

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49+548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА РАЗНОЛИГАНДНОГО СОЕДИНЕНИЯ  $[Y(Phen)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_2NO_3]$ 

© 2008 В. Л. Варанд, Л. А. Глинская, Р. Ф. Клевцова, С. В. Ларионов\*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Статья поступила 18 апреля 2007 г.

Синтезировано разнолигандное соединение  $[Y(Phen)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_2NO_3]$  (I). По дифракционным рентгеновским данным (дифрактометр X8 APEX,  $\lambda MoK_{\alpha}$ , 3788  $F_{hkl}$ ,  $R=0,0677$ ) определена его структура. Кристаллы I ромбические:  $a = 10,6495(8)$ ,  $b = 20,006(2)$ ,  $c = 35,317(4)$  Å,  $V = 7524,4(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{выч} = 1,324$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $Pbca$ . Структура составлена из одноядерных дискретных молекул. Координационный полиэдр атома Y —  $N_2O_2S_4$  — искаженный додекаэдр.

**Ключевые слова:** синтез, разнолигандное соединение, иттрий(III), 1,10-фенантролин, кристаллическая и молекулярная структура, диизобутилдитиофосфинат.

Внутрикомплексные соединения металлов с органическими серосодержащими лигандами, имеющими функциональные группы  $CS_2^-$  и  $PS_2^-$ , а также разнолигандные комплексы на основе этих хелатов и азотистых гетероциклов являются перспективными молекулярными предшественниками сульфидов металлов [1—3]. Среди сульфидов металлов важную роль играют сульфиды лантаноидов.

К настоящему времени синтезированы разнолигандные комплексы лантаноидов на основе диэтилдитиокарбаматов этих металлов и 1,10-фенантролина (Phen), причем некоторые из этих соединений уже используются для получения сульфидов лантаноидов [4—15]. Кроме того, синтезировано соединение Eu(III), содержащее диизобутилдитиофосфинат-ионы ( $i-Bu_2PS_2^-$ ) и молекулу Phen [16]. Интерес вызывает синтез и исследование разнолигандных соединений Y(III) с серосодержащими лигандами как потенциальных предшественников сульфида и окси-сульфида Y(III), которые являются ценными неорганическими материалами [17—19].

Цель данной работы — получение и исследование методом рентгеноструктурного анализа разнолигандного соединения Y(III), содержащего ионы  $i-Bu_2PS_2^-$  и молекулу Phen.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали реактивы квалификации "х.ч." и "ч";  $i-Bu_2PS_2Na$  получили путем обезвоживания 50%-го водного раствора диизобутилдитиофосфината натрия фирмы Fluka до постоянного веса в вакууме над NaOH.

**Синтез  $[Y(Phen)\{(i-C_4H_9)_2PS_2\}_2NO_3]$  (I).** К раствору 0,38 г (1 ммоль)  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в 5 мл  $CH_3CN$  прибавляли при перемешивании раствор 0,73 г (2,5 ммоль)  $i-Bu_2PS_2Na$  в 10 мл  $CH_3CN$ . Выделившийся осадок  $NaNO_3$  немедленно отфильтровывали, затем к фильтрату добавляли 1 мл ортоэтилформиата и раствор 0,2 г (1 ммоль)  $Phen \cdot H_2O$  в 5 мл  $CH_3CN$ . Через 5—10 мин выпадал белый осадок. Продолжали перемешивание и испаряли растворитель при слабом нагревании (не выше 40 °C) до половины первоначального объема раствора. После охлаждения смеси до комнатной температуры осадок отфильтровывали с отсасыванием, промывали  $CH_3CN$  (2 раза по 2—3 мл) и сушили в вакууме. Перекристаллизацию проводили из  $CHCl_3$ . Выход 0,55 г (70 %). Найдено, % : С 44,7, Н 6,2, N 5,4, S 17,4, Y 11,7. Для  $C_{28}H_{44}N_3O_3S_4P_2Y$  вычислено, %: С 44,8, Н 5,9, N 5,6, S 17,1, Y 11,9.

\* E-mail: lar@che.nsk.su

Элементный анализ на С, Н, N выполнен в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН. Разложение проб для анализа на содержание иттрия проводили нагреванием с "царской водкой", а затем со смесью  $H_2SO_4$  и  $HClO_4$  с последующим выпариванием досуха. Осадок растворяли в воде при слабом нагревании, прибавляли ацетатный буфер (pH 5,2), индикатор ксиленоловый оранжевый и титровали раствором трилона Б. Определение серы проводили кулонометрическим титрованием электрогенерируемым бромом в фосфатном электролите (pH 7,2). Точку эквивалентности определяли амперометрическим способом с двумя Pt-электродами при потенциале 250 мВ.

Монокристаллы выращивали медленным испарением этанольного раствора комплекса.

Для РСА соединения **I** отобрали прозрачный кристалл в форме изометричного обломка. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 39322 рефлексов (из них 6606 независимых, собранных в интервале индексов  $-7 \leq h \leq 12$ ,  $-23 \leq k \leq 23$ ,  $-42 \leq l \leq 41$ ,  $R(int) = 0,0559$ ) измерили на автоматическом дифрактометре X8 APEX ( $\lambda MoK_{\alpha}$ , графитовый монохроматор, ф-сканирование с интервалом  $0,5^\circ$ ,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ ) по стандартной методике при комнатной температуре. Кристаллы **I** ромбические:  $a = 10,6495(8)$ ,  $b = 20,006(2)$ ,  $c = 35,317(4)$  Å,  $V = 7524,4(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{выч} = 1,324$  г/см<sup>3</sup>. Пространственная группа  $Pbca$  выбрана на основе анализа погасаний в массиве интенсивностей, последующие расчеты подтвердили правильность ее выбора. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Позиции атомов Н рассчитаны геометрически и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами.

Окончательные параметры уточнения:  $R1 = 0,0677$ ,  $wR2 = 0,2014$ , для 3788 отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$ ;  $GOOF = 1,041$ ,  $R1 = 0,1204$ ,  $wR2 = 2285$  по всем отражениям (392 уточняемых параметра). Максимум и минимум остаточной электронной плотности составляют 0,689 и  $-0,485$  еÅ<sup>-3</sup> соответственно.

Значения позиционных и эквивалентных тепловых параметров базисных атомов комплекса приведены в табл. 1, основные величины межатомных расстояний и валентных углов — в табл. 2. Таблицы координат атомов Н и анизотропных тепловых параметров можно получить у авторов.

Т а б л и ц а 1

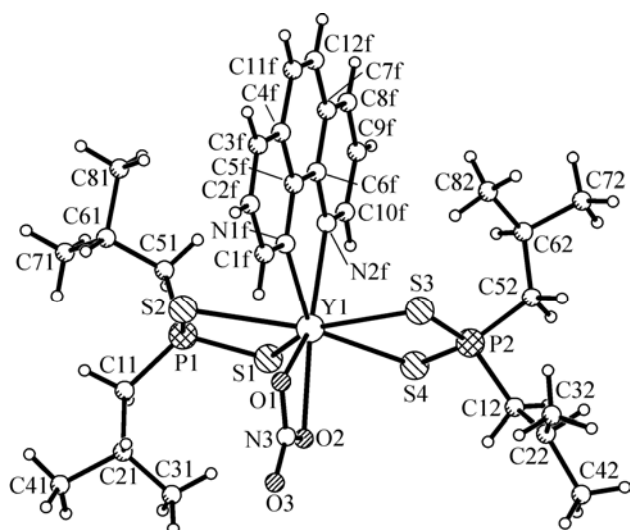
Координаты базисных атомов ( $\times 10^4$ ) и их эквивалентные изотропные тепловые параметры (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) в структуре комплекса **I**

Атом	x	y	z	$U_{эkv}$	Атом	x	y	z	$U_{эkv}$
Y(1)	8958(1)	2577(1)	1185(1)	59(1)	C(9f)	7285(8)	389(4)	1092(2)	105(2)
S(1)	7225(2)	2642(1)	587(1)	95(1)	C(10f)	7497(6)	1074(4)	1086(2)	89(2)
S(2)	10257(2)	2482(1)	510(1)	105(1)	C(11f)	11627(10)	70(5)	1387(2)	112(3)
S(3)	9085(2)	2448(1)	1972(1)	109(1)	C(12f)	10521(10)	-184(4)	1331(2)	110(2)
S(4)	6502(2)	2689(1)	1494(1)	100(1)	C(11)	8661(9)	3128(5)	-146(3)	133(3)
P(1)	8638(2)	2540(1)	228(1)	94(1)	C(21)	8957(16)	3841(6)	-66(4)	157(4)
P(2)	7215(2)	2570(1)	2005(1)	99(1)	C(31)	7940(20)	4198(9)	120(6)	307(11)
N(1f)	10911(4)	1889(3)	1314(1)	70(1)	C(41)	9189(19)	4210(10)	-447(5)	300(12)
N(2f)	8615(5)	1348(2)	1168(1)	68(1)	C(51)	8256(12)	1739(8)	-17(4)	207(7)
N(3)	9918(6)	3895(3)	1261(2)	88(2)	C(61)	9114(11)	1472(8)	-293(4)	191(5)
O(1)	10576(4)	3388(2)	1311(1)	93(1)	C(71)	8571(17)	1535(10)	-676(4)	311(13)
O(2)	8784(5)	3765(2)	1176(2)	114(2)	C(81)	9380(20)	754(9)	-194(8)	390(16)
O(3)	10315(6)	4458(3)	1282(2)	148(3)	C(12)	6768(12)	3240(11)	2279(4)	278(11)
C(1f)	12029(6)	2149(4)	1377(2)	89(2)	C(22)	7190(20)	3608(8)	2597(7)	303(12)
C(2f)	13108(6)	1748(5)	1443(2)	109(2)	C(32)	8310(20)	3569(16)	2832(5)	410(20)
C(3f)	12979(7)	1082(5)	1437(2)	110(2)	C(42)	6479(18)	4197(8)	2755(5)	297(10)
C(4f)	11839(7)	791(4)	1382(2)	85(2)	C(52)	6431(11)	1972(7)	2267(4)	183(5)
C(5f)	10795(6)	1212(3)	1315(2)	70(2)	C(62)	6548(14)	1252(7)	2186(6)	230(9)
C(6f)	9602(6)	926(3)	1248(2)	70(2)	C(72)	5720(30)	816(10)	2429(9)	540(30)
C(7f)	9453(8)	222(4)	1253(2)	88(2)	C(82)	7837(15)	973(12)	2148(8)	427(17)
C(8f)	8270(10)	-23(4)	1174(2)	112(3)					

Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре комплекса I

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Y(1)—O(2)	2,384(5)	N(1F)—C(5F)	1,360(8)	O(2)—Y(1)—O(1)	52,1(1)	C(1F)—N(1F)—C(5F)	118,4(6)
Y(1)—O(1)	2,407(4)	N(2f)—C(10f)	1,343(7)	N(2F)—Y(1)—N(1F)	65,7(2)	C(1F)—N(1F)—Y(1)	123,8(4)
Y(1)—N(2f)	2,486(5)	N(2f)—C(6f)	1,378(8)	S(2)—Y(1)—S(3)	145,84(6)	C(5F)—N(1F)—Y(1)	117,8(4)
Y(1)—N(1f)	2,536(5)	N(3)—O(3)	1,206(6)	S(2)—Y(1)—S(1)	71,55(6)	C(10F)—N(2F)—C(6F)	118,0(5)
Y(1)—S(2)	2,764(2)	N(3)—O(1)	1,246(6)	S(3)—Y(1)—S(1)	141,63(6)	C(10F)—N(2F)—Y(1)	122,6(4)
Y(1)—S(3)	2,796(2)	N(3)—O(2)	1,270(7)	S(2)—Y(1)—S(4)	142,87(6)	C(6F)—N(2F)—Y(1)	119,3(4)
Y(1)—S(1)	2,806(2)	C(1f)—C(2f)	1,420(9)	S(3)—Y(1)—S(4)	70,74(6)	N(1F)—C(1F)—C(2F)	122,3(7)
Y(1)—N(3)	2,840(6)	C(2f)—C(3f)	1,34(1)	S(1)—Y(1)—S(4)	71,34(6)	C(3F)—C(2F)—C(1F)	118,5(7)
Y(1)—S(4)	2,843(2)	C(3f)—C(4f)	1,36(1)	P(1)—S(1)—Y(1)	88,76(9)	C(2F)—C(3F)—C(4F)	121,2(7)
S(1)—P(1)	1,980(3)	C(4f)—C(5f)	1,416(8)	P(1)—S(2)—Y(1)	89,66(9)	C(3F)—C(4F)—C(5F)	118,1(7)
S(2)—P(1)	1,994(3)	C(4f)—C(11f)	1,46(1)	P(2)—S(3)—Y(1)	89,91(9)	C(3F)—C(4F)—C(11F)	124,0(7)
S(3)—P(2)	2,010(3)	C(5f)—C(6f)	1,414(9)	P(2)—S(4)—Y(1)	89,28(8)	C(5F)—C(4F)—C(11F)	118,0(7)
S(4)—P(2)	1,974(3)	C(6f)—C(7f)	1,417(9)	C(11)—P(1)—C(51)	103,2(6)	N(1F)—C(5F)—C(6F)	119,1(5)
P(1)—C(11)	1,77(1)	C(7f)—C(8f)	1,38(1)	C(11)—P(1)—S(1)	114,9(3)	N(1F)—C(5F)—C(4F)	121,5(6)
P(1)—C(51)	1,87(1)	C(7f)—C(12f)	1,42(1)	C(51)—P(1)—S(1)	102,7(5)	C(6F)—C(5F)—C(4F)	119,5(6)
P(2)—C(12)	1,72(1)	C(8f)—C(9f)	1,37(1)	C(11)—P(1)—S(2)	113,6(4)	N(2F)—C(6F)—C(5F)	118,1(5)
P(2)—C(52)	1,73(1)	C(9f)—C(10f)	1,389(9)	C(51)—P(1)—S(2)	111,7(4)	N(2F)—C(6F)—C(7F)	121,8(6)
N(1f)—C(1f)	1,319(7)	C(11f)—C(12f)	1,30(1)	S(1)—P(1)—S(2)	110,0(1)	C(5F)—C(6F)—C(7F)	120,1(6)
				C(12)—P(2)—C(52)	96,0(9)	C(8F)—C(7F)—C(6F)	117,0(7)
				C(12)—P(2)—S(4)	108,2(6)	C(8F)—C(7F)—C(12F)	124,4(8)
				C(52)—P(2)—S(4)	112,8(5)	C(6F)—C(7F)—C(12F)	118,7(7)
				C(12)—P(2)—S(3)	113,7(5)	C(9F)—C(8F)—C(7F)	121,9(7)
				C(52)—P(2)—S(3)	115,3(4)	C(8F)—C(9F)—C(10F)	118,3(7)
				S(4)—P(2)—S(3)	110,1(1)	N(2F)—C(10F)—C(9F)	122,9(7)
				O(3)—N(3)—O(1)	123,7(6)	C(12F)—C(11F)—C(4F)	121,6(8)
				O(3)—N(3)—O(2)	122,6(6)	C(11F)—C(12F)—C(7F)	122,1(8)
				O(1)—N(3)—O(2)	113,7(5)		

**Результаты и их обсуждение.** При синтезе I использовали органическую среду ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), для предотвращения гидролиза добавляли ортоэтилформиат. Синтезированное соединение содержит не только молекулу Phen и ионы  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2^-$ , но и нитрато-группу. Попытки получения



соединения, не содержащего нитрато-группу, за счет увеличения концентрации  $i\text{-Bu}_2\text{PS}_2\text{Na}$  при синтезе, а также смены растворителя приводили к выделению фаз переменного состава. Ранее полученное разнолигандное соединение  $\text{Eu}(\text{III})$  имеет состав  $\text{Eu}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_3$  [16]. Возможно, что координация нитрато-группы в I обусловлена как меньшим ионным радиусом иона  $\text{Y}^{3+}$  по сравнению с ионом  $\text{Eu}^{3+}$ , так и различием электронного строения этих ионов (в ионе  $\text{Y}^{3+}$  отсутствуют  $f$ -электроны).

Рис. 1. Строение молекулы  $[\text{Y}(\text{Phen})(i\text{-Bu}_2\text{PS}_2)_2\text{NO}_3]$  в кристалле I с обозначениями неводородных атомов

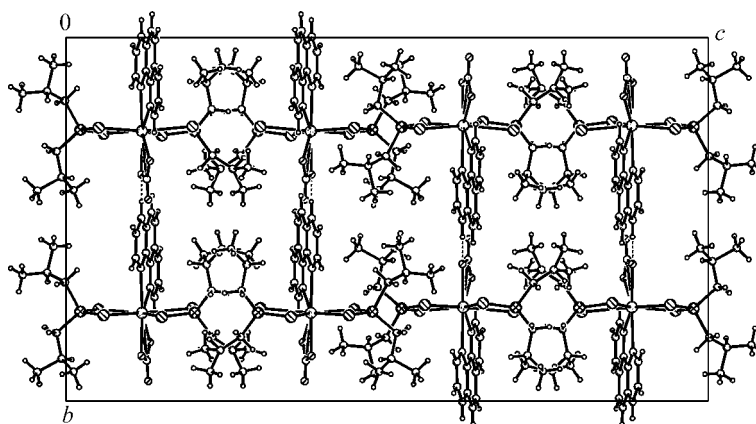


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения  $[Y(Phen)(i-Bu_2PS_2)_2NO_3]$  на плоскость (100)

Основу кристаллической структуры комплекса составляют дискретные одноядерные молекулы. Строение молекулы, все атомы которой занимают общие позиции, показано на рис. 1.

В координационную сферу атома Y входят два атома N бидентатно-циклического лиганда Phen на расстояниях 2,486(5), 2,536(5) Å, четыре атома S бидентатно-циклических лигандов  $i-Bu_2PS_2^-$  на отличающихся расстояниях 2,764(2)—2,843(2) Å и два атома O координированной бидентатно-циклической нитрато-группы на близких расстояниях 2,384(5), 2,407(4) Å. В результате у атома Y (КЧ 8) сформирован координационный полиэдр  $N_2O_2S_4$  в виде искаженного тригонального додекаэдра. При координации лигандов образуется пятичленный хелатный цикл  $YN_2C_2$  и четырехчленные хелатные циклы  $YO_2N$  и  $YS_2P$ .

Расстояния Y—S и Y—N в координационном узле  $YN_2O_2S_4$  хорошо согласуются с аналогичными расстояниями в структурах разнолигандных соединений  $Er(2,2'-Bipy)(S_2CNEt_2)_3$  [21],  $Yb(Phen)(S_2CNEt_2)_3$  [9], характеризующихся аналогичными координационными числами и имеющими близкие ионные радиусы центральных атомов [22].

Атомы P имеют тетраэдрическое окружение. Расстояния P—S изменяются в достаточно узких пределах 1,974(3)—2,010(3) Å, расстояния P—C располагается в более широком интервале 1,73(1)—1,87(1) Å. Среднее значение величины валентных углов при атомах P близко к идеальному тетраэдрическому — 109,4°.

Расчет плоскостей, проходящих через атомы двух металлоциклов  $YS_2P$ , показал, что среднее отклонение атомов от их среднестатистических плоскостей равно 0,008 и 0,003 Å, т.е. они практически плоские (двугранные углы между плоскостями SYS и SPS равны 1,3 и 0,5°). Металлоциклы  $YO_2N$  и  $YN_2C_2$  также практически плоские со средним отклонением атомов от их среднестатистических плоскостей 0,003 и 0,012 Å соответственно. То же относится и к координированной нитрато-группе и циклам лиганда Phen, которые также практически плоские: среднее отклонение атомов от их плоскостей равно 0,003 и 0,025 Å.

Характер упаковки молекул комплекса представлен на рис. 2 в проекции на плоскость (100). Молекулы располагаются на четырех уровнях вдоль длинной оси c. Расположение молекул, размноженных скользящей плоскостью c в одном из уровней, показано на рис. 3. Межмолекулярные контакты порядка ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а именно: O(2)...C(8f) 3,265(9), O(3)...C(9f) 3,404(9), O(2)...C(9f) 3,456(9) Å, связывают эти молекулы между собой в зигзагообразные цепочки вдоль направления [010]. Между собой цепочки соседних уровней (по оси c) имеют лишь слабые контакты между концевыми атомами C лиганда  $i-Bu_2PS_2^-$ , минимальные из которых C(72)...C(82) 3,43(1), C(81)...C(81') 3,57(1) Å.

Разнолигандный комплекс I интересен как объект для изучения его термических превращений в неорганические соединения иттрия.

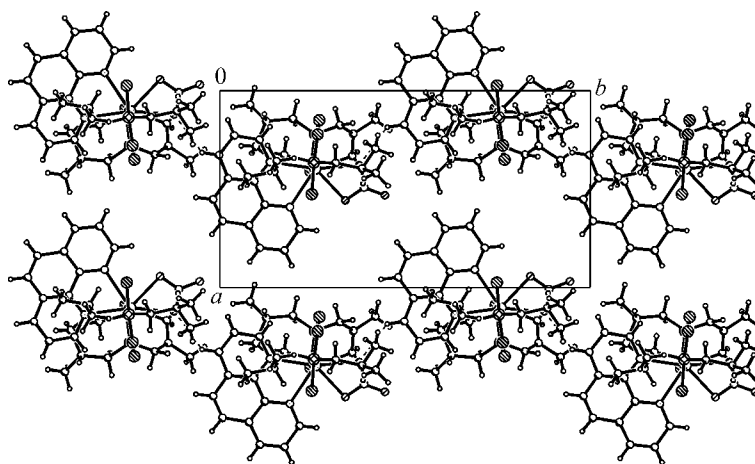


Рис. 3. Зигзагообразные цепочки молекул вдоль направления  $[010]$ , расположенные на уровне  $z = 0,1185$  (для атомов иттрия)

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларионов С.В., Земскова С.М. // Рос. хим. журн. – 1996. – **40**, № 4-5. – С. 171 – 178.
2. Ларионов С.В., Клевцова Р.Ф., Земскова С.М., Глинская Л.А. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – **4**, № 4. – С. 451 – 561.
3. Larionov S.V. // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. Issue. – 2001. – **46**, N 1. – P. S66 – S85.
4. Горшков Н.И., Сидоренко Г.В., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. – 1994. – **36**, № 2. – С. 154 – 156.
5. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevskaya Yu.A. et al. // Spring Meeting of Electrochem. Soc. – Los Angeles: Abstracts, 1996. – **96-1**. – P. 1056.
6. Su C.G., Tan M.Y., Tang N. et al. // J. Coord. Chem. – 1996. – **32**, N 3. – P. 207 – 218.
7. Bessergenev V.G., Ivanova E.N., Kovalevsayaet Yu.A. // Mater. Res. Bull. – 1997. – **32**, N 10. – P. 1403 – 1410.
8. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**, № 2. – С. 300 – 309.
9. Кузьмина Н.П., Иванов Р.А., Илюхин А.Б., Парамонов С.Е. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 8. – С. 635 – 638.
10. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 663 – 668.
11. Ivanov R.A., Korsakov I.E., Kuzmina N.P., Kaul A.P. // Mendeleev Commun. – 2003. – N 3. – P. 98 – 99.
12. Иванов Р.А., Корсаков И.Е., Формановский А.А. и др. // Координац. химия. – 2000. – **28**, № 9. – С. 713 – 720.
13. Vasilyeva I.G., Ivanova E.N., Vlasov A.A., Malakhov V.V. // Mater. Res. Bull. – 2003. – **38**, N 3. – P. 409 – 412.
14. Домрачев Г.А., Завьялова Л.В., Свечников Г.С. и др. // Журн. общ. химии. – 2003. – **73**, № 4. – С. 593 – 599.
15. Regulacio M.D., Tomson N., Stoll S.L. // Chem. Mater. – 2005. – **17**. – P. 3114 – 3121.
16. Варанд В.Л., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ларионов С.В. // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 11. – С. 869 – 877.
17. Самсонов Г.Ф., Радзиковская С.В. // Успехи химии. – 1961. – **30**, № 1. – С. 60 – 91.
18. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. // Там же. – 1988. – **57**, № 3. – С. 357 – 384.
19. Морозов Е.Г., Резник К.А., Кронгауз В.Г. и др. // Неорган. матер. – 1993. – **29**, № 10. – С. 1326 – 1329.
20. Sheldrick G.M. SHELX-97, Release 97-2. University of Goettingen, Germany, 1998.
21. Su C., Tang N., Tan M., Yu K. // Polyhedron. – 1996. – **15**, N 2. – P. 233 – 239.
22. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 5. – P. 751 – 767.