

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

ГЕКСАГИДРАТ *бис*-НИТРИЛО(*трис*-
МЕТИЛЕНФОСФОНАТО)ДЕКААКВАМОНОГИДРОГЕКСАНАТРИЙ-
САМАРИАТА *бис*(ГЕКСААКВАНАТРИЯ) $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{SmH}\{\mu^7\text{-}$
 $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ПРИРОДА
КООРДИНАЦИОННОЙ СВЯЗИ

© 2020 г. Ф. Ф. Чаусов^а, *, Н. В. Сомов^б, Н. В. Ломова^а,
Р. М. Закирова^с, М. А. Шуилова^а, Д. К. Жиров^а, В. Г. Петров^а

^аУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, ул. Т. Барамзиной, 34, Ижевск, 426063 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

^сУдмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 15.04.2019 г.

После доработки 21.12.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Получена, выделена и исследована натриевая соль нитрило-*трис*-метилефосфонатного комплекса самария $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{SmH}\{\mu^7\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 11.8046(2)$, $b = 10.5454(2)$, $c = 19.8116(3)$ Å, $\beta = 94.2790(10)^\circ$. Атом Sm координирован двумя кислотными остатками $\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$, связанными между собой шестью мостиками P–O–Na–O–P. Координационный полиэдр Sm – ромбоэдр, вытянутый вдоль оси N–Sm–N. Длина связей Sm–O (2.379(10) Å) на 0.615(12) Å меньше, чем Sm–N (2.9944(19) Å), что объясняется обратным донированием связей Sm–O и возникновением области повышенной электронной плотности в окрестности атома Sm.

Ключевые слова: самарий, нитрило-*трис*-метилефосфонатный комплекс, РСА, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X20060033

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное строение электронной оболочки самария предопределяет интерес к применению как металлического Sm, так и его соединений в различных отраслях.

Соединения SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{13-17}$ находят применение в качестве высококоэрцитивных магнетиков с высокой температурой Кюри и коррозионной стойкостью [1, 2].

Моносulfид самария претерпевает изоструктурный фазовый переход полупроводник–металл при наборе критической концентрации электронов в зоне проводимости под влиянием температуры, давления, легирования гадолинием [3, 4].

Изотоп ^{153}Sm , являющийся β^- -эмиттером с периодом полураспада 46.2 ч, находит применение в терапии остеосаркомы, рака легкого, простаты и молочной железы. Препараты ^{153}Sm вводят обычно внутривенно в виде растворимых комплексных соединений. Показано [5], что локализация

^{153}Sm в организме зависит от лиганда, входящего в состав используемого препарата. Клинически испытаны и получили применение, в частности, комплексы ^{153}Sm с этилендиамин-*тетраakis*-метилефосфоновой [6, 7], пропилендиамин-*тетраakis*-метилефосфоновой [8], окса-*бис*-этиленнитрило-*тетраakis*-метилефосфоновой [9] кислотами.

Комплексы РЗЭ, включая Sm, с некоторыми N, O-донорными лигандами рассматриваются как перспективные электролюминофоры [10]. Все это показывает актуальность синтеза и исследования новых координационных соединений Sm.

Самарий входит во вторую тетраду семейства лантанидов и обладает способностью образовывать комплексные соединения с координационными числами от 7 до 11 [11, 12]. N, O-координированные комплексы РЗЭ характеризуются значительной разностью расстояний M–N и M–O, которая составляет 0.3 Å и более [13, 14], в то время как для комплексов большинства металлов указанная

разность равна 0.0–0.2 Å. По-видимому, это объясняется наличием у РЗЭ большого количества вакантных электронных состояний, пространственно и энергетически доступных для обратного донирования неподеленной 2*p*-электронной парой атома кислорода с образованием кратных координационных связей, в то время как атом N, содержащий только одну неподеленную 2*s*-электронную пару, способен образовывать с атомом металла-комплексообразователя лишь одинарную координационную связь. Для многих химических соединений характерно образование (вследствие взаимодействия электронов заполненных подуровней [15, 16]) внутренних валентных молекулярных орбиталей (**ВМО**), которые вносят вклад в связывание участвующих в них атомов [17]. Особенности строения электронных оболочек атомов РЗЭ заключается в наличии нескольких близко расположенных незаполненных подуровней (4*f*, 5*d* и 6*sp*) и проявляется в рентгенофотоэлектронных (РФЭ) спектрах. Элементы с незаполненным *f*-подуровнем характеризуются сложным характером мультиплетного расщепления линий электронного спектра и наличием сателлитной структуры, обусловленной динамическими эффектами и эффектами многоэлектронного возбуждения [15, 16].

Распространенным N,O-донорным лигандом является нитрило-трис-метилефосфоновая кислота N(CH₂PO₃)₃H₆ (NTP), присутствие в которой PO₃-групп обуславливает разнообразие мотивов связывания с металлами [18]. Ее комплексы с металлами являются в последние годы объектами пристального внимания как за рубежом [19, 20], так и в России [21–27]. В частности, показано, что NTP образует с типичными *s*-элементами “настоящие” комплексные соединения, в которых некоторые связи металл–лиганд являются координационными [28, 29].

Комплексы типа [LnH₃NTP] · *n*H₂O (Ln = La–Yb) были выделены и исследованы Тананаевым с соавт. [30]. Термогравиметрический анализ показал, что разрушение связей N–C–P происходит при температуре свыше 400°C. Согласно [31], координационные соединения [LnH₃NTP] · 1.5H₂O (Ln = La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺) изоструктурны. Комплекс [PrH₃NTP] · 1.5H₂O был выделен в кристаллическом виде и структурно охарактеризован методом Ритвельда. Атом РЗЭ в этом соединении координирован в конфигурации сильно искаженного тригон-додекаэдра, в восьми вершинах которого находятся атомы кислорода трех молекул NTP. Внутренняя координационная сфера не содержит молекул воды. Молекула NTP трижды протонирована (по атому N и двум атомам кислорода одной PO₃-группы).

Комплекс [Na(H₂O)₆]₂[LaNa₆H(H₂O)₁₀{NTP}₂] · 3H₂O был выделен в монокристаллическом виде и структурно исследован в [32]. В этом комплексе

ион La³⁺ в координации вытянутого ромбоэдра инкапсулирован в клетку, образованную двумя полностью депротонированными молекулами NTP, соединенными друг с другом неорганическими мостиками P–O–Na–O–P. В двух удаленных от атома РЗЭ вершинах ромбоэдра находятся атомы N, а в шести ближайших – атомы кислорода различных PO₃-групп.

Сходное строение имеет и комплекс тербия [Na(H₂O)₆]₂[TbNa₆H(H₂O)₁₀{NTP}₂] · 6H₂O [33].

В то же время бис-нитрило(трис-метилефосфонато)додекаакватригидрогексанатрий-европей(III) [EuNa₆H₃(H₂O)₁₂{NTP}₂] представляет собой координационный 3D-полимер, структура которого выполнена непрерывной вязью координационных полиэдров Na и Eu, а координационный полиэдр атома Eu представляет собой искаженный тригон-додекаэдр [34]. Таким образом, пределы изоструктурности лантанидных комплексов NTP требуют дальнейшего уточнения.

Выделены и исследованы катионные комплексы [Ln^{III}(H₄NTP)(H₂O)₂]Cl · 2H₂O (Ln = La, Pr, Sm–Ho), которые проявляют свойства протонных проводников [35, 36].

В настоящей работе описан синтез гексагидрата бис-нитрило(трис-метилефосфонато)додекааквамоногидрогексанатрий-самариата бис(гексаакванатрия) [Na(H₂O)₆]₂[SmH{μ⁷-N(CH₂PO₃)₃]₂Na₆(H₂O)₁₀] · 6H₂O, исследована его структура и природа координационной связи в сравнении с описанным ранее комплексом Тананаева [SmH₃NTP] · 1.5H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез [Na(H₂O)₆]₂[SmH{μ⁷-N(CH₂PO₃)₃]₂Na₆(H₂O)₁₀] · 6H₂O (I). К 10 мл водной суспензии Sm(OH)₃, свежесажженного из раствора 0.001 моль Sm(NO₃)₃ (ТУ 6-09-4676-83, “ч. д. а.”) 1.5-кратным стехиометрическим избытком NaOH (ГОСТ 4328-77, “х. ч.”) и промытого до pH 6–7, добавляли 15 мл водного раствора 0.002 моль NTP (дважды перекристаллизованной, не более 0.3%-ной PO₄³⁻) и 0.008 моль NaOH. Реакционную смесь нагревали до 80–90°C при постоянном интенсивном перемешивании до полного растворения осадка, затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. При медленном испарении воды соединение I кристаллизуется из раствора в виде практически бесцветных моноклинных кристаллов. Выход 1.03 г (72%).

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

	Sm	P
Найдено, %:	10.3 ± 0.4;	12.8 ± 0.2.

Для I
вычислено, %: 10.54; 13.04.

Синтез $[\text{SmH}_3\text{NTP}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (II) вели по методике, описанной в [30]. Раствор 0.001 моль $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ в 10 мл дистиллированной воды подкисляли несколькими каплями азотной кислоты до pH 2.5. При комнатной температуре и непрерывном интенсивном перемешивании добавляли раствор 0.0014 моль NTP (дважды перекристаллизованной, не более 0.3%-ной PO_4^{3-}) в 10 мл дистиллированной воды (40%-ный стехиометрический избыток). Выпавший осадок отделяли на фильтре, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали до постоянной массы при 105°C. Выход 0.43 г (91%).

	Sm	P
Найдено, %:	32.2 ± 0.4;	19.9 ± 0.2.
Для II вычислено, %:	31.76;	19.63.

РСА. Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структуры I приведены в табл. 1. Первичный фрагмент структуры найден прямым методом. Положения атомов определены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в анизотропном приближении методом наименьших квадратов (МНК) по $|F|^2$ для неводородных атомов. Параметры атомов водорода уточнены в изотропном приближении в общем цикле МНК, тепловые параметры атомов H23 и H24 ограничены как $U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{эКВ}}(\text{O})$. Координаты одного атома водорода, принадлежащего лиганду, определить не удалось, что свидетельствует о высокой степени его делокализации; высокая степень делокализации протонов лиганда в комплексах лантанидов была отмечена в работах [32–34]. Положения атомов водорода и водородных связей для большинства разупорядоченных молекул воды также не удалось определить. Этим объясняются расхождения между составом соединения, определенным методом РСА, и формулой, полученной на основании данных элементного анализа. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1891737).

Термогравиметрический анализ комплекса I проводили в атмосфере аргона на автоматизированном дериватографе Shimadzu DTG-60H в интервале температур 30–500°C при скорости нагрева 3 град/мин.

ИК-спектры получали на спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-1201 в интервале

450–5000 см^{-1} , прессуя таблетки, содержащие 1 мг вещества в 250 мг КВг.

Спектр комбинационного рассеяния (КР) монокристалла I регистрировали на микроскопе-микроспектрометре Centaur U-HR при комнатной температуре с возбуждением лазером с длиной волны 473 нм, используя двойной монохроматор с дифракционными решетками 900 мм^{-1} .

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры комплексов I и II получали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [41] с магнитным энергоанализатором при возбуждении AlK_α -излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). Тонкие порошки (<10 мкм) исследуемых соединений наносили на подложку из пиролитического графита, которую закрепляли в молибденовом держателе образца. Калибровку энергоанализатора проводили по центру тяжести линии Cls (энергия связи $E_{\text{св}} = 284$ эВ), коррекцию фона и неупругого рассеяния – согласно [42], для статистической обработки полученных спектров использовали программу Fityk 0.9.8 [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура комплекса I представлена на рис. 1, а основные межатомные расстояния и углы – в табл. 2. Строение координационной сферы Sm близко к строению ранее описанных комплексов La [32] и Tb [33], но при этом резко отличается от строения комплекса Eu [34]. Атомы Sm располагаются в центрах инверсии с координатами (1/2, 1/2, 0) и (1/2, 0, 1/2). Координационный полиэдр атома Sm близок к вытянутому ромбоэдру с отношением $c/a = 1.256$ (степень подобия $\Phi = 0.4107(4)$ [25]), в двух удаленных вершинах которого находятся атомы N, а в шести ближайших – атомы O шести различных PO_3 -групп.

Обе молекулы NTP полностью депротонированы и расположены центрально-симметрично относительно атома Sm. Каждая молекула лиганда образует четыре координационные связи с атомом Sm и шесть координационных связей с атомами Na. В каждой группе PO_3 в координации атомов металла участвуют два атома кислорода, один из которых координирует атом Sm и атом Na, а другой – только атом Na. Таким образом, каждая молекула NTP выполняет мостиковую функцию, связывая семь металлических атомов. При этом молекула лиганда гептадентатна – предоставляет для координации атомов металла один N- и шесть O-донорных центров.

Средняя длина связи P–O 1.532(7) Å характерна для депротонированных атомов кислорода. Как показал анализ структур других фосфонатных комплексов [19–29], протонирование атома O ведет к увеличению расстояния P–O на ~0.06 Å; при этом расстояния P–O для атомов кислорода,

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и уточнения структуры

Брутто-формула	$C_6H_{51.25}N_2Na_8O_{46}P_6Sm$
<i>M</i>	1407.83
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/c$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	11.8046(2), 10.5454(2), 19.8116(3)
β , град	94.2790(10)
<i>V</i> , Å ³	2459.36(7)
ρ_x , г/см ³	1.901
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	1.58
<i>T</i> , К	297(2)
Размеры образца, мм	0.687 × 0.355 × 0.268
Дифрактометр	Xcalibur, Sapphire3, Gemini
Тип сканирования	ω -scan
Учет поглощения, T_{\min}/T_{\max}	Аналитически [34], 0.237/0.52
$\theta_{\min}/\theta_{\max}$, град	3.671/35.503
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-16 < h < 16$, $-15 < k < 15$, $-28 < l < 28$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1)/ R_{int} / с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	108318/7478/0.0356/7277
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число параметров/ограничений	367/1
<i>S</i>	1.158
R_1/wR_2 по N_1	0.0319/0.0766
R_1/wR_2 по N_2	0.0311/0.0762
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e/Å ³	-0.94/1.498
Программы	CrysAlisPro [37], SHELX2014 [38], WinGX [39], VESTA3.0 [40]

Таблица 2. Основные межатомные расстояния (*d*) и валентные углы (ω) в структуре $[Na(H_2O)_6]_2[SmH\{\mu^7-N(CH_2PO_3)_3\}_2Na_6(H_2O)_{10}\} \cdot 6H_2O$

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Sm1–N1	2.9944(19)	P1–O1	1.5263(17)	P2–O6	1.5237(18)
Sm1–O2	2.3652(14)	P1–O2	1.5399(16)	P3–O7	1.5426(16)
Sm1–O5	2.3849(15)	P1–O3	1.5299(17)	P3–O8	1.5284(17)
Sm1–O7	2.3877(16)	P2–O4	1.5325(16)	P3–O9	1.5240(18)
		P2–O5	1.5422(16)		
N–C	1.476(3)–1.483(3)	Na1–O	2.385(2)–2.586(3)	Na3–O	2.3770(19)–2.5126(19)
C–P	1.816(2)–1.819(2)	Na2–O	2.382(3)–2.5778(19)	Na4–O	2.158(9)–2.700(13)
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Угол	ω , град
N1Sm1O2	64.44(5)	N1Sm1O7	63.78(5)	N1Sm1O5*	116.44(5)
N1Sm1O5	63.56(5)	N1Sm1O2*	115.56(5)	N1Sm1O7*	116.22(5)
CNC	110.26(16)–110.58(16)	OPC	103.95(10)–110.08(10)	OPO	110.45(9)–113.16(9)
CNSm	108.27(12)–108.59(13)				

* Симметрично эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.

Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса I: а – слоистая упаковка комплексных анионов $[SmH\{\mu^7-NTP\}_2Na_6(H_2O)_{10}]^{2-}$, катионов Na^+ и молекул воды (проекция на плоскость (010)); для ясности ионы Na^+ и молекулы воды в позициях, симметрично эквивалентных относительно осей 2_1 , не показаны; б – проекция слоя комплексных анионов $[SmH\{\mu^7-NTP\}_2Na_6(H_2O)_{10}]^{2-}$ вдоль оси *a*; для ясности в окружении ионов Sm^{3+} в позициях (1/2, 1/2, 0) показаны только координационные полиэдры. Симметрично эквивалентные позиции: * $-x, -y, -z$.

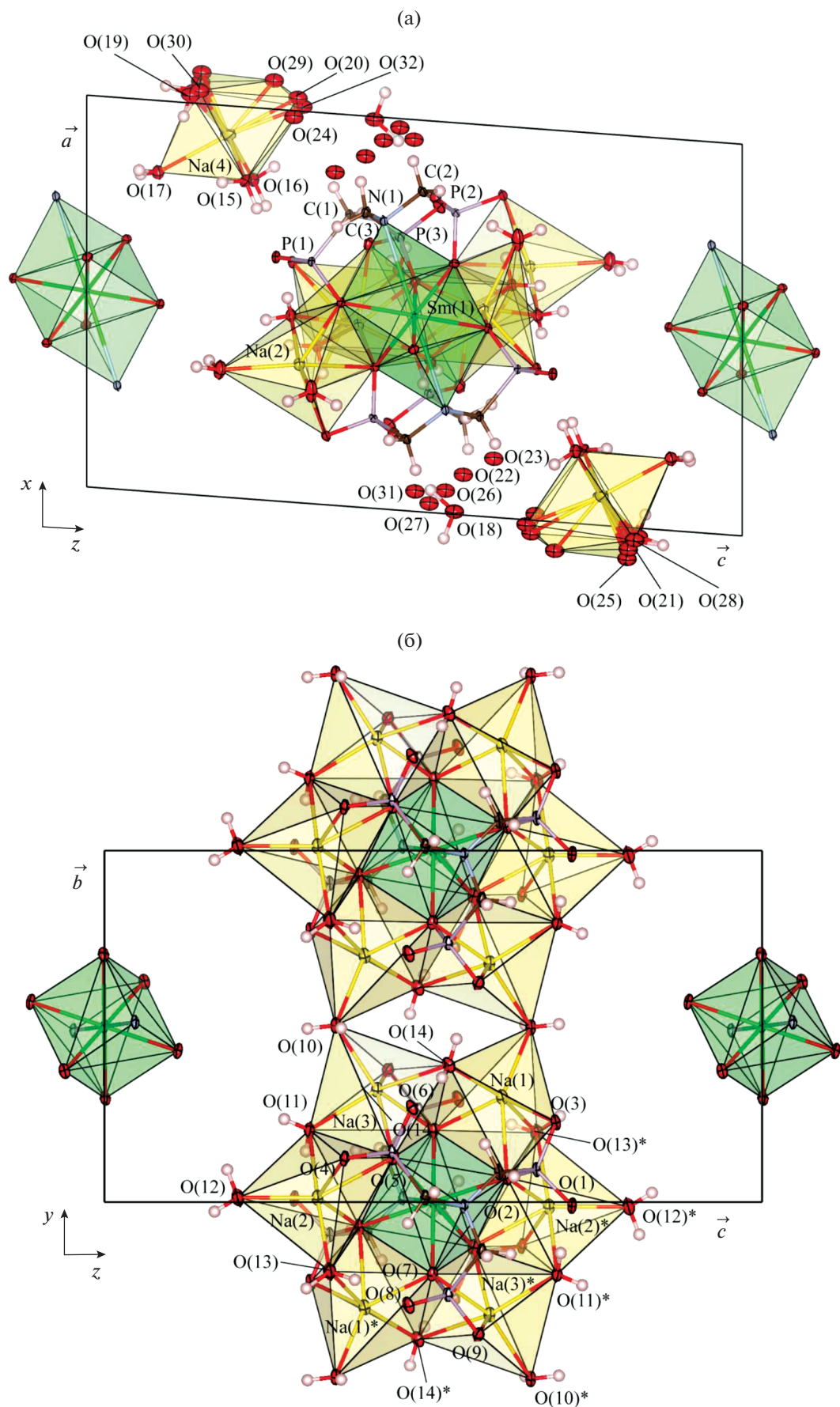


Таблица 3. Энергия связи электронов для основных линий РФЭ-спектров комплексов I и II

Линия	$E_{\text{св}}$, эВ	
	$[\text{SmH}\{\mu^3\text{-NTP}\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]\text{Na}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$[\text{SmH}_3\text{NTP}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Sm4f	9.2–12.2	10.3–13.3
Sm5p	18.1; 20.5	19.0; 21.1
O2p	23.0; 28.2	25.2; 26.7; 29.1
Na2p	31.3	–
Sm5s	41.3; 43.3	42.4; 44.9
P2p	132.6	132.4
Sm4d	134.5; 136.3; 153.0; 159.9	135.1; 138.3; 154.7; 161.0
P2s	190.2	190.1
N1s	398.5	400.3
O1s	530.9	531.1

связанных с Sm (1.541(1) Å), заметно больше (в среднем на 0.014(4) Å), чем для остальных атомов кислорода (1.527(3) Å). Это свидетельствует о существенном смещении электронной плотности атомов кислорода в сторону связи Sm–O.

Координационный ромбоэдр Sm окружен “венком” из шести атомов Na, каждый из которых координирован двумя атомами кислорода группы PO₃ одной молекулы NTP, одним атомом кислорода группы PO₃ другой молекулы NTP и тремя молекулами воды. Координационный полиэдр ионов Na₁–Na₃ – искаженная тригональная призма (степень подобия Φ лежит в пределах от 0.09843(8) для Na₂ до 0.13275(15) для Na₃). При образовании комплексного аниона $[\text{SmH}\{\mu^7\text{-NTP}\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2-}$ замыкаются следующие хелатные циклы: шесть пятичленных L_n–N–C–P–O с общими связями L_n–N, шесть восьмичленных L_n–O–P–C–N–C–P–O и шесть четырехчленных P–O–Na–O.

Кристаллическая упаковка включает слои, лежащие в плоскостях (200) и состоящие из комплексных анионов $[\text{SmH}\{\mu^7\text{-NTP}\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2-}$, связанных мостиковыми молекулами воды O(10) в бесконечные ленты, простирающиеся вдоль оси *b*. В плоскостях (100) лежат слои, образованные ионами Na₄, расположенными симметрично относительно винтовых осей второго порядка, проходящих вдоль оси *b* между лентами комплексных анионов. Каждый ион Na₄ окружен молекулами воды, часть позиций которых разупорядочена, что затрудняет анализ соответствующего координационного полиэдра; наиболее адекватным описанием является сильно искаженный октаэдр. Также в плоскостях (100) находятся разупорядоченные позиции сольватных молекул воды.

Среднее расстояние Sm–O составляет 2.379(10) Å, что значительно меньше суммы ковалентных радиусов этих атомов [44] ($r_c(\text{Sm}) =$

$= 1.98(8)$ Å, $r_c(\text{O}) = 0.66(2)$ Å). Расстояние Sm–N (2.994(2) Å), напротив, существенно превышает сумму ковалентных радиусов ($r_c(\text{N}) = 0.71(1)$ Å). Разность расстояний M–N и M–O составляет соответственно 0.615(12) Å.

Основные характеристики РФЭ-спектров комплексов I и II приведены в табл. 3. На рис. 2 представлены наиболее характерные фрагменты спектрограмм. В области энергий связи $E_{\text{св}} = 0.6–7.7$ эВ наблюдаются линии, обусловленные в основном сильно делокализованными Sm6s_p-, Sm5d-, O2p-, N2p-, P3p- и C2p-состояниями. Электроны, заселяющие достаточно сильно локализованные Sm4f-состояния, отвечают неразрешенной группе линий в области $E_{\text{св}} = 9.2–13.2$ эВ.

Молекулярные орбитали с преобладающим участием Sm5p-состояний наблюдаются при $E_{\text{св}} = 18.1–21.1$ эВ. При этом в спектре комплекса I наблюдается плечо около $E_{\text{св}} = 16$ эВ, отвечающее, вероятно, участию N2s- и, возможно, P3s-состояний, а также плечо около $E_{\text{св}} = 23$ эВ, отвечающее вкладу O2s-состояний. Сближение O2s- и Sm5p-состояний свидетельствует об образовании ВВМО, участвующих в кратной координационной связи Sm···O. В спектре соединения II линия с $E_{\text{св}} = 16.5$ относится, по всей видимости, к N2s- и P3s-состояниям, а линия с максимумом при $E_{\text{св}} = 25.0$ эВ и плечом с $E_{\text{св}} = 26.7$ эВ – к O2s-состояниям атомов кислорода в химически неэквивалентных положениях. Различия в структуре спектров валентной полосы соединений I и II в области, отвечающей вкладам O2s- и Sm5p-электронов, обусловлены, по-видимому, различным характером взаимодействия O2s- и Sm5p-состояний в этих соединениях. Возможно, это связано с различной симметрией координационного окружения атома Sm: в соединении I атомы кислорода находятся в вершинах искаженного октаэдра, окружающего

атом Sm, а в соединении II – в вершинах искаженного тригон-додекаэдра [32].

Линия с максимумом при $E_{cb} = 28.4$ эВ в спектре I и $E_{cb} = 29.7$ эВ в спектре II относится к O2s-состояниям молекул воды. Линия с $E_{cb} = 31.4$ эВ соответствует остовным Na2p-электронам. Линии с максимумами $E_{cb} = 36.1$ и 38.4 эВ относятся к спектру 4p молибдена и его оксида на конструкции держателя образца.

Линия Sm5s-состояний в виде характерного дублета наблюдается в спектре I при $E_{cb} = 41.2$ и 43.5 эВ (расщепление $\Delta_{Sm5s} = 2.3$ эВ), а в спектре II – при $E_{cb} = 42.4$ и 44.9 эВ ($\Delta_{Sm5s} = 2.5$ эВ). Теоретические расчеты [45–47] дают для иона Sm^{3+} значение $\Delta_{Sm5s} = 2–2.83$ эВ. Экспериментальные результаты для металлического Sm дают $\Delta_{Sm5s} = 2.9(2)$ эВ [47], в то время как для оксида и *трис*-метоксibenзоата самария Δ_{Sm5s} уменьшается до 2.5 эВ [15]. Уменьшение расщепления Sm5s-дублета объясняется снижением заселенности Sm4f-подуровня вследствие частичной делокализации Sm4f-электронов при образовании связи Sm–O. Интегральные интенсивности I_1 и I_2 составляющих дублета связаны соотношением $I_1 : I_2 = (S + 1) : S$ с суммарным спином неспаренных электронов в исходном (неионизированном) состоянии. Это дает возможность оценить спиновый магнитный момент атома Sm в магнетонах Бора μ_B по формуле $\mu_{Sm} = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ [48–51] величинами $\mu_{Sm} = 5.2\mu_B$ и $5.3\mu_B$ для соединений I и II соответственно.

Спектр P2p-состояний для обоих исследованных соединений включает одну неразрешенную составляющую с максимумом при $E_{cb} = 132.6$ эВ для I и $E_{cb} = 132.4$ эВ для II. Ширина на половине высоты линии P2p для соединения I составляет 2.5 эВ, а для II – 3.0 эВ, что может свидетельствовать о неэквивалентности атомов фосфора в структуре II и согласуется с рентгеноструктурными данными [31]. Линия P2s также состоит из одной компоненты с максимумом интенсивности при $E_{cb} = 190.1$ эВ для I и $E_{cb} = 190.2$ эВ для II.

Структура спектра Sm4d-электронов, на которую накладывается спектр P2p, обусловленная в основном мультиплетным расщеплением [15] и многоэлектронным возбуждением (shake-up сателлиты), наблюдается в диапазоне 130–165 эВ.

Сравнение значений E_{cb} для соответствующих линий спектра показывает, что линии Sm в спектре соединения I смещены на 1.1 ± 0.2 эВ в сторону меньшей E_{cb} по сравнению с соединением II. По-видимому, это обусловлено образованием в окрестности атома Sm области повышенной электронной плотности за счет обратного донирования Sm электронной плотностью неподелен-

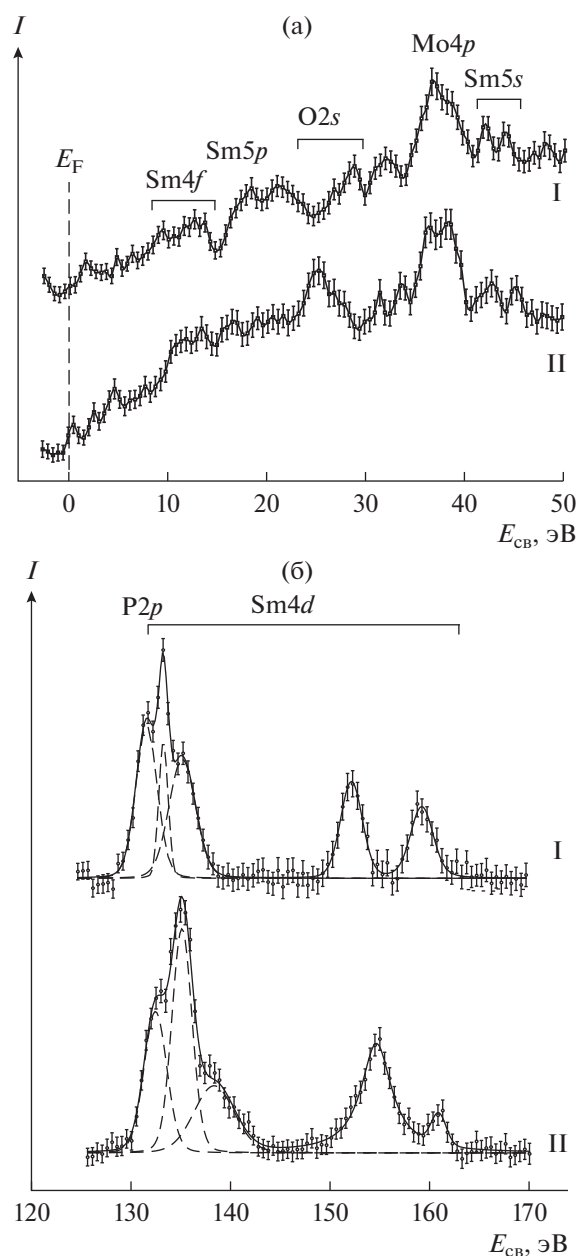


Рис. 2. Фрагменты РФЭ-спектров координационных соединений I и II: а – спектры слабосвязанных электронов; б – область спектров P2p и Sm4d.

ных электронных пар атомов O и в меньшей степени N.

Спектр N1s для обоих исследованных комплексов состоит из одной составляющей с максимумом при $E_{cb} = 398.5$ эВ для I и $E_{cb} = 400.3$ эВ для II. Различие объясняется протонированием атома N в соединении II и образованием координационной связи Sm–N в соединении I; значения $E_{cb} = 396–399$ эВ характерны для N1s-состояний в нитридах P3Э [52].

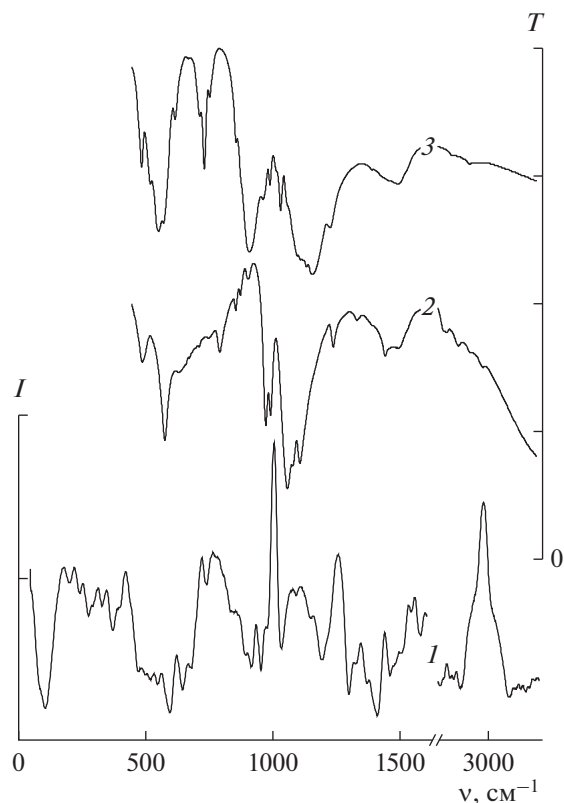


Рис. 3. Молекулярно-колебательные спектры комплекса I: 1 – спектр КР (интенсивность I), 2 – ИК-спектр (пропускание T), 3 – ИК-спектр продуктов термического разложения I (пропускание T) как функция волнового числа ν .

Молекулярно-колебательные спектры (рис. 3) комплекса I подтверждают описанную выше структуру. Группы полос в области $180\text{--}360\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям комплексных ионов как целого. Полоса с максимумом при 430 см^{-1} относится к колебаниям $\nu(\text{Sm-O})$, а плечо при 395 см^{-1} – к колебаниям $\nu(\text{Sm-N})$. Наблюдаемые в ИК- и КР-спектрах полосы при 485 и 572 см^{-1} относятся к асимметричным, а ИК-неактивные полосы при 510 , 534 , 572 , 630 , 670 см^{-1} – к симметричным модам колебаний $\delta(\text{O-P-O(M)})$. Полосы при 720 и 764 см^{-1} относятся к симметричным, а при 790 , 850 , 876 и 903 см^{-1} – к асимметричным модам колебаний $\delta(\text{N-C-P})$. Симметричным колебаниям $\nu(\text{P-O})$ соответствуют альтернативно запрещенные полосы при 938 , 998 , 1008 , 1049 , а асимметричным колебаниям – полосы при 970 , 1076 и 1106 см^{-1} . Колебания локализованной π -связи P=O (1238 см^{-1}) интенсивно проявляются в спектре КР и слабо – в ИК-спектре, что указывает на симметричное расположение PO_3 -групп. Наблюдаются также полосы при 1320 , 1340 , 1370 ($\delta(\text{Na-O-N})$); 1432 ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$); 1485 ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$); 1529 , 1553 ($\delta(\text{H}_2\text{O})$), $2920\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{CH}_2)$).

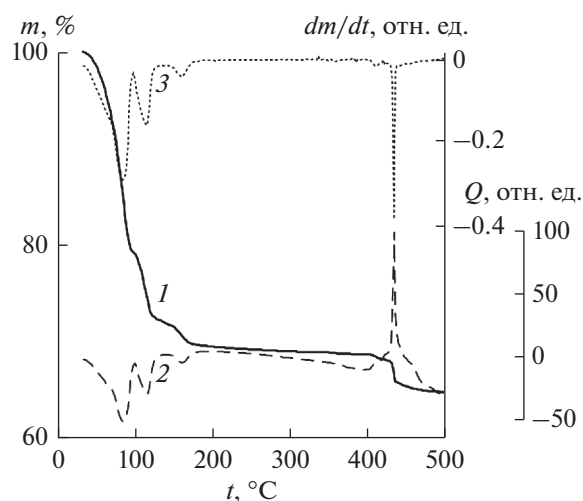


Рис. 4. Термогравиметрический анализ соединения I в атмосфере аргона: 1 – масса образца m , 2 – производная dm/dt , 3 – тепловой эффект Q как функция температуры t .

Термическое разложение комплекса I в атмосфере аргона протекает в несколько стадий (рис. 4). В интервале температур $30\text{--}180^\circ\text{C}$ происходит отщепление молекул воды с сопутствующими эндотермическими эффектами: $30\text{--}100^\circ\text{C}$ ($-18\text{H}_2\text{O}$ – молекулы в позициях O(15)–O(32)), $100\text{--}130^\circ\text{C}$ ($-8\text{H}_2\text{O}$ – позиции O(11)–O(14)), $150\text{--}180^\circ\text{C}$ ($-2\text{H}_2\text{O}$ в позициях O(10)). При дальнейшем нагревании вплоть до 410°C никаких эффектов не наблюдается. В интервале температур $410\text{--}470^\circ\text{C}$ происходит потеря массы образца, соответствующая отщеплению молекулы N_2 и двух молекул H_2O с сильным экзотермическим эффектом; это согласуется с отмеченным в работе [30] разрушением N-C-P -скелета свыше 400°C . В ИК-спектрах продуктов термического разложения (рис. 3, кривая 3) присутствуют полосы при 487 , 520 ($\delta(\text{O-P-O})$), 1010 , 1025 , $1110\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ($\nu(\text{PO}_3)$), соответствующие метафосфату натрия NaPO_3 [53, 54], и полосы, близкие к ортофосфату лантана LnPO_4 [55], см^{-1} : 548 , 570 , 620 , 750 $\delta(\text{O-P-O})$, 960 , 990 , 1060 $\nu(\text{PO}_3)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован, выделен в виде монокристаллов и исследован гексагидрат бис-нитрило(*трис*-метилефосфонато)-декааквамоногидрогексанатрий-самариата бис(гексаакванатрия) $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{SmH}\{\mu^7\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Координационный полиэдр Sm – практически правильный ромбоэдр, в вершинах которого находятся два атома N и шесть атомов O двух молекул лиганда.

Анализ длин связей и рентгеноэлектронных спектров показал, что при координации атома Sm молекулами НТР происходит обратное донирование Sm электронной плотностью неподеленных электронных пар атомов O, а также образуются внутренние валентные молекулярные орбитали при взаимодействии Sm5p- и O2s-электронных состояний. Это приводит к возникновению области повышенной электронной плотности в окрестности атома Sm.

Структура полученного координационного соединения подтверждена также данными КР- и ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ АААА-А17-117022250040-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strnat K., Hoffer G., Olson J. et al.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 3. P. 1001.
<https://doi.org/10.1063/1.1709459>
2. *Benz M.G., Martin D.L.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 7. P. 3165.
<https://doi.org/10.1063/1.1661680>
3. *Гребинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В. и др.* // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1874.
4. *Каминский В.В., Гревцев М.А., Казанин М.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 23. С. 62. [*Kaminskii V.V., Grevtsev M.A., Kazanin M.M. et al.* // Technical Physics Letters. 2017. V. 43. № 12. P. 1077.]
<https://doi.org/10.1134/S1063785017120069>
5. *Goekeler W.F., Edwards B., Volkert W.A. et al.* // J. Nucl. Med. 1987. V. 28. № 4. P. 495.
<https://doi.org/pmid:3572535>
6. *Menda Y., Bushnell D.L., Williams R.D.* // Clin. Nucl. Med. 2000. V. 25. P. 698.
<https://doi.org/pmid:10983757>
7. *Heron D.E., Brufsky A., Beriwal S. et al.* // Ann. Oncol. 2008. V. 19. P. 1639.
<https://doi.org/10.1093/annonc/mdn178>
8. *Majali M.A., Mathakar A.R., Banerjee S. et al.* // International Seminar on Therapeutic Applications of Radiopharmaceuticals. Hyderabad, India, 18–22 January 1999. IAEA-SR-209/31. International Atomic Energy Agency, 1999.
9. *Цыб А.Ф., Крылов В.В., Дроздовский Б.Я. и др.* // Сиб. онкол. журн. 2006. № 3. С. 8.
10. *Kuzyaev D.M., Vorozhtsov D.L., Druzhkov N.O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2012. V. 698. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.10.015>
11. *McCleverty J.A., Meyer T.J.* (Ed.) Comprehensive coordination chemistry II. V. 3. Elsevier, 2003. 608 p.
12. *Chunhui H.* (Ed.) Rare earth coordination chemistry. Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2010. 575 p.
13. *Porai-Koshits M.A., Polynova T.N., Shkol'nikova L.M.* // Mendeleev Chem. J. 1984. V. 29. P. 43. [*Порай-Косиц М.А., Польшова Т.Н., Школьникова Л.М.* // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 3. С. 43.]
14. *Stezowski J.J., Hoard J.* // Isr. J. Chem. 1984. V. 24. P. 323.
<https://doi.org/10.1002/ijch.198400055>
15. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 5. P. 347. [*Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403.]
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH000717>
16. *Teterin Yu.A., Teterin A.Yu.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 6. P. 541. [*Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 6. С. 588.]
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n06ABEH000821>
17. *Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 895. [*Teterin Yu.A., Gagarin S.G.* // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. № 10. P. 825.]
<https://doi.org/10.1070/RC1996v065n10ABEH000278>
18. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
19. *Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.
<https://doi.org/10.1021/ic0110373>
20. *Demadis K.D., Katarachia S.D., Koutmos M.* // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. P. 254.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.12.019>
21. *Somov N.V., Chausov F.F.* // Cryst. Repts. 2014. V. 59. № 1. P. 66. [*Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774513050118>
22. *Somov N.V., Chausov F.F.* // Cryst. Repts. 2015. V. 60. № 2. P. 210. [*Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774515010228>
23. *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Cryst. Repts. 2016. V. 61. № 2. P. 216. [*Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774516020243>
24. *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. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 12. P. 798.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328415110081>
25. *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Cryst. Repts. 2017. V. 62. № 6. P. 857. [*Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774517050224>
26. *Somov N.V., Chausov F.F., Lomova N.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 9. P. 583. [*Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328417090093>
27. *Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 12. P. 864. [*Сомов Н.В.,*

- Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765.]
<https://doi.org/10.1134/S1070328417120090>
28. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. // Cryst. Repts. 2016. V. 61. № 3. P. 395. [Сомов Н.В., Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 400.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774516030263>
29. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. // Cryst. Repts. 2016. V. 61. № 4. P. 606. [Сомов Н.В., Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 4. С. 583.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774516040209>
30. Тананаев И.В., Терешин Г.С., Кузнецова О.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 1. С. 276.
31. Cunha-Silva L., Mafra L., Ananias D. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3527.
<https://doi.org/10.1021/cm070596q>
32. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 42. P. 373. [Сомов Н.В., Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. С. 369.]
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1706010X>
33. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Cryst. Repts. 2018. V. 63. № 6. P. 901. [Сомов Н.В., Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 894.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774518050280>
34. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M. et al. // Cryst. Repts. 2018. V. 63. № 3. P. 364. [Сомов Н.В., Чайсов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 415.]
<https://doi.org/10.1134/S1063774518030276>
35. Bazaga-García M., Angeli G.K., Papathanasiou K.E. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 7414.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00570>
36. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>
37. Rigaku (2016). CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, Oxfordshire, England
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
39. Farrugia L.J. // J. Appl. Crystallogr. 1999. V. 32. P. 837.
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
40. Motта K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
41. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V. et al. // J. Electron Spectrosc. Related Phenomena. 2004. V. 137–140. P. 383.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.02.115>
42. Shirley D.A. // Phys. Rev. 1972. V. 55. P. 4709.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
43. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
44. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. P. 2832.
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
45. Kutzler F.W., Ellis D.E., Lam D.J. et al. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 1008.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.1008>
46. Cohen R.L., Wertheim G.K., Rosenzweig A. et al. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 1037.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.1037>
47. McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L. et al. // Phys. Lett. A. 1974. V. 49. № 4. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(74\)90821-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(74)90821-4)
48. Fadley C.S., Shirley D.A. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 1109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.2.1109>
49. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
50. Maratkanova A.N., Sosnov V.A., Shabanova I.N. et al. // J. Struct. Chem. 1998. V. 39. № 6. P. 899. [Маратканова А.Н., Соснов В.А., Шабанова И.Н. и др. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 6. С. 1093.]
<https://doi.org/10.1007/BF02903601>
51. Shabanova I.N., Lomova N.V., Menshikov A.Z. // J. Struct. Chem. 2002. V. 43. № 1. P. 80. [Шабанова И.Н., Ломова Н.В., Меньшиков А.З. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 85.]
<https://doi.org/10.1023/A:1016073816481>
52. Thiede T.B., Krasnopolski M., Milanov A.P. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 6. P. 1430.
<https://doi.org/10.1021/cm102840v>
53. Ogden J.S., Williams S.J. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 4. P. 2007.
<https://doi.org/10.1063/1.440294>
54. Bencivenni L., Gingerich K.A. // J. Mol. Struct. 1983. V. 98. P. 195.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(83\)90117-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(83)90117-5)
55. Savchyn P., Karbovnyk I., Vistovskyy V. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 124309.
<https://doi.org/10.1063/1.4769891>