

УДК 546.643+541.49:548.736.5+543.42

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИТТРИЯ С НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 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>,  
В. Г. Петров<sup>2</sup>, Д. К. Жиров<sup>2</sup>, М. А. Шумилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 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 08.06.2018 г.

После доработки 16.08.2018 г.

Принята к публикации 24.08.2018 г.

Синтезированы и исследованы нитрило-трис-метилефосфонатоиттрий  $[\text{YH}_3\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) и пентадекагидрат моногидро-бис-нитрило-трис-метилефосфонатоиттриата октакалия  $\text{K}_8[\text{YH}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (II). Методом РСА установлена структура II (CIF file CCDC № 1847628). Кристаллы II триклинные, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 11.0264(8)$ ,  $b = 11.3857(8)$ ,  $c = 16.6938(6)$  Å,  $\alpha = 86.455(4)^\circ$ ,  $\beta = 85.269(4)^\circ$ ,  $\gamma = 85.319(6)^\circ$ . Молекулы лиганда кристаллографически и функционально неэквивалентны. Одна, полностью депротонированная, хелатирует атом Y одним N- и тремя O-донорными центрами; другая — хелатирует атом Y двумя атомами O.

**Ключевые слова:** иттрий, координационные соединения, нитрило-трис-метилефосфонаты, хелатные комплексы, кристаллическая структура, рентгенофотоэлектронные спектры

**DOI:** 10.1134/S0132344X19030095

Иттрий ( $[\text{Kf}]5s^24d^1$ ) часто рассматривается как химический аналог лантанидов, особенно тяжелых представителей этой группы [1–3].

В онкологии координационные соединения  $^{90}\text{Y}$ , как  $\beta^-$ -излучателя, свободного от сопутствующей  $\gamma$ -радиации, используются для лучевой терапии метастазов в костных тканях [4, 5]. При этом избирательное связывание комплексов Y в организме обеспечивает адресную доставку лекарственного средства и снижает лучевую нагрузку на здоровые ткани.

В металлургии Y в концентрациях 0.5–1.5% существенно повышает жаростойкость и снижает скорость газовой и плазменной коррозии хромистых сталей [6, 7] и других тугоплавких сплавов [8, 9]. Это объясняется поверхностной сегрегацией Y [10, 11] и образованием слоя, состоящего из очень устойчивого  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H_{f298}^0 = -1903$  кДж/моль [12]), смешанных оксидов и прочно сцепленного с поверхностью металла. Высокая стоимость и дефицит Y обуславливает интерес к разработке технологий поверхностного легирования стальных изделий: электровзрывного напыления [13, 14], лазерной обработки [15], ионной имплантации [16]. Все эти способы не свободны от недостатков, к которым относятся неравномерность покрытия, обра-

зование трещин, нарушение структуры поверхностного слоя металла. Предложен способ модификации поверхности стали термической конверсией адсорбированного слоя Y-содержащего прекурсора [17]. Можно ожидать, что наиболее перспективными прекурсорами для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя являются координационные соединения Y с промискуитетными лигандами, способными образовывать донорно-акцепторные связи со многими элементами поверхностного слоя сплава. В связи с этим актуально исследование координационной химии Y.

Имея сходство как с типичными  $d$ -элементами 4 и 5 периодов, так и с лантанидами, Y обнаруживает богатую координационную химию и широкий диапазон координационных чисел (КЧ). Так, в комплексах с пиридин-2,6-дикарбоновой [18] и щавелевой кислотами [19] иттрий проявляет КЧ 9 в конфигурации искаженной трехшапочной тригональной призмы. В двухъядерном комплексе с хинолин-4-карбоновой кислотой [20] атом Y координирован девятью атомами O (включая две молекулы воды) в конфигурации искаженной одношапочной квадратной антипризмы; в этом обнаруживается групповая аналогия Y с лантаном и лантанидами. Наоборот, в комплексах с фосфо-

натными лигандами иттрий проявляет сходство с аналогами по 4 и 5 периодам. Так, в комплексе с N,N'-2-метилпиперазин-бис-метиленфосфоной кислотой [21] KЧ(Y) 6, а координационный полиэдр (КП) близок к тригональной антипризме. При координации Y (1,1'-бифенил)-3,3',5,5'-тетракис-фосфоной кислотой [22] КП иттрия — слегка искаженный октаэдр. По-видимому, это обусловлено большим объемом и стерической жесткостью фосфонатных лигандов по сравнению с карбоксилатными.

В последнее время как в России, так и за рубежом уделяется большое внимание такому классу N,O-лигандов, как аминополифосфоновые кислоты, ярким представителем которых является нитрило-трис-метиленфосфоная кислота (N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)H<sub>6</sub>, NTP). Исследованы координационные соединения NTP со многими металлами [23–32], в том числе с La [32]. Ступенчатое депротонирование O- и N-донорных центров NTP позволяет эффективно управлять структурой и свойствами получаемых комплексов [33, 34] и формируемых при их адсорбции поверхностных слоев [35–37]. Однако структура комплексов Y с NTP не исследована.

Исследование констант устойчивости комплексов NTP с лантанидами Sc и Y показало [38], что первая константа протонирования комплекса (pK<sub>MHL</sub>) зависит от ионного радиуса металла-комплексобразователя и определяется конкуренцией между протоном и ионом металла за N-донорный центр, а вторая (pK<sub>MH2L</sub>) и последующие не зависят от природы металла и обусловлены протонированием свободных O-донорных центров. Для комплексов NTP с Y первая константа pK<sub>MHL</sub> = 7.15 ± 0.02, а вторая pK<sub>MH2L</sub> = 5.5 ± 0.06; этот разрыв свидетельствует о высокой основности N-донорного центра. Значительное отличие от констант протонирования свободного лиганда (pK<sub>NL</sub> = 12.7 ± 0.1, pK<sub>N2L</sub> = 7.15 ± 0.02) свидетельствует о существенном сродстве иона Y<sup>3+</sup> к донорным центрам NTP.

В настоящей работе описан синтез, строение и некоторые свойства гидрата бис-нитрило-трис-метиленфосфонатомоногидроиттриата октакалия K<sub>8</sub>[YH{N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] · 15H<sub>2</sub>O (II).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез [YH<sub>3</sub>{N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (I).** К водному раствору 3.3 г (0.011 моль) NTP (предварительно дважды перекристаллизованной) при 70–90°C добавляли по каплям раствор 3.83 г (0.01 моль) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (“х. ч.”). Смесь перемешивали в течение 1 ч при 70–90°C, выпавший осадок I отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали в эксикаторе до постоянной массы. Выход I 3.96 г

(94%). Количественный анализ проводили по ГОСТ 10398-76 (Y), ПНД Ф 14.1:4.248-07 (P).

Найдено, %:	Y 20.4 ± 0.5;	P 22.5 ± 0.5.
Для C <sub>3</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>11</sub> P <sub>3</sub> Y (I)		
вычислено, %:	Y 21.12;	P 22.07.

**Синтез K<sub>8</sub>[YH{N(CH<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] · 15H<sub>2</sub>O (II).** К водному раствору 2.99 г (0.01 моль) NTP и 5.21 г (0.08 моль) KOH (“х. ч.”) добавляют 3.85 г (0.01 моль) I. Реакционную смесь (pH 7.8 ± 0.2) перемешивали в течение 1 ч при 60–80°C и фильтровали. Добавляли 1/3 (по объему) ДМСО, перемешивали и кристаллизовали в изотермических условиях при медленном испарении растворителя. Кристаллы II – бесцветные столбчатые призм. Выход II 9.32 г (74%).

Найдено, %:	Y 7.2 ± 0.5;	P 14.2 ± 0.5.
Для C <sub>6</sub> H <sub>43</sub> N <sub>2</sub> O <sub>33</sub> P <sub>6</sub> K <sub>8</sub> Y (II)		
вычислено, %:	Y 7.06;	P 14.76.

**РСА.** Первичные фрагменты структуры найдены прямым методом, положения атомов определены из разностных синтезов электронной плотности. Параметры неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов по |F|<sup>2</sup>. Положения водородных атомов молекул уточнены в изотропном приближении. Положения протонов, относящихся к молекулам воды, по данным РСА локализовать не удалось. Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры II приведены в табл. 1. Основные межатомные расстояния, валентные и торсионные углы в структуре (II) приведены в табл. 2.

Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1847628; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры I и II получали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [44] с магнитным энергоанализатором при возбуждении AlK<sub>α</sub>-излучением (hν = 1486.6 эВ). Образцы в виде тонкоизмельченных порошков наносили слоем толщиной 1–3 мкм на подложку из пиролитического графита. В процессе регистрации спектров образцы *in situ* (в рабочей камере спектрометра) подвергали нагреву от комнатной температуры до 400°C при непрерывной откачке образующихся газообразных продуктов деструкции. Остаточное давление в рабочей камере не превышало 10<sup>-5</sup> Па. Калибровку энергоанализатора проводили по спектру Cls (энергия связи E<sub>св</sub> = 284.5 эВ). Регистрировали спектры P2p, Y3d, N1s и валентной полосы. Коррекцию фона и не-

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

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_6H_{43}N_2O_{33}P_6K_8Y$
$M$	1258.93
Сингония; пр. гр.; $Z$	Триклинная; $P\bar{1}$ ; 2
$a, \text{Å}$	11.0264(8)
$b, \text{Å}$	11.3857(8)
$c, \text{Å}$	16.6938(6)
$\alpha$ , град	86.455(4)
$\beta$ , град	85.269(4)
$\gamma$ , град	85.319(6)
$V, \text{Å}^3$	2078.5(2)
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.963
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$MoK_{\alpha}$ ; 0.71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.535
$T$ , К	100(2)
Размеры образца, мм	0.179 × 0.109 × 0.058
Дифрактометр	XtaLAB Pro MM003, PILATUS 200K
Тип сканирования	$\omega$
Учет поглощения	Аналитический [39]
$T_{\min}/T_{\max}$	0.664/0.88
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$ , град	1.797/26.372
Интервалы индексов $h, k, l$	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$
Число отражений измеренных/независимых ( $N_1$ )	34366/8483
$R_{\text{int}}$	0.0716
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	6835
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$
Число параметров/ограничений	534/0
$S$	1.215
$R_1/wR_1$ по $N_1$	0.1053/0.2103
$R_1/wR_1$ по $N_2$	0.0864/0.2035
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, e/\text{Å}^3$	-1.014/0.184
Программы	CrysAlisPro [40], SHELX-2014 [41], WinGX [42], VESTA 3.0 [43]

упругого рассеяния проводили по Ширли [45]. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили в программе Fitxk 0.9.8 [46].

ИК-спектры I, II и продуктов их термического разложения регистрировали в таблетках (мг: исследуемое вещество 1, KBr 250) на Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000 см<sup>-1</sup>. Спектры комбинационного рассеяния I и II регистрировали на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-NR в интервале 475–575 нм (возбуждением лазером с  $\lambda = 473$  нм). Термогравиметрический анализ I и II проводили на автоматизиро-

ванном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале 30–500°C при скорости нагрева 3°C/мин в атмосфере аргона.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение внутренней координационной сферы комплекса II показано на рис. 1а. Атом Y координирован двумя молекулами NTP лиганда, одна из которых полностью депротонирована. Она координирует атом Y(1) атомом N(1) и тремя атомами O (по одному от каждой PO<sub>3</sub>-группы), а также

Таблица 2. Основные межатомные расстояния ( $d$ ), валентные ( $\omega$ ) и торсионные ( $\varphi$ ) углы в структуре II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Y(1)–N(1)	2.672(9)	C(1)–P(1)	1.816(11)	P(3)–O(8)	1.514(8)
Y(1)–O(1)	2.234(8)	C(2)–P(2)	1.822(11)	P(3)–O(9)	1.504(9)
Y(1)–O(4)	2.287(8)	C(3)–P(3)	1.809(10)	P(4)–O(10) <sup>Y</sup>	1.513(8)
Y(1)–O(7)	2.295(8)	C(4)–P(4)	1.813(12)	P(4)–O(11)	1.518(8)
Y(1)–O(3)*	2.262(7)	C(5)–P(5)	1.844(12)	P(4)–O(12)	1.518(9)
Y(1)–O(10)	2.266(8)	C(6)–P(6)	1.829(11)	P(5)–O(13) <sup>Y</sup>	1.528(8)
Y(1)–O(13)	2.322(8)	P(1)–O(1) <sup>Y</sup>	1.535(8)	P(5)–O(14)	1.509(10)
N(1)–C(1)	1.465(13)	P(1)–O(2)	1.512(8)	P(5)–O(15)	1.521(10)
N(1)–C(2)	1.484(13)	P(1)–O(3) <sup>Y</sup>	1.533(8)	P(6)–O(16)	1.500(9)
N(1)–C(3)	1.472(14)	P(2)–O(4) <sup>Y</sup>	1.537(9)	P(6)–O(17)	1.521(9)
N(2)–C(4)	1.516(15)	P(2)–O(5)	1.522(8)	P(6)–O(18)	1.515(10)
N(2)–C(5)	1.490(14)	P(2)–O(6)	1.516(8)	N(2)–H	0.981(9)
N(2)–C(6)	1.510(15)	P(3)–O(7) <sup>Y</sup>	1.533(8)	N(2)–O(7)	2.688(12)
K(1)–O	2.672(9)–3.250(8)	K(4)–O	2.636(9)–3.329(11)	K(7)–O	2.744(10)–3.06(4)
K(2)–O	2.613(8)–3.442(8)	K(5)–O	2.662(11)–2.856(9)	K(8)–O	2.631(14)–3.183(9)
K(3)–O	2.610(12)–3.195(16)	K(6)–O	2.717(9)–3.257(9)		
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
N(1)Y(1)O(1)	70.23(16)	O(10)Y(1)O(13)	81.40(17)	HN(2)C	105.4(5)
N(1)Y(1)O(4)	69.27(16)	O(13)Y(1)O(3)*	84.94(17)	C(4)N(2)C(5)	113.4(5)
N(1)Y(1)O(7)	68.80(15)	O(1)Y(1)O(3)*	85.88(17)	C(5)N(2)C(6)	113.7(5)
N(1)Y(1)O(3)*	132.43(16)	O(4)Y(1)O(10)	84.28(17)	C(6)N(2)C(4)	112.5(5)
N(1)Y(1)O(10)	129.47(17)	O(7)Y(1)O(13)	79.28(16)	N(1)C(1)P(1)	113.2(4)
N(1)Y(1)O(13)	129.90(17)	Y(1)N(1)C(1)	106.5(3)	N(1)C(2)P(2)	111.1(4)
O(1)Y(1)O(4)	106.90(17)	Y(1)N(1)C(2)	107.9(4)	N(1)C(3)P(3)	113.0(4)
O(4)Y(1)O(7)	111.77(17)	Y(1)N(1)C(3)	109.0(3)	N(2)C(4)P(4)	113.4(4)
O(7)Y(1)O(1)	106.27(18)	C(1)N(1)C(2)	110.4(4)	N(2)C(5)P(5)	115.2(4)
O(3)*Y(1)O(10)	80.04(17)	C(2)N(1)C(3)	111.3(4)	N(2)C(6)P(6)	120.0(4)
		C(3)N(1)C(1)	111.4(5)	N(2)HO(7)	154.4(4)
Угол	$\varphi$ , град	Угол	$\varphi$ , град	Угол	$\varphi$ , град
N(1)C(1)P(1)O(1)	31.59(10)	N(1)C(3)P(3)O(7)	33.57(10)	N(2)C(5)P(5)O(13)	41.61(11)
N(1)C(2)P(2)O(4)	34.70(10)	N(2)C(4)P(4)O(10)	51.42(10)		

\* Симметрично эквивалентная позиция: –х, –у, –z.

Y Атом кислорода, координирующий атом Y.

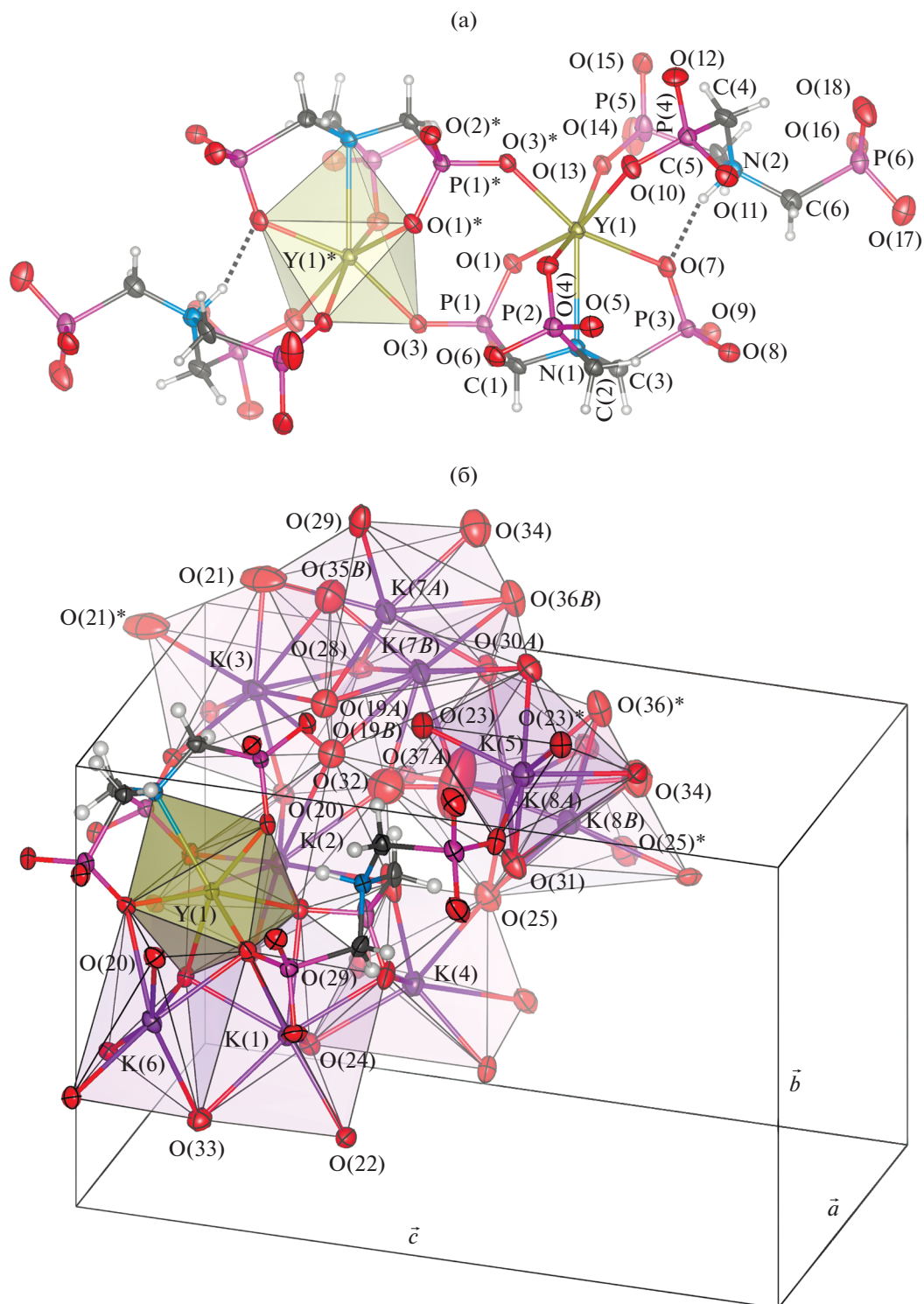
координирует атом Y(1)\* двумя атомами O симметрично-эквивалентной относительно центра инверсии формульной единицы комплекса. При этом замыкаются три пятичленных внутримолекулярных цикла Y–N–C–P–O с общей связью Y–N и восьмичленный межмолекулярный цикл Y–O–P–O–Y–O–P–O. На полное депротонирование данной молекулы НТР указывают расстояния P–O (1.504(9)–1.537(9) Å, в среднем 1.523(11) Å): протонирование приводит к удлинению связи P–O до 1.55–1.56 Å [27–29, 31–33]). При этом для атомов O, координирующих атом Y, расстояния P–O (1.533(8)–1.537(9) Å, в среднем 1.534(2) Å) на 0.021 Å больше, чем для атомов O, не участвующих в координации атома Y (1.504(9)–1.522(8) Å, в среднем 1.513(6) Å). Это указывает на смещение электронной плотности от связи P–O к Y–O; последняя, таким образом, имеет существенную ковалентную составляющую. Об образовании координационной связи Y–N свидетельствуют валентные углы при атоме N(1) (106.5(3)°–111.4(5)°, в среднем 109.4(18)°), близкие к тетраэдрическому углу (109.47°). Таким образом, эта молекула лиганда пентадентатна и осуществляет как хелатную, так и мостиковую координацию атомов Y. Ее конформация близка к тригонально-псевдосимметричной, что проявляется в близости межатомных расстояний, валентных и торсионных углов между атомами трех ветвей N–C–P этой молекулы. Двугранные углы между плоскостями N(1)Y(1)C составляют 118.58(13)°–121.07(13)°, в среднем 120.0(7)°.

Вторая молекула НТР бидентатна; она координирует атом Y(1) двумя атомами O двух PO<sub>3</sub>-групп с замыканием восьмичленного хелатного цикла Y–O–P–C–N–C–P–O. Третья PO<sub>3</sub>-группа данной молекулы НТР не участвует в координации атомов Y. Атом азота этой молекулы НТР протонирован и образует H-связь с атомом O(7) первой молекулы лиганда. Все атомы O этой молекулы лиганда депротонированы, что подтверждается анализом расстояний P–O (1.500(9)–1.528(8) Å, в среднем 1.516(8) Å). Расстояния P–O для атомов O, участвующих в координации Y, составляют 1.513(8) и 1.528(8) Å (в среднем 1.521(8) Å), для не участвующих – 1.500(9)–1.521(10) Å (в среднем 1.515(7) Å). Конформация этой молекулы лиганда полностью асимметричная, что проявляется в резком различии межатомных расстояний, валентных и торсионных углов между атомами ее ветвей N–C–P.

Таким образом, две молекулы НТР, входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса II, неэквивалентны по кристаллографическому положению, по химической функции и по кислотно-основному состоянию. Это резко отличает комплекс II от НТР-комплекса La [32], в котором две молекулы лиганда в координационной

сфере расположены симметрично, обе полностью депротонированы и осуществляют хелатную координацию атома La, КЧ(La) 8. По-видимому, такое поведение НТР в комплексе II с Y обусловлено особенностями иттрия как комплексообразователя. В комплексе II КЧ(Y) 7, что характерно для многих элементов 5 периода. КП атома Y – искаженная тригональная антипризма, в вершинах которой расположены атомы O, с дополнительным атомом N в шапочной вершине над основанием. Расстояния Y–O составляют 2.234(8)–2.322(8) Å (в среднем 2.278(21) Å), что на 0.28(4) Å меньше ожидаемой суммы ковалентных радиусов Y и O 2.56 Å [47] ( $r(Y) = 1.90(7)$ ,  $r(O) = 0.66(2)$  Å). По-видимому, это объясняется значительным донированием связей Y–O электронной плотностью атомов O. Расстояние Y–N в II (2.672(9) Å), напротив, больше на 0.06(4) Å суммы ковалентных радиусов Y и N 2.61 Å ( $r(N) = 0.71(1)$  Å), что объясняется сравнительно слабой донорной способностью атома азота. По-видимому, ковалентный радиус Y, существенно меньший, чем  $r(La)$  (2.07(8) Å), и стерическая жесткость пентадентатно координированной молекулы НТР в совокупности препятствуют увеличению КЧ(Y) до 8. Конкуренция между O- и N-донорными центрами второй молекулы НТР за атом Y приводит к невозможности координации Y вторым атомом N. Таким образом, различное кислотно-основное состояние двух молекул лиганда в структуре комплекса II обусловлено стереохимическими особенностями координации Y.

Кристаллическая упаковка комплекса II изображена на рис. 16. Формульная единица комплекса асимметрична; группа симметрии кристаллической упаковки  $P\bar{1}$  обусловлена симметричным размещением формульных единиц относительно центров инверсии (на рис. 16 условно показана только одна формульная единица). Комплексные анионы  $[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{8-}$  структурных единиц кристалла, симметрично размещенные в соседних ячейках кристаллической решетки, попарно соединены координационными связями O–Y (рис. 1а). Кристаллическая структура островная; комплексные анионы  $[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{8-}$  окружены калий-гидратными катионами образуя непрерывную трехмерную вязь полиэдров  $K^+-(H_2O)_n$ . Положения двух ионов калия (K(7) и K(8)) разупорядочены. Координирующие их молекулы воды также разупорядочены, что обуславливает кажущиеся короткие контакты K–O(w). В действительности при заселении ионом K<sup>+</sup> каждой из позиций молекулы воды заселяют только стерически подходящие позиции координационной сферы. Также, молекулы воды объединены друг с другом и с атомами кислорода PO<sub>3</sub>-групп молекул НТР водородными связями; однако из-за значительной разупорядоченности молекул воды лока-

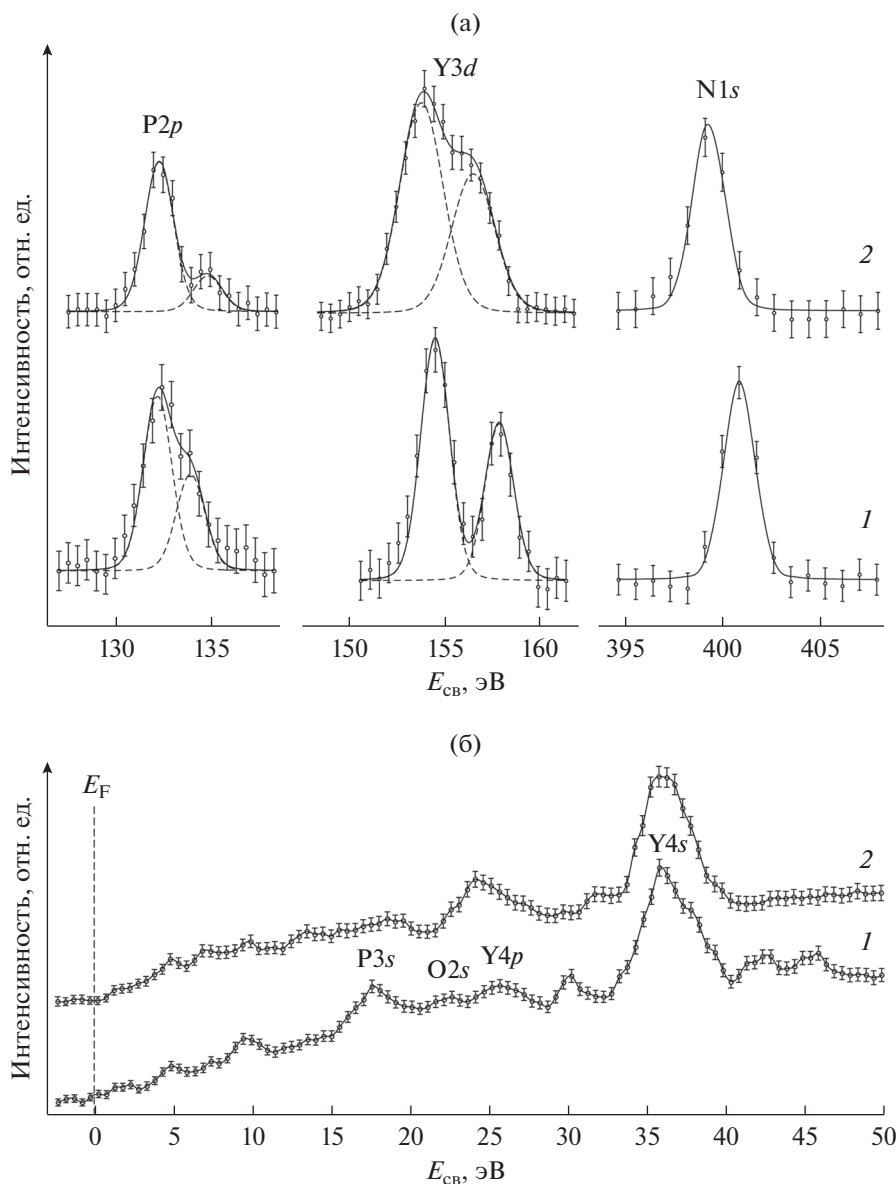


**Рис. 1.** а – внутренняя координационная сфера комплекса II, б – кристаллическая упаковка комплекса II в координационных полиэдрах Y (темный) и K (светлые) (показана только одна из двух симметрично расположенных формульных единиц); \* – симметрично эквивалентные позиции.

лизовать положение большинства атомов водорода и водородных связей не удалось.

РФЭ-спектры комплексов I и II приведены на рис. 2. Спектр  $P2p$  соединения I (рис. 2, 1) вклю-

чает две составляющие с шириной на половине высоты (ШПВ) 2 эВ. По литературным данным [31, 37, 48], низкоэнергетическая составляющая ( $E_{св} = 132.2$  эВ) относится к  $PO_3$ -группам, коор-

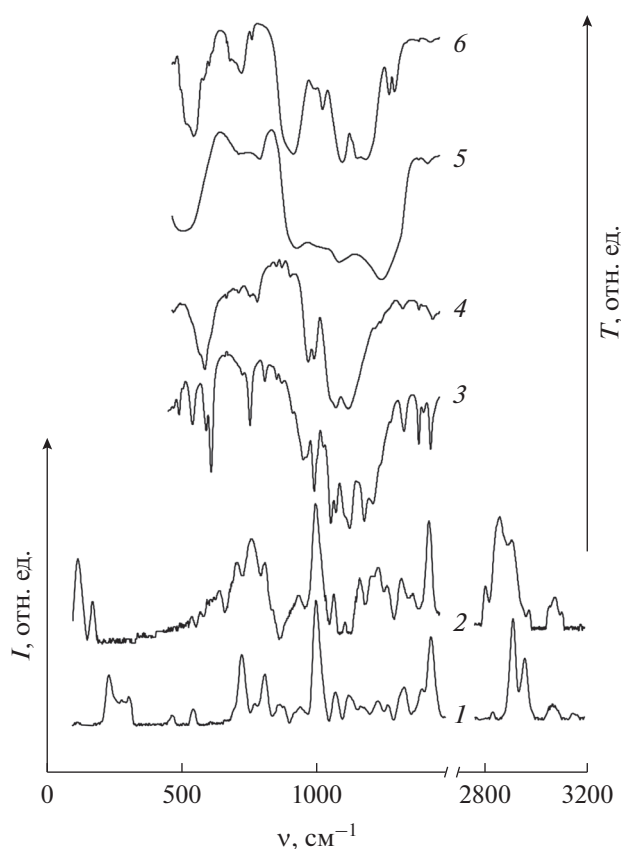


**Рис. 2.** РФЭ спектры внутренних уровней (а) и слабосвязанных электронов (б) комплексов I (1) и II (2). Интенсивность как функция энергии связи  $E_{\text{св}}$ , засечками показаны 95% доверительные интервалы интенсивности.

динирующим атом металла, а высокоэнергетическая ( $E_{\text{св}} = 133.9$  эВ) – к свободным  $\text{PO}_3$ -группам. Отношение интегральных интенсивностей 2 : 1 позволяет предположить, что в структуре I две  $\text{PO}_3$ -группы координируют атом Y, а одна не участвует в координационной связи. Спектр Y3d комплекса I представляет собой спин-орбитальный дублет с  $E_{\text{св}} = 154.7$  и  $157.5$  эВ, ШПВ каждой составляющей 2 эВ и отношением их интегральных интенсивностей 3 : 2. Спектр N1s соединения I представлен единственной составляющей с ШПВ 2.12 эВ и максимумом при  $E_{\text{св}} = 400.8$  эВ, что характерно для азота в  $\text{R}_3\text{N}^+$ -N-окружении [49, 50]. В спектре валентной поло-

сы (рис. 2б) наблюдаются занятые молекулярные состояния с  $E_{\text{св}} \sim 5, 7$  и  $10$  эВ, локализованные электронные состояния P3s, O2s, Y4p и Y4s.

В РФЭ-спектре соединения II (рис. 2, 2) отношение интегральных интенсивностей составляющих P2p с  $E_{\text{св}} = 132.2$  и  $134.7$  эВ  $\sim 5 : 1$ , что позволяет отнести составляющую с  $E_{\text{св}} = 132.2$  эВ к атомам P(1)–P(5), а составляющую с  $E_{\text{св}} = 134.7$  эВ – к атому P(6). Спин-орбитальный дублет Y3d включает составляющие с  $E_{\text{св}} = 153.9$  и  $156.6$  эВ с ШПВ 3 эВ. Понижение  $E_{\text{св}}$  Y3d на 0.8–0.9 эВ по сравнению с комплексом I можно объяснить обратным донированием Y электронной плотностью атомов O. Спектр N1s соединения II имеет



**Рис. 3.** Спектры КР (интенсивность  $I$  как функция волнового числа  $\nu$ ) комплексов I (1) и 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).

ШПВ 2.2 эВ и  $E_{св} = 399.2$  эВ, что близко к энергии связи  $1s$ -подуровня азота в нитридах [51–53] и подтверждает образование координационной связи  $Y-N$ . В спектре валентной полосы прослеживается сближение максимумов интенсивности состояний  $P3s$  и повышение электронной плотности в области перекрытия состояний  $O2s$  и  $Y4p$ .

Молекулярно-колебательные спектры комплексов I и II приведены на рис. 3. Колебания структурных субъединиц (комплексных ионов) как целого в структуре I представлены полосами 231, 279 и 309  $см^{-1}$ ; для структуры II эти частоты ниже – 100, 156 и 230  $см^{-1}$ . Последнее объясняется значительной массой комплексного аниона  $[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{8-}$  и низкой силовой константой ионной связи его с внешней координационной сферой. В соединении I масса координационной сферы  $[Y\{NTP\}]$ , по-видимому, меньше, а связь между структурными единицами прочнее, на что указывает нерастворимость I в воде; возможно, эта связь имеет ковалентный характер. Полосы 480 и 550  $см^{-1}$  в спектрах ИК и КР соединения I относятся к колебаниям  $\delta(O-Y)$ ; в структуре

II колебания координационной сферы представлены широкой полосой 500–640  $см^{-1}$ . Асимметрия КП атома Y в обеих структурах проявляется в отсутствии альтернативного запрета этих колебательных мод. Полосы 725, 760, 812, 856, 880, 910  $см^{-1}$  относятся к колебаниям связей  $N-C-P$  молекул лиганда. Колебаниям  $\nu(P-O)$  в комплексах I и II соответствуют полосы около 943, 1002, 1073, 1128, 1173  $см^{-1}$ , не подчиненные альтернативному запрету, что подтверждает асимметричную конформацию молекулы лиганда. Частоты колебаний локализованных  $\pi$ -связей  $P=O$  в соединении I 1234 и 1272  $см^{-1}$  в соединении II смещаются к 1170 и 1225  $см^{-1}$ , что свидетельствует о значительной делокализации электронной плотности в  $PO_3$ -группах. Также наблюдаются полосы ( $см^{-1}$ ): 1330  $\delta(M-O-H)$ , 1430  $\delta(CH_2)$ , 2770, 2830, 2890, 2950  $\nu(CH_2)$ , 3050  $\nu(N^+-H)$ .

Термограммы (рис. 4) показывают, что при нагревании I одна молекула  $H_2O$  отщепляется в интервале 40–80°C с заметным эндотермическим эффектом, другая – в широком интервале 80–355°C. При 375–420°C экзотермически отщепляется атом N. Дегидратация II происходит в интервалах 65–95°C ( $-10H_2O$ ) и 95–385°C ( $-5H_2O$ ). В узком интервале 405–415°C наблюдается потеря массы, соответствующая отщеплению двух молекул  $CH_3NH_2$  с “взрывным” экзотермический эффектом. По-видимому, это свидетельствует о значительных механических напряжениях в хелатных циклах комплекса II. В ИК-спектрах продуктов термического разложения I и II (рис. 3, 5 и 6) обнаруживаются полосы калий-фосфатного стекла  $K_2O \cdot P_2O_5$  [54] ( $см^{-1}$ ): 530, 730, 885–920, 1090; полиметафосфата калия  $(KPO_3)_n$  [55] ( $см^{-1}$ ): 680, 760, 1100, 1150, 1270, 1300; ортофосфата иттрия  $YPO_4$  [56, 57] ( $см^{-1}$ ): 580, 997, 1023.

Таким образом, впервые синтезированы, выделены и исследованы координационные соединения  $[YH_3\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 2H_2O$  (I) и  $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$  (II). Методом РСА установлена структура II; проанализированы кристаллографические особенности строения, кислотно-основное состояние и химическая функция неэквивалентных молекул лиганда. Атом Y семикоординирован в конфигурации искаженной тригональной антипризмы с дополнительной шапочной вершиной над основанием.

Предполагается возможность использования II в качестве прекурсора для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя на поверхности стали с последующим поверхностным легированием для повышения жаростойкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (номер государственной регистрации АААА-А17-117022250040-0).



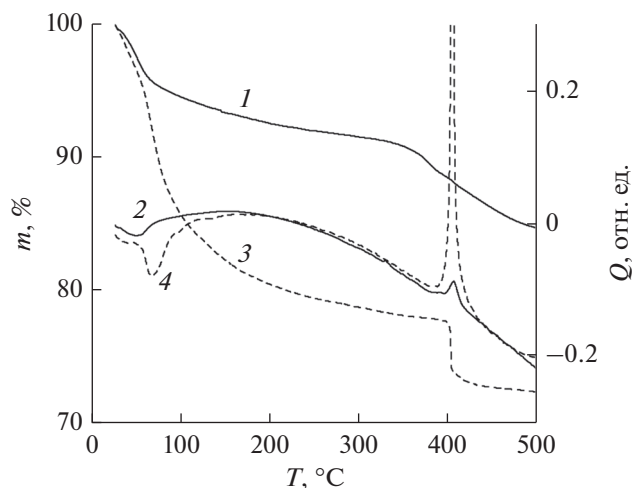


Рис. 4. Термогравиметрические (1 и 2) и ДСК (3 и 4) в среде аргона. Масса образца  $m$  (1 и 3) и тепловой эффект  $Q$  (2 и 4) как функции температуры  $T$ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comprehensive Coordination Chemistry. V. 3 / Eds. Wilkinson G., Gillard R.D., McCleverty J.A. Pergamon Press, 1987. 1601 p.
2. Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.А. М.: Изд-во МГУ, 1979. 254 с.
3. Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 3 / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Elsevier, 2003. 608 p.
4. Rösch F., Herzog H., Plag C. et al. // Eur. J. Nucl. Med. 1996. V. 23. № 8. P. 958. doi 10.1007/BF01084371
5. Djokic' D.Dj., Jankovic' D.Lj., Nikolic' N.S. // Bioorg. Med. Chem. 2008. V. 16. P. 4457. doi 10.1016/j.bmc.2008.02.062
6. Pillis M. F., Ramanathan L. V. // Surf. Engineering. 2006. V. 22. № 2. P. 129. doi 10.1179/174329406X98412
7. McGurty J.A. US Patent № 4385934.
8. Wegener T., Klein F., Litnovsky A et al. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 394. doi 10.1016/j.nme.2016.07.011
9. Prajitno D.H., Soepriyanto S., Basuki E.A., Wirylukito S. // J. Mater. Sci. Engineering. A. 2015. V. 5. № 3–4. P. 154. doi 10.17265/2161-6213/2015.3-4.007
10. Grabke H.J. // Surf. Interf. Anal. 2000. V. 30. № 1. P. 112. doi 10.1002/1096-9918(200008)30:1<112::AID-SIA777>3.0.CO;2-G
11. Wang W., Wu E., Liu S. et al. // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 33. № 1. P. 104. doi 10.1179/1743284715Y0000000143
12. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002. 1086 p.
13. Gromov V.E., Sosnin K.V., Ivanov Yu.F. et al. // Mater. Electron. Engineering. 2015. V. 2. № 3. P. 1. doi 10.11605/mee-2-3
14. Sosnin K.V., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е. и др. // Металлург. 2015. № 9–10. С. 81. (Sosnin K.V., Ivanov Yu.F., Gromov V.E. et al. // Metallurgist. 2016. V. 59. № 9–10. P. 829. doi 10.1007/s11015-016-0180-3).
15. Wu A., Liu Q., Qin S. // J. Rare Earths. 2011. V. 29. № 10. P. 1004. doi 10.1016/S1002-0721(10)60586-8
16. Pérez F.J., Cristóbal J., Hierro M.P. et al. // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 126. P. 116. doi 10.1016/S0257-8972(99)00666-0
17. Han B., Gu D., Yang Y. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 374. doi 10.20964/2017.01.53
18. Soleimannejad J., Aghabozorg H., Nakhjavan B. et al. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m3170. doi 10.1107/S1600536807060047
19. Lv Y.-K., Gan L.-H., Xu L. et al. // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. P. m837. doi 10.1107/S1600536811019209
20. Zhang C.-Y., Gao Q., Cui Y., Xie Y.-B. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m1631. doi 10.1107/S1600536808039421
21. Wharmby M.T., Miller S.R., Groves J.A. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 6389. doi 10.1039/c0dt00233j
22. Firmino A.D.G., Mendes R.F., Antunes M.M. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1193. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b02199
23. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325. doi 10.1021/ic0110373
24. Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254. doi 10.1016/j.inoche.2004.12.019
25. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71. (Somov N.V., Chausov F.F. // Cryst. Rep. 2014. V. 59. № 1. P. 66. doi 10.1134/S1063774513050118).
26. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233. (Somov N.V., Chausov F.F. // Cryst. Rep. 2015. V. 60. № 2. P. 210. doi 10.1134/S1063774515010228).
27. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Коорд. 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).
28. 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. // Cryst. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 216. doi 10.1134/S1063774516020243).
29. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 45–49. (Somov N.V., Chausov F.F. // Crystallogr. Repts. 2016. V. 61. P. 39–43. doi 10.1134/S1063774516010235).
30. Bazaga-García M., Angeli G.K., Papathanasiou K.E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7414. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b00570
31. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765. (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 864–873. doi 10.1134/S1070328417120090).
32. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 369. (Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 6. P. 373. doi 10.1134/S1070328417060082).
33. 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).
34. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н.* // Изв. АН. Сер. физ. 2017. Т 81. № 3. С. 312. (*Chausov F.F., Somov N.V., Naimushina E.A., Shabanova I.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics, 2017. V. 81. № 3. P. 285. doi 10.3103/S106287381703007).
35. *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
36. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Закирова Р.М. и др.* // Изв. АН. Сер. физ. 2017. Т 81. № 3. С. 394. (*Chausov F.F., Somov N.V., Zakirova R.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2017. V. 81. № 3. P. 365. doi 10.3103/S106287381703008X).
37. *Чаусов Ф.Ф., Сомов Н.В., Наймушина Е.А. и др.* // Изв. АН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1476. (*Chausov F.F., Somov N.V., Naimushina E.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics. 2016. V. 80. № 11. P. 1310. doi 10.3103/S1062873816110174).
38. *Sawada K., Kuribayashi M., Suzuki T., Miyamoto H.* // J. Solution Chem. 1991. V. 20. № 8. P. 829. doi 10.1007/BF00675114
39. *Clark R.C., Reid J.S.* // Acta Crystalligr. A. 1995. V. 51. P. 887. doi 10.1107/S0108767395007367
40. CrysAlisPro 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
41. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
42. *Farrugia L.J.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837. doi 10.1107/S0021889899006020
43. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272. doi 10.1107/S0021889811038970
44. *Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G.* // J. Electron Spectrosc. 2004. V. 137. P. 383. doi 10.1016/j.elspec.2004.02.115
45. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. 1972. V. 55. P. 4709. doi 10.1103/PhysRevB.5.4709
46. *Wojdyr M.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126. doi 10.1107/S0021889810030499
47. *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. P. 2832. doi 10.1039/b801115j
48. *Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н., Решетников С.М.* // Изв. АН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 848. doi 10.7868/S036767651506006X
49. *Stevens J.S., Byard S.J., Muryn C.A., Schroeder S.L.M.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 13961. doi 10.1021/jp106465u
50. *Desimoni E., Brunetti B.* // Chemosensors. 2015. V. 3. P. 70. doi 10.3390/chemosensors3020070
51. *Hendrickson D.N., Hollander J.M., Jolly W.L.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 2642. doi 10.1021/ic50082a020
52. *Badrinarayanan S., Sinha S., Mandale A.B.* // J. Electron Spectrosc. Related Phenomena. 1989. V. 49. P. 303. doi 10.1016/0368-2048(89)85018-2
53. *Kawamura M., Abe Y., Yanagisawa H., Sasaki K.* // Thin Solid Films. 1996. V. 287. P. 115. doi 10.1016/S0040-6090(96)08749-4
54. *de Andrade J.S., Pinheiro A.G., Vasconcelos I.F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 4451. doi 10.1088/0953-8984/11/22/315
55. *Corbridge D.E.C., Lowe E.J.* // J. Chem. Soc. 1954. P. 493. doi 10.1039/JR9540000493
56. *Liu Q., Su Y., Yu H., Han W.* // J. Rare Earths. 2008. V. 26. № 4. P. 495. doi 10.1016/S1002-0721(08)60125-8
57. *Richman I.* // J. Optical Soc. Am. 1966. V. 56. № 11. P. 1589. doi 10.1364/JOSA.56.001589