $\text{Na}^+$  (б) (на примере атома Na(1)); полиэдры атомов Na(2) и Na(3) аналогичны). Симметрично эквивалентная позиция: \*  $-x, -y, -z$ .

ром чувствительности  $\lambda = 1.1914 \text{ рад}^{-1}$ . Представлению КП атома РЗЭ  $[\text{LnN}_2\text{O}_6]$  как искаженной гексагональной пирамиды соответствует коэффициент подобия ( $\Phi_{\text{Pr, Nd}} \approx 0.05$ ). Максимальному подобию ( $\Phi_{\text{Pr, Nd}} \approx 0.58$ ) соответствует описание КП  $[\text{LnN}_2\text{O}_6]$  в соединениях I и II как ромбоэдра (табл. 3). Ромбоэдр представляет собой искаженный куб, вытянутый вдоль пространственной диагонали. Каждая из граней ромбоэдра представляет собой ромб, вытянутый вдоль одной из диагоналей. Для комплекса I ребро ромбоэдра  $2.96(6) \text{ \AA}$ , диагонали граней  $3.77(4)$  и  $4.60(2) \text{ \AA}$ ; для II, соответственно,  $2.97(7)$ ,  $3.75(3)$  и  $4.57(2) \text{ \AA}$ . Ромбоэдрическая координация, достаточно редкая для РЗЭ, обычно координирующихся в конфигурации асимметричных 9–12-вершинников. Координационный полиэдр  $[\text{NaO}_6]$  (рис. 1б) можно рассматривать как тригональную призму ( $\Phi_{\text{Na}} \approx 0.10\text{--}0.13$ ) или скрученный вокруг оси третьего порядка октаэдр ( $\Phi_{\text{Na}} \approx 0.08$ ).

Кристаллическая упаковка комплексов I и II изображена на рис. 2. Структура включает слои (рис. 2а), чередующиеся вдоль оси  $a$ .

Эти слои, лежащие в плоскостях (100), состоят из комплексных анионов  $[\text{LnNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]^{2-}$ . Их структура одинакова для

комплексов I и II и представляет собой простирающиеся вдоль оси  $b$  ленты, выполненные комплексными анионами, которые соединены друг с другом мостиковыми молекулами воды O(13) (рис. 2б). Каждая лента расположена наклонно к плоскости слоя (100), из-за чего каждый слой анионов оказывается гофрированным.

Слои, лежащие в плоскостях (200), содержат комплексные катионы  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$  и сольватные молекулы воды, размещенные в пространствах между комплексными катионами. Структура этих слоев различна для комплексов I и II (рис. 2в). Расположение молекул воды в слоях (200) сильно разупорядочено. Это создает известную неоднозначность формального описания комплексов. Количество молекул воды  $x$ , условно включаемых в координационную сферу иона Na(4), и количество сольватных молекул воды  $n$  зависит от выбора предельной длины координационной связи  $\text{Na}-\text{OH}_2$ , которая, конечно, принимается сугубо условно. Значения  $x$  и  $n$  для структур I и II при предельной длине связи  $\text{Na}-\text{OH}_2$ , принятой  $3 \text{ \AA}$ , представлены ниже:

Структура	$x$	$n$	$2x + n$
-----------	-----	-----	----------

Таблица 3. Степени подобия ( $\Phi$ ) координационных полиэдров для структур I, II

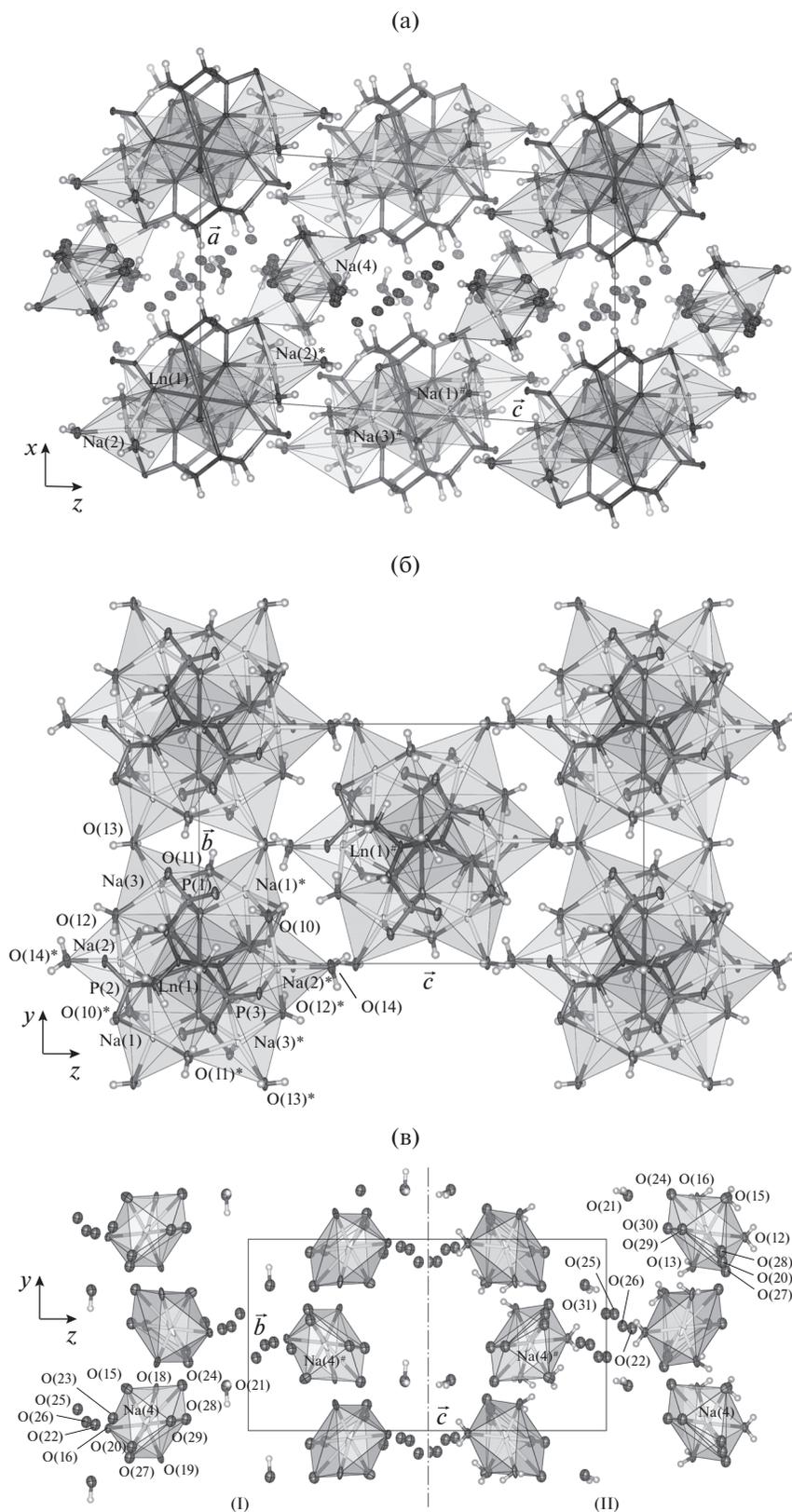
Атом, КЧ	Тригональная призма	Кубический октаэдр	Гексагональная бипирамида	Ромбоэдр
I				
Na(1), 6	<b>0.10014(18)</b>	0.07860(18)		
Na(2), 6	<b>0.1302(2)</b>	0.08211(18)		
Na(3), 6	<b>0.10285(19)</b>	0.08544(19)		
Pr(1), 6	0.02939(17)	<b>0.2782(2)</b>		
Pr(1), 8			0.05297(17) $c/a \approx 1.11$	0.5823(4) $c/a \approx 1.21$
II				
Na(1), 6	<b>0.10024(17)</b>	0.08331(17)		
Na(2), 6	<b>0.09943(17)</b>	0.07919(17)		
Na(3), 6	<b>0.13209(17)</b>	0.08399(17)		
Nd(1), 6	0.02268(17)	<b>0.27653(18)</b>		
Nd(1), 8			0.05276(17) $c/a \approx 1.11$	0.5780(2) $c/a \approx 1.18$

I	6.527	4.948	18.002	(526 нм), $^4F$ (682, 736, 803 и 872 нм), $^4S_{3/2}$ (745 нм)
II	6.561	4.878	18.000	[36].

Условный характер определения координационной сферы иона Na(4), большинство позиций молекул воды в которой имеет нецелочисленную заселенность, делает нецелесообразным анализ геометрии КП иона Na(4). Молекулы воды в структуре I и II соединены друг с другом и с атомами кислорода фосфонатных групп водородными связями. Однако из-за значительной разупорядоченности молекул воды локализовать положение большинства атомов водорода и водородных связей не удалось.

ЭСП комплексов I и II в водных растворах (рис. 3) характерны для трехзарядных ионов РЗЭ. Спектр комплекса I содержит линии переходов  $Pr^{3+}$  (терм основного состояния  $^3H_0$ ) в состояния  $^3P$  (423, 468 и 481 нм) и  $^1D_2$  (583 нм) [35]. ЭСП комплекса II характеризуется переходами  $Nd^{3+}$  (терм основного состояния  $^4I_{9/2}$ ) в состояния  $^4D$  (неразрешенный мультиплет 347–359 нм),  $^2D$  (427 и 461 нм),  $^4G$  (475, 511, 524 и 582 нм),  $^2G$  (511 и 582 нм),  $^2H_{11/2}$

Молекулярно-колебательные спектры (рис. 4) комплексов I и II сходны. Группы полос 150–230, 270, 350  $cm^{-1}$  относятся к колебаниям комплексных ионов как целого; отличия спектров комплексов I и II в этой области соответствуют различиям в строении комплексных ионов  $[Na(H_2O)_x]^+$ . Широкая полоса 390–430  $cm^{-1}$  и группа полос около 490, 520, 560, 580 и 620  $cm^{-1}$  соответствуют модам колебаний  $\delta(O-P-O(M))$  в координационном окружении ионов металлов. Высокая симметрия комплексного иона  $[Ln^{III}Na_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$  проявляется в альтернативном запрете большинства этих колебательных мод. Полосы в области 700–920  $cm^{-1}$  относятся к колебаниям связей N–C–P в структуре комплексного аниона. При этом частоты около 720, 750 и 770  $cm^{-1}$ , проявляющиеся только в спектрах КР, относятся к симметричным, а частоты 790, 850 и 910  $cm^{-1}$ , не подчиняющиеся правилу альтернативного запрета – к асимметричным колебательным модам. Колебаниям  $\nu(P-O)$  соответствуют альтернативно запрещенные ИК-ак-



**Рис. 2.** Кристаллическая упаковка I и II: (а) — слоистая упаковка в проекции на плоскость (101); (б) — слой (100); (в) — фрагменты слоя (200) для комплексов I и II. Симметрично эквивалентные позиции: \*  $-x, -y, -z$ ; #  $x, -y - 1/2, z - 1/2$ .

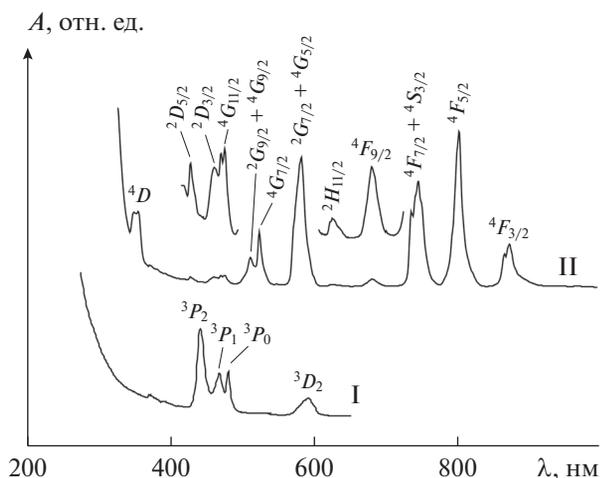


Рис. 3. ЭСП 1%-ных водных растворов комплексов I и II (поглощение  $A$  как функция длины волны  $\lambda$ ).

тивные полосы около 970, 990, 1050 и 1110  $\text{cm}^{-1}$  и КР-активные – около 1000, 1070 и 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Колебания локализованной  $\pi$ -связи Р–О ( $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ) интенсивно проявляются в спектре КР и слабо – в ИК-спектре. Также наблюдаются полосы ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1430  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1500–1600  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , 2950–2980  $\nu(\text{CH}_2)$ .

Термическое разложение I и II в атмосфере аргона протекает в несколько стадий (рис. 5). В интервале 40–180 $^\circ\text{C}$  происходит отщепление молекул воды с сопутствующими эндотермическими эффектами; вследствие сложного строения комплексов их дегидратация протекает в несколько стадий: 30–100 $^\circ\text{C}$  ( $-19\text{H}_2\text{O}$ ), 100–130 $^\circ\text{C}$  ( $-7\text{H}_2\text{O}$ ), 150–180 $^\circ\text{C}$  ( $-2\text{H}_2\text{O}$ ). При дальнейшем нагревании вплоть до 410 $^\circ\text{C}$  никаких эффектов не проявляет-

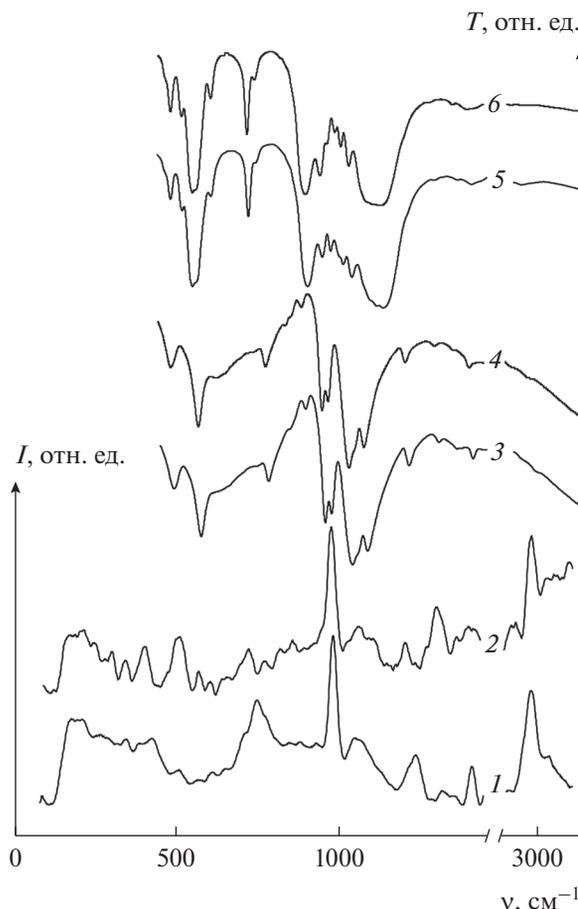


Рис. 4. Спектры КР (интенсивность  $I$  как функция волнового числа  $\nu$ ) монокристаллов комплексов I (1), II (2); ИК-спектры (пропускание  $T$  как функция волнового числа  $\nu$ ) комплексов I (3), II (4), продуктов термического разложения в среде аргона комплексов I (5) и II (6).

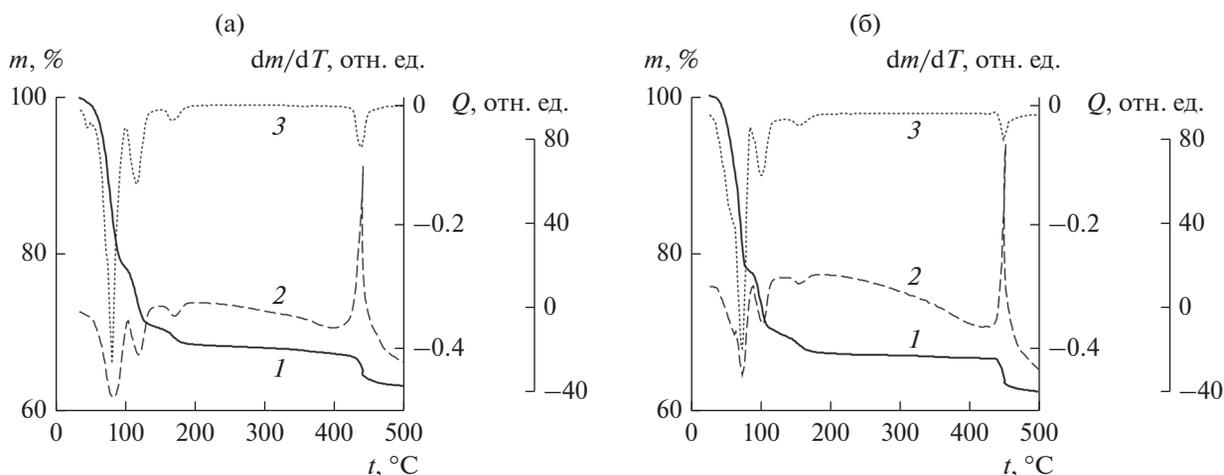


Рис. 5. Термогравиметрии I (а), II (б) в среде аргона: масса образца  $m$  (1), тепловой эффект  $Q$  (2) и производная  $dm/dT$  (3) как функции температуры  $T$ .

ся. В интервале 410–470°C наблюдается потеря массы образца, соответствующая отщеплению молекулы N<sub>2</sub> и двух молекул H<sub>2</sub>O с сильным экзотермическим эффектом; это согласуется с отмеченным в [24] разрушением N–C–P скелета свыше 400°C. В ИК-спектрах продуктов термического разложения (рис. 4, 5, 6) обнаруживаются полосы метафосфата натрия NaPO<sub>3</sub> [37, 38] (см<sup>-1</sup>: 485, 525 δ(O–P–O), 1010, 1030, 1060, 1110–1150 ν(PO<sub>3</sub>)) и полосы, близкие к ортофосфату лантана LnPO<sub>4</sub> [39, 40] (см<sup>-1</sup>: 555, 570, 620, 730 δ(O–P–O), 960, 990, 1060 ν(PO<sub>3</sub>)). РФА продуктов термического разложения I и II свидетельствует о наличии моначита (LnPO<sub>4</sub>, пр. гр. P<sub>2</sub>/n) [41].

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (проект №3.6502.2017/БЧ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. М.: МГУ, 1979. 254 с.
2. Comprehensive Coordination Chemistry / Eds. Wilkinson G., Gillard R.D., McCleverty J.A. Pergamon Press, 1987. V. 3. 1601 p.
3. Comprehensive Coordination Chemistry II / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Elsevier, 2003. V. 3. 608 p.
4. Rare Earth Coordination Chemistry. Fundamentals and Applications / Ed. Chunhui H. John Wiley & Sons, 2010. 575 p.
5. Порай-Кошиц М.А., Польнова Т.Н., Школьников Л.М. // Журн. Высш. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 3. С. 43.
6. Stezowski J.J., Hoard J. // Isr. J. Chem. 1984. V. 24. P. 323. doi 10.1002/ijch.198400055
7. Schinzel S., Bindl M., Visseaux M., Chermette H. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 11324. doi 10.1021/jp060876d
8. Pearson R.G. // J. Chem. Educ. 1999. V. 76. № 2. P. 267. doi 10.1021/ed076p267
9. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 5. P. 1793. doi 10.1021/cr990029p
10. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325. doi 10.1021/ic0110373
11. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254. doi 10.1016/j.inoche.2004.12.019
12. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71 (Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2014. V. 59. № 1. P. 66. doi 10.1134/S1063774513050118).
13. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233 (Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. № 2. P. 210. doi 10.1134/S1063774515010228).
14. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238 (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 216. doi 10.1134/S1063774516020243).
15. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729 (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 798. doi 10.1134/S1070328415110081).
16. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896 (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Cryst. Rep. 2017. V. 62. № 6. P. 857. doi 10.1134/S1063774517050224).
17. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545 (Somov N.V., Chausov F.F., Lomova N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 9. P. 583. doi 10.1134/S1070328417090093).
18. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765 (N.V. Somov, F.F. Chausov, R.M. Zakirova, et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 864. doi 10.1134/S1070328417120090).
19. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.
20. Чаусов Ф.Ф., Шабанова И.Н., Казанцева И.С., Наймушина Е.А. // Изв. АН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 4. С. 436.
21. Shabanova I.N., Chausov F.F., Naimushina E.A., Somov N.V. // Surf. Interface Anal. 2014. V. 46. P. 750. doi 10.1002/sia.5479
22. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 45. (Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. P. 39. doi 10.1134/S1063774516010235).
23. Bazaga-García M., Angeli G.K., Parathanasiou K.E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7414. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b00570
24. Тананаев И.В., Терешин Г.С., Кузнецова О.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 1. С. 276.
25. Cunha-Silva L., Mafrá L., Ananias D. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3527. doi 10.1021/cm070596q
26. Береснев Е.Н., Кузнецова О.Б., Копьева М.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1086. (Beresnev E.N., Kuznetsova O.B., Kop'eva M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 7. P. 1023. doi 10.1134/S0036023609070067).
27. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 369 (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 42. P. 373. doi 10.1134/S1070328417060082).
28. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr. A. 1995. V. 51. P. 887. doi 10.1107/S0108767395007367
29. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
31. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
32. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272. doi 10.1107/S0021889811038970
33. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832. doi 10.1039/b801115j
34. Сомов Н.В., Андреев П.В. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 38 (Somov N.V., Andreev P.V. // Crystal-

- logr. Rep. 2018. V. 63. № 1. P. 32. doi 10.1134/S1063774518010170).
35. *Cai Z., Umar V.M., Fischer C.F.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 297. doi 10.1103/PhysRevLett.68.297
36. *Wyart J.-F., Meftah A., Bachelier A. et al.* // J. Phys. B. 2006. V. 39. P. L77. doi 10.1088/0953-4075/39/5/L01
37. *Ogden J.S., Williams S.J.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 4. P. 2007.
38. *Bencivenni L., Gingerich K.A.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 98. P. 195.
39. *Savchyn P., Karbovnyk I., Vistovsky V. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 124309.
40. *Patil Y.S., Chaudhari K.G., Murthy K.V.R., Poornachandra Rao N.V.* // Arch. Appl. Sci. Res. 2012. V. 4. № 2. P. 757.
41. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 21.