

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 547.1'185'47'74 + 548.737

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗОДИМОРФНОМ
РЯДУ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$)© 2023 г. Н. В. Сомов¹, Ф. Ф. Чаусов^{2,*}, И. С. Казанцева², Н. В. Ломова², А. Н. Бельтюков²,
М. А. Шумилова², Н. Е. Суксин², А. И. Ульянов²¹Национальный исследовательский университет им. Н.Н. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия²Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

* E-mail: chaus@udman.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Гетерометаллические комплексы цинка и никеля с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$) образуют при кристаллизации изодиморфный ряд замещения. Крайние цинковый и никелевый члены имеют соответственно триклинную и моноклинную структуру. Промежуточные члены кристаллизуются в одной из этих фаз – либо в триклинной с преобладанием цинка $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.171(4)-11.2396(2)$, $b = 11.2612(5)-11.28800(10)$, $c = 12.3241(5)-12.35530(10)$ Å, $\alpha = 108.422(4)^\circ-108.4510(10)^\circ$, $\beta = 97.1603(16)^\circ-97.1790(10)^\circ$, $\gamma = 117.0870(10)^\circ-117.133(2)^\circ$) и тригонально-бипирамидальной координацией атома металла, либо в моноклинной с преобладанием никеля $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$, $a = 11.9987(2)-12.05615(18)$, $b = 18.6231(3)-18.7073(3)$, $c = 21.0758(3)-21.1264(4)$ Å, $\beta = 104.3044(17)^\circ-104.3688(16)^\circ$) и октаэдрической координацией атома металла. Изучена зависимость валентных углов, типа химической связи, спектроскопических и магнитных свойств от доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле $x = [\text{Zn}]/([\text{Zn}] + [\text{Ni}])$.

DOI: 10.31857/S0023476123020169, EDN: BSOJWL

ВВЕДЕНИЕ

Структурная химия координационных соединений нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{H}_6\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}$ (H_6NTP) с металлами актуальна для создания новых функциональных материалов, например ингибиторов коррозии [1–5], бактерицидов [6, 7], противоопухолевых средств [8]. Поэтому координационные соединения NTP исследуют как за рубежом [9–11], так и в России [12–23].

В координационной химии распространено мнение, что “за редким исключением, стереохимические требования иона металла играют менее важную роль в циклообразовании, чем стереохимические свойства лиганда” [24]. Однако комплексы NTP, образующиеся в идентичных условиях с различными, хотя и близкими по свойствам металлами, часто имеют различную структуру [6, 14] и образуют изодиморфные ряды замещения [25], что объясняется именно влиянием стереохимии иона металла. Исследование особенностей кристаллических структур замещения, образуемых гетерометаллическими комплексами, дает новые знания о влиянии природы иона

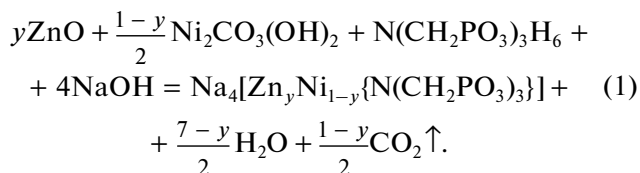
металла-комплексобразователя на структуру комплексных соединений. В рассмотренных ранее системах [26–28] это влияние с достаточной степенью точности описывается классической теорией кристаллического поля.

В настоящей работе рассмотрены кристаллохимические особенности фаз, образуемых гетерометаллическими комплексами NTP с цинком и никелем в изодиморфном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Навески гидрокарбоната никеля(II) и оксида цинка рассчитывали так, чтобы выбранные мольные доли цинка (среди металлов-комплексобразователей) $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ составляли 1/8, 1/4, 3/8, 1/2, 5/8, 3/4 и 7/8 при суммарном содержании ионов никеля(II) и цинка 0.1 моль. Подготовленные навески растворяли в растворе, содержащем 30 г (0.1 моль) дважды перекристаллизованной NTP и 16 г (0.4 моль) NaOH (ХЧ,

ГОСТ 4328-77), в 200 мл дистиллированной воды при 75–90°C и интенсивном перемешивании:



После полного растворения осадка полученные растворы фильтровали и добавляли к раствору равный объем диметилсульфоксида (ДМСО). При медленном испарении растворителя при комнатной температуре образовались кристаллы гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (здесь $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ – мольная доля цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле, $[\text{Zn}]$ и $[\text{Ni}]$ – молярные концентрации цинка и никеля в кристалле). Отбирали первую фракцию образующихся кристаллов, около 10% общего содержания комплексов в растворе. Полученные кристаллы промывали безводным ДМСО, затем абсолютированным изопропанолом и сушили на воздухе.

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Кристаллографические характеристики, параметры рентгеноструктурных экспериментов и результаты уточнения структуры полученных образцов приведены в табл. 1. Для исследования выбрали визуально однородные, правильно ограненные кристаллы. Первичный фрагмент структуры найден методом двойного пространства с использованием программных комплексов SHELX [30] и WinGX [31]. Остальные атомы, включая атомы водорода, локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения атомов водорода уточняли в основном цикле методом наименьших квадратов в изотропном приближении смещений. Результаты РСА депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

Кристаллические структуры визуализированы с использованием программы VESTA 3.5.7 [32].

Растровую электронную микроскопию и элементный анализ полученных кристаллов проводили с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Thermo Fisher Scientific Quattro S (США) с электронной пушкой с полевой эмиссией и с системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз приведены в табл. 2.

Электронные спектры поглощения монокристаллов получали при помощи спектрометрического комплекса на базе монохроматора МДР-41,

используя источник излучения – галогеновую лампу, в интервале 400–1000 нм.

Магнитную восприимчивость χ образцов измеряли на вибрационном магнитометре VSM NUVO МК-II (Великобритания) с максимальным намагничивающим полем $H = 8 \times 10^5$ А/м при температуре 293 ± 2 К. Для измерений порошки исследуемых материалов помещали в капсулы из желатина диаметром 7 и высотой 10 мм и заливали расплавленным полиэтиленгликолем ПЭГ-1000 ($T_{\text{пл}} \approx 50^\circ\text{C}$). Для расчета χ из измеренного магнитного момента вычитали суммарный магнитный момент держателя образцов, желатиновой капсулы и навески полиэтиленгликоля. Средний эффективный магнитный момент на атом металла-комплексобразователя определяли для парамагнитных образцов из закона Кюри $\chi = N\mu_{\text{эф}}^2/3kT$. Погрешность определения эффективного магнитного момента составила $\pm 0.1\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором Phoibos-150 при возбуждении излучением MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ). Калибровку шкалы энергии связи прибора осуществляли по максимуму интенсивности линии углерода C1s (энергия связи $E_B = 284.5$ эВ). Образцы измельченных кристаллических продуктов прессовали в компактные пластины толщиной 0.2–0.3 мм. Для статистической обработки спектров использовали программу Fityk 0.9.8 [33].

ИК-спектры получали с использованием таблеток (1 мг исследуемого вещества и 250 мг KBr) на фурье-спектрометре ФСМ-1201 в интервале 450–5000 cm^{-1} .

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные продукты представляют собой две фазы различного состава (рис. 1, табл. 2). При росте из растворов с долей цинка $y = 0–1/4$ образуется только моноклинная фаза кристалла (рис. 2а, 2б). Он имеет призматическую огранку, при этом акцессории роста на боковых гранях и на основаниях призмы резко различаются. Боковые грани призмы исчерчены в направлении, параллельном граням основания, что указывает на послыйный рост кристаллов, а в основании призмы наблюдаются макроступени из линейных сегментов, параллельных боковым граням призмы. Спайность весьма несовершенная. При $y = 3/4–1$ образуется только триклинная фаза, представ-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур

Номер опыта	1	3	4	6	7
Доля цинка в растворе $y = n_{Zn}/(n_{Ni} + n_{Zn})$	1/8	3/8	1/2	3/4	7/8
Формула (по данным PCA)	$C_3H_{30}NNa_4NiO_{21}P_3$		$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.17}O_{22}P_3Zn_{0.83}$	$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.1}O_{22}P_3Zn_{0.9}$	$C_3H_{32}NNa_4Ni_{0.19}O_{22}P_3Zn_{0.81}$
M	659.86		683.39	683.89	683.29
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 8		Триклинная, $P1$, 2		
T , К	293(2)				
a, b, c , Å	12.05615(18)	11.9987(2)	11.2171(4)	11.24180(10)	11.2396(2)
	18.7073(3)	18.6231(3)	11.2612(5)	11.28800(10)	11.2876(3)
	21.1264(4)	21.0758(3)	12.3241(5)	12.35530(10)	12.3503(2)
α, β, γ , град	90	90	108.422(4)	108.4510(10)	108.4345(18)
	104.3688(16)	104.3044(17)	97.175(3)	97.1790(10)	97.1603(16)
	90	90	117.123(4)	117.0870(10)	117.133(2)
V , Å ³	4615.76(13)	4563.43(14)	1246.09(10)	1255.12(2)	1254.00(5)
D_x , г см ^{−3}	1.899	1.921	1.821	1.810	1.810
μ , мм ^{−1}	1.217	1.231	1.304	1.310	1.292
T_{min}/T_{max}	0.866/0.959	0.132/1.000	0.780/0.933	0.68623/1.000	0.343/1.000
Учет поглощения	Аналитический [29]	Аналитический (Гаусс)	Аналитический [29]	Эмпирический ¹	Аналитический (Гаусс)
$F(000)$	2720	2720	703	704	703
Размер кристалла, мм	$0.216 \times 0.170 \times 0.049$	$0.368 \times 0.300 \times 0.132$	$0.345 \times 0.180 \times 0.095$	$0.453 \times 0.322 \times 0.233$	$0.242 \times 0.187 \times 0.147$
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini S	Rigaku XtaLab, MM003, P200K	Oxford Diffraction Gemini S	Rigaku XtaLab, MM003, P200K	Rigaku XtaLab, MM003, P200K
Излучение/монокроматор/тип сканирования	MoK $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å)/графит/ ω				
θ , град	3.489–30.503	2.961–30.504	3.403–30.507	2.631–32.676	2.980–30.508
Пределы h, k, l	$-17 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$	$-16 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 26$, $-30 \leq l \leq 30$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$
Измерено рефлексов: всего/независимых/ $c I > 2\sigma(I)$, R_{int}	51 672/6999/ 5805, 0.0501	93 595/6944/ 6689, 0.0297	27 829/7587/ 6749, 0.0390	43 218/7658/ 7314, 0.0217	51 130/7630/ 6486, 0.0669
Число параметров	383	388	404	435	404
S	1.115	1.286	1.096	1.055	1.022
R_1/wR_1 (все данные)	0.0376/0.0838	0.0319/0.0767	0.0356/0.1032	0.0178/0.0472	0.0298/0.0682
R_2/wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0502/0.0884	0.0331/0.0770	0.0409/0.1087	0.0189/0.0476	0.0396/0.0711
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, э Å ^{−3}	−0.387/0.711	−0.597/0.691	−0.809/1.394	−0.379/0.431	−0.368/0.503
CCDC	2201 860	2201 777	2201 779	2201 780	2201 781
Степень подобия полиэдра атома металла эталонным полиэдрам [15]:					
Тригональная бипирамида	0.19936(17) ²	0.19492(17) ²	0.30755(19)	0.30352(17)	0.30466(18)
Тетрагональная пирамида	0.6329(2) ²	0.62891(19) ²	0.20254(18)	0.19790(17)	0.19884(17)
с центральным атомом в основании пирамиды					
Октаэдр	0.58939(19)	0.57510(19)	—	—	—

¹CrysAlisPro 1.171.39.8e (Rigaku Oxford Diffraction, 2015).²За исключением атома N.

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных кристаллических фаз (мас. %)

Номер опыта	1		2		3		4		5		6		7	
Доля Zn у	1/8		1/4		3/8		1/2		5/8		3/4		7/8	
Моноклинная фаза	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено
C	7.94	7.9 ± 1.0	7.93	7.7 ± 1.0	7.94	7.6 ± 1.0	7.94	7.8 ± 0.9	7.94	7.8 ± 1.0				
N	3.09	3.0 ± 0.4	3.09	3.1 ± 0.4	3.09	3.2 ± 0.4	3.09	3.3 ± 0.4	3.09	3.1 ± 0.4				
O	35.26	35.2 ± 3.5	35.25	35.0 ± 3.5	35.26	35.3 ± 3.5	35.26	35.7 ± 3.5	35.26	34.4 ± 3.5				
Na	20.27	21.7 ± 2.0	20.26	20.3 ± 2.0	20.26	20.6 ± 2.0	20.27	19.9 ± 2.0	20.27	20.5 ± 2.0				
P	20.48	20.6 ± 1.2	20.47	20.7 ± 1.2	20.48	19.9 ± 1.2	20.48	20.9 ± 1.2	20.48	21.6 ± 1.2				
Ni	12.68	11.3 ± 0.2	12.28	12.4 ± 0.3	12.55	12.9 ± 0.3	12.68	12.2 ± 0.2	12.68	12.3 ± 0.3				
Zn	0.29	0.30 ± 0.03	0.72	0.70 ± 0.07	0.43	0.50 ± 0.04	0.29	0.20 ± 0.04	0.29	0.40 ± 0.01				
Доля Zn x	0.02		0.05		0.03		0.02		0.02					
Триклинная фаза	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено	Вычислено ¹	Найдено
C					7.85	8.0 ± 1.0	7.85	8.0 ± 0.9	7.85	7.9 ± 1.0	7.85	8.0 ± 1.0	7.84	9.0 ± 1.0
N					3.05	3.4 ± 0.4	3.05	3.1 ± 0.3	3.05	3.2 ± 0.4	3.05	3.0 ± 0.4	3.05	3.1 ± 0.4
O					34.85	34.1 ± 3.5	34.84	34.2 ± 3.5	34.84	34.8 ± 3.5	34.84	35.3 ± 3.5	34.81	33.1 ± 3.0
Na					20.03	19.8 ± 2.0	20.02	20.5 ± 2.0	20.02	19.7 ± 2.0	20.03	20.1 ± 2.0	20.01	19.8 ± 2.0
P					20.24	21.4 ± 1.3	20.23	20.5 ± 1.2	20.23	20.4 ± 1.2	20.24	19.9 ± 1.2	20.22	20.4 ± 1.2
Ni					2.30	2.70 ± 0.19	2.04	2.20 ± 0.09	2.04	1.90 ± 0.06	2.17	2.30 ± 0.35	1.28	1.3 ± 0.1
Zn					11.68	10.7 ± 0.2	11.96	11.5 ± 0.3	11.96	12.3 ± 0.3	11.82	11.5 ± 0.3	12.80	12.7 ± 0.3
Доля Zn x					0.82		0.84		0.85		0.83		0.90	

¹С учетом доли цинка x, найденной при анализе.

ленная крупными кристаллами, ограниченными пинакоидами $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$ (рис. 2в). На гранях пинакоида $\{001\}$ наблюдается интенсивная исчерченность по плоскостям $(1\bar{1}0)$, на остальных гранях аксессуарии роста выражены слабее. Спайность по плоскостям (100) , (010) и (001) совершенная. В интервале $y = 3/8 - 5/8$ образуется двухфазный кристаллический продукт: триклинная фаза представлена ограниченными кристаллами, а моноклинная — в основном фибриллярными агрегатами (рис. 2г).

Триклинная фаза, характерная для комплексов с преобладанием цинка, отвечает формуле $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Доля цинка среди металлов-комплексобразователей $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ в этой фазе варьируется от 0.82 до 0.90 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент его структуры и его кристаллическая упаковка представлены на рис. 3, основные меж-атомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 3. Цвет кристалла (рис. 3а) — от бесцветного (при доле цинка $x = 1$) до лососево-красного (при $x = 0.83$). Строение координационной сферы иона металла в этой фазе (рис. 3б) сходно с ранее исследованными комплексами $[\text{M}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$) [4, 6, 12, 21]. Координационное число (КЧ) атома металла КЧ = 5; координационный полиэдр — искаженная тригональная бипирамида, в плоскости основания которой находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, в одной вершине — атом азота, в противоположной — атом кислорода соседней молекулы лиганда. В центре структурной единицы формируется плоский квадрупольный цикл $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}$.

Молекула лиганда имеет псевдотригональную конформацию. Межатомные расстояния, валентные и торсионные углы во всех трех CH_2PO_3 -ветвях близки друг к другу: $\text{N}-\text{C} = 1.482(2) - 1.4920(17)$, $\text{C}-\text{P} = 1.8203(17) - 1.8257(9)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5413(7) - 1.5603(10)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5024(7) - 1.5223(7)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 109.06(9)^\circ - 112.59(9)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 101.56(6)^\circ - 103.72(7)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 106.78(8)^\circ - 109.96(7)^\circ$, $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 33.09(11)^\circ - 37.02(18)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 37.62(17)^\circ - 48.85(11)^\circ$. Эти параметры имеют меньший разброс, чем в молекуле свободной НТР [34] ($\text{N}-\text{C} = 1.496(4) - 1.509(4)$, $\text{C}-\text{P} = 1.809(3) - 1.834(3)$, $\text{P}-\text{O} = 1.465(3) - 1.543(3)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 112.6(2)^\circ - 117.9(2)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 97.3(2)^\circ - 109.8(2)^\circ$), что указывает на выравнивание связей и валентных углов при депротонировании молекулы НТР и образовании комплекса. Длины связей $\text{P}-\text{O}(\text{M})$ увеличиваются по сравнению со связями $\text{P}-\text{O}$ как в структуре комплекса, так и в свободной НТР из-за смещения электронной плотности к атому d -металла. В отличие от гетерометаллических комплексов НТР, содержащих медь [25–28], в рассматриваемой кристаллической

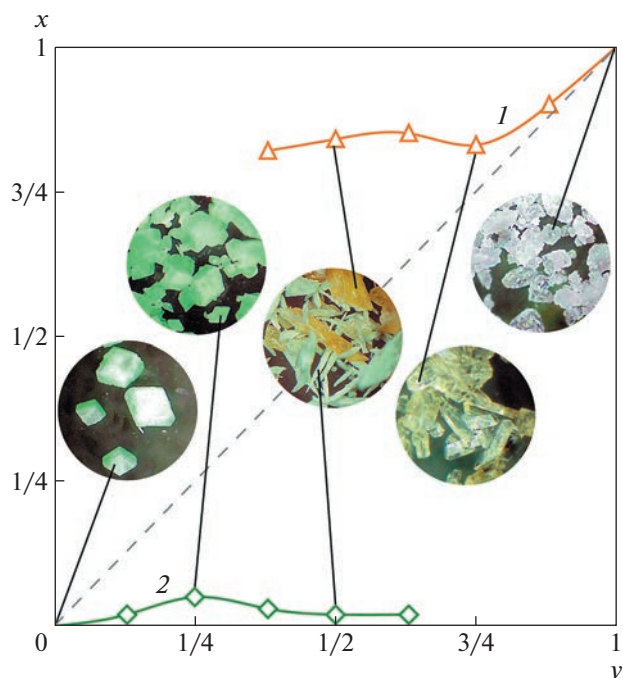


Рис. 1. Зависимость мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в кристалле $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ от мольной доли цинка среди металлов-комплексобразователей в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ для триклинной фазы $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (1) и моноклинной фазы $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (2). Приведены фотографии кристаллических продуктов (оптический микроскоп, темное поле, увеличение $\times 40$) и отмечены соответствующие данные о составе.

ской структуре отсутствует разупорядочение положений атомов кислорода PO_3 -группы.

Геометрический параметр тригональности τ [35] координационной сферы атома металла для триклинной фазы составляет в среднем 0.567–0.571 (значение $\tau = 0$ соответствует тетрагонально-пирамидальной конфигурации, а $\tau = 1$ — тригональной бипирамиде). Для чисто цинкового комплекса [4] $\tau = 0.574$.

Кристаллическую упаковку триклинной фазы (рис. 3в) формируют направленные вдоль оси c “колонны” димерных комплексных анионов $[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$, лежащих в плоскостях $(1\bar{1}0)$; геометрические центры комплексных анионов совпадают с центрами инверсии кристаллической структуры. В плоскостях $(2\bar{2}0)$ лежат “гофрированные” слои ионов Na^+ . Координационный полиэдр иона $\text{Na}1$ — искаженная тетрагональная пирамида с параметром тригональности $\tau = 0.483$, ионов $\text{Na}2$ и $\text{Na}4$ — искаженные октаэдры, иона $\text{Na}3$ — искаженная тригональная бипирамида с $\tau = 0.567$. Атомы $\text{Na}1$ и $\text{Na}3$ образуют

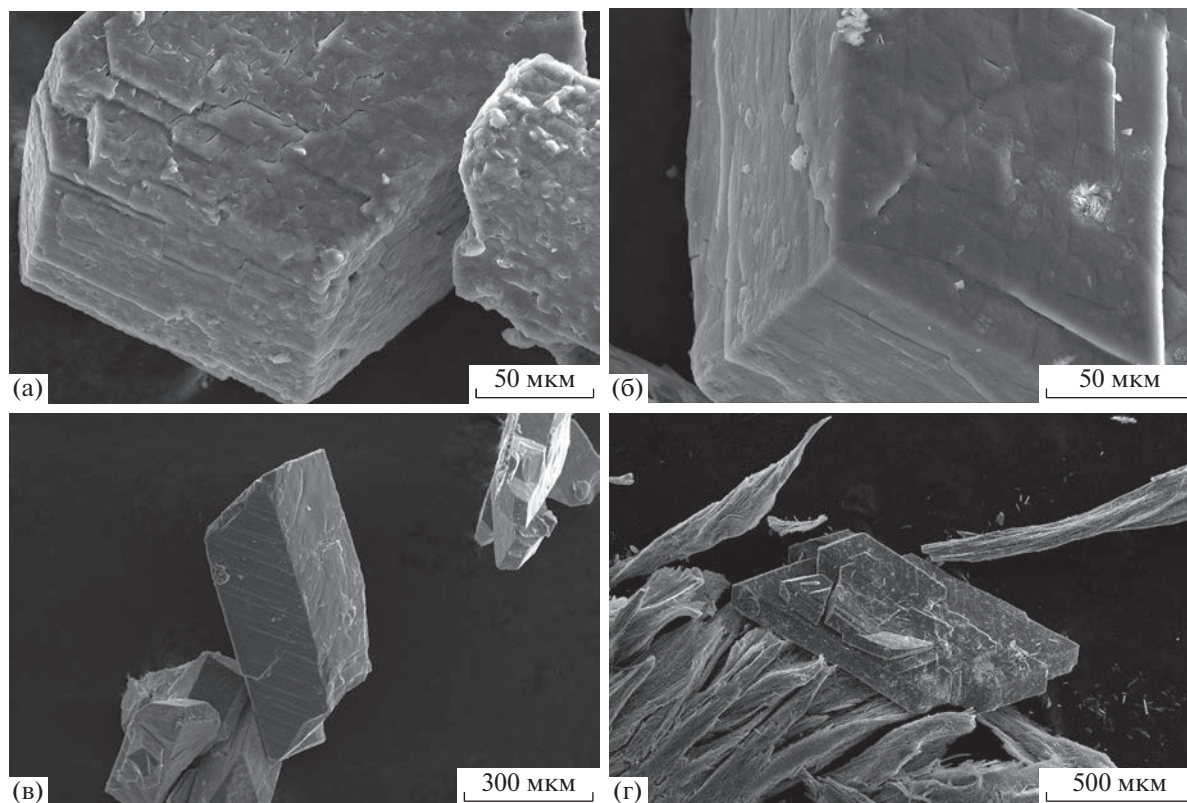


Рис. 2. РЭМ-изображения кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (в) и смеси фаз $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (ограниченные кристаллы) и $\text{Na}_4[\text{Ni}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (фибриллярные структуры) (г).

ионные связи с атомами кислорода PO_3 -групп молекулы НТР и координационные — с молекулами кристаллизационной воды, а ионы Na^2 и Na^4 — только с молекулами кристаллизационной воды. Молекулы воды $\text{O}10$ — $\text{O}20$ координированы ионами Na^+ , а молекулы $\text{O}21$ и $\text{O}22$ являются сольватными.

Моноклинная фаза с преобладанием никеля соответствует формуле $\text{Na}_4[(\text{Ni},\text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и содержит долю цинка $x = [\text{Zn}]/([\text{Ni}] + [\text{Zn}])$ от 0.02 до 0.05 (табл. 2). Внешний вид кристалла, фрагмент структуры и кристаллическая упаковка представлены на рис. 4, основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 4. Кристалл ярко-зеленого цвета (рис. 4а). Структура этой фазы близка к структуре ранее изученного комплекса НТР с Ni , кристаллизующегося также в моноклинной фазе [14], и фазы с преобладанием никеля в изоморфном ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [25, 27]. У атома металла $\text{KЧ} = 6$, координационный полиэдр — искаженный октаэдр, в трех меридионально расположенных вершинах которого находятся атомы кислорода различных PO_3 -групп молекулы лиганда, а в трех других вершинах — атом азота, молекула воды и атом кислорода соседней молекулы лиганда (рис. 4б). Два атома металла соседних структурных единиц образуют плоский квадрупольный цикл $\text{M}-\text{O}-\text{M}-\text{O}$.

Молекула НТР имеет плоскость псевдосимметрии: две ее CH_2PO_3 -ветви зеркально-симметричны относительно плоскости, в которой лежит третья CH_2PO_3 -ветвь. Межатомные расстояния и валентные углы в CH_2PO_3 -ветвях заметно различаются: в крайних ветвях $\text{N}-\text{C} = 1.485(3)$ – $1.491(2)$, $\text{C}-\text{P} = 1.826(2)$ – $1.8307(19)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5282(16)$ – $1.5380(14)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5136(16)$ – $1.5326(14)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 111.27(12)^\circ$ – $111.89(14)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 103.43(9)^\circ$ – $104.25(8)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 105.76(8)^\circ$ – $109.59(10)^\circ$, а в средней ветви $\text{N}-\text{C} = 1.507(3)$ – $1.510(2)$, $\text{C}-\text{P} = 1.849(2)$ – $1.8555(19)$, $\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 1.5459(15)$ – $1.5496(14)$, $\text{P}-\text{O} = 1.5120(16)$ – $1.5221(14)$ Å, $\text{N}-\text{C}-\text{P} = 117.37(12)^\circ$ – $117.70(14)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O}(\text{M}) = 103.36(9)^\circ$ – $103.41(8)^\circ$, $\text{C}-\text{P}-\text{O} = 107.79(9)^\circ$ – $109.18(10)^\circ$. Особенно существенно различие в торсионных углах: в боковых ветвях $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 41.11(17)^\circ$ – $42.40(18)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 33.40(19)^\circ$ – $38.14(18)^\circ$, а в средней ветви $\text{P}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn} = 0.27(17)^\circ$ – $0.27(19)^\circ$, $\text{N}-\text{C}-\text{P}-\text{O} = 4.68(16)^\circ$ – $4.72(19)^\circ$. Эти различия вызваны изменением конформации молекулы лиганда по

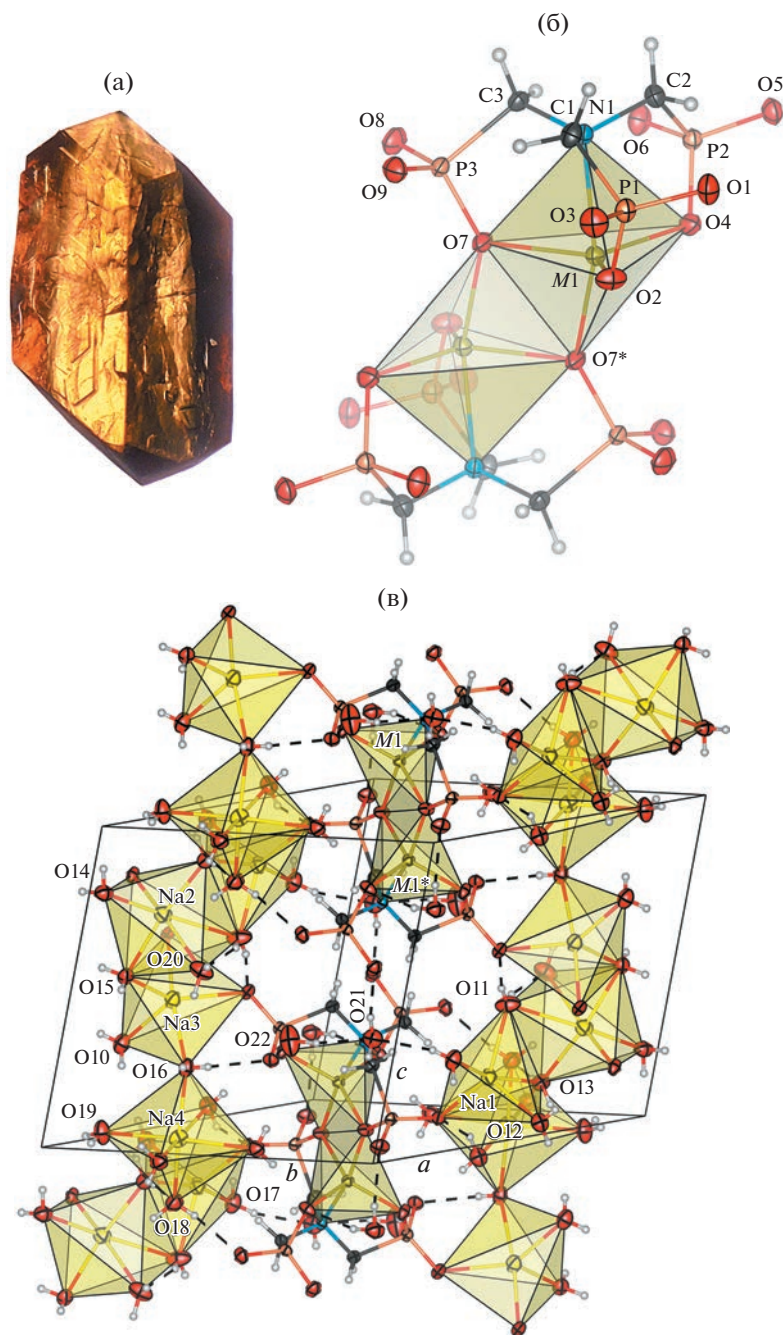


Рис. 3. Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение $\times 40$) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса $\text{Na}_4[(\text{Zn}, \text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ в триклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (*) $-x, -y, -z$.

сравнению со свободной НТР и с рассмотренным выше комплексом с триклинной структурой.

Кристаллическая упаковка — слоистая (рис. 4в): в плоскостях (001) и (002) лежат слои димерных комплексных анионов $[(\text{Ni}, \text{Zn})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_2^{8-}$, окруженных ионами Na^+ в позициях Na1–Na3, координирующих молекулы кристаллизационной воды. В плоскостях (004) лежат слои ионов Na^+

в позициях Na4 и Na5, также координирующих молекулы кристаллизационной воды. Координационные полиэдры ионов Na1, Na3 и Na5 — искаженные октаэдры, Na2 — искаженная пентагональная бипирамида, Na4 — искаженный тетраэдр. Атомы Na1–Na4 соединены ионными связями с атомами кислорода PO_3 -групп молекулы НТР и координационными — с молекулами кристаллизационной воды, а ион Na5 связан только с моле-

Таблица 3. Основные межатомные расстояния d и валентные углы ω для триклинных фаз $\text{Na}_4[(\text{Zn},\text{Ni})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ с различным содержанием Zn

Номер опыта	Литература [4]	4	6	7
Доля Zn x	1.00	0.84	0.83	0.90
Связь	$d, \text{\AA}$			
$M-\text{N1}$	2.2548(7)	2.2459(13)	2.2571(11)	2.2532(15)
$M-\text{O2}$	1.9882(7)	1.9869(12)	1.9915(9)	1.9902(13)
$M-\text{O4}$	2.0184(7)	2.0198(12)	2.0219(10)	2.0213(15)
$M-\text{O7}$	2.0876(7)	2.0841(12)	2.0907(6)	2.0893(9)
$M-\text{O7}^*$	2.0151(6)	2.0149(11)	2.0199(9)	2.0186(13)
$\text{N}-\text{C}$	1.4807(9)–1.4843(9)	1.482(2)–1.486(2)	1.4841(11)–1.4887(11)	1.4839(18)–1.4920(17)
$\text{C}-\text{P}$	1.8208(8)–1.8218(8)	1.8203(17)–1.8224(17)	1.8242(9)–1.8257(9)	1.8232(14)–1.8244(15)
$\text{P}-\text{O}(M)$	1.5414(6)–1.5564(6)	1.5413(7)–1.5435(8)	1.5458(7)–1.5601(7)	1.5466(11)–1.5603(10)
$\text{P}-\text{O}$	1.5111(6)–1.5191(6)	1.5024(7)–1.5149(7)	1.5147(7)–1.5223(7)	1.5111(12)–1.5198(12)
$\text{Na1}-\text{O}$	2.2991(10)–2.4280(9)	2.299(3)–2.4260(19)	2.3046(13)–2.4317(11)	2.3023(19)–2.4333(16)
$\text{Na2}-\text{O}$	2.3475(11)–2.6280(9)	2.343(3)–2.6280(19)	2.3530(12)–2.6331(11)	2.3504(18)–2.6325(16)
$\text{Na3}-\text{O}$	2.3448(6)–2.4418(10)	2.3429(12)–2.442(3)	2.3503(7)–2.4463(13)	2.445(2)–2.3486(10)
$\text{Na4}-\text{O}$	2.3971(9)–2.5271(13)	2.333(2)–2.525(3)	2.3392(12)–2.5310(15)	2.3406(18)–2.533(3)
Углы	$\omega, \text{град}$			
$\text{N1}-M-\text{O7}^*$	163.29(2)	163.37(5)	163.30(3)	163.27(4)
$\text{O2}-M-\text{O4}$	114.48(3)	114.22(6)	114.39(3)	114.32(5)
$\text{O2}-M-\text{O7}$	114.67(3)	114.54(5)	114.60(4)	114.62(6)
$\text{O4}-M-\text{O7}$	128.82(2)	129.33(5)	129.03(4)	129.08(5)

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

кулами кристаллизационной воды. Молекулы воды O10, O11 и O14–O19 координированы ионами Na^+ , а молекулы O12, O13 и O20 являются сольватными.

Для иона Ni^{2+} с электронной оболочкой $3d^8$ характерен эффект экстрастабилизации кристаллическим полем, причем энергия экстрастабилизации значительна как в конфигурации октаэдра, так и в конфигурации тетрагональной пирамиды или тригональной бипирамиды: 1.2Δ , -1.086Δ и -0.627Δ соответственно, где Δ – энергия расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем [36, 37]. Ион Zn^{2+} с заполненной электронной оболочкой $3d^{10}$ не подвергается экстрастабилизации кристаллическим полем. Поэтому замещение ионов Ni^{2+} ионами Zn^{2+} в целом энергетически невыгодно и происходит лишь в малой степени вследствие влияния энтропийного фактора, а обратный процесс – замещение ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} – энергетически выгоден и ограничен лишь стереохимическими свойствами координацион-

ного окружения. При частичном замещении ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} величина Δ возрастает из-за большего орбитального радиуса $3d$ -орбиталей иона Ni^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} [38].

Так как замещение ионов Ni^{2+} ионами Zn^{2+} мало (не более 5%), структурные параметры моноклинной фазы, в которой преобладает никель, при изменении доли цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$ практически не изменяются (табл. 4).

Напротив, при замещении ионов цинка ионами никеля в триклинной фазе (табл. 3) заметно искажается координационный полиэдр атома металла (рис. 5): в основании тригональной бипирамиды больший из валентных углов увеличивается, а два других уменьшаются, что приводит к тетрагонально-пирамидальному искажению полиэдра. Это обусловлено тем, что в координации правильной тригональной бипирамиды для иона Ni^{2+} состояния $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$ и $3d_{xz}^{\uparrow\downarrow}d_{yz}^{\uparrow\downarrow}d_{xy}^{\uparrow\downarrow}d_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}d_z^{\uparrow\downarrow}$ оказываются вырожденными,

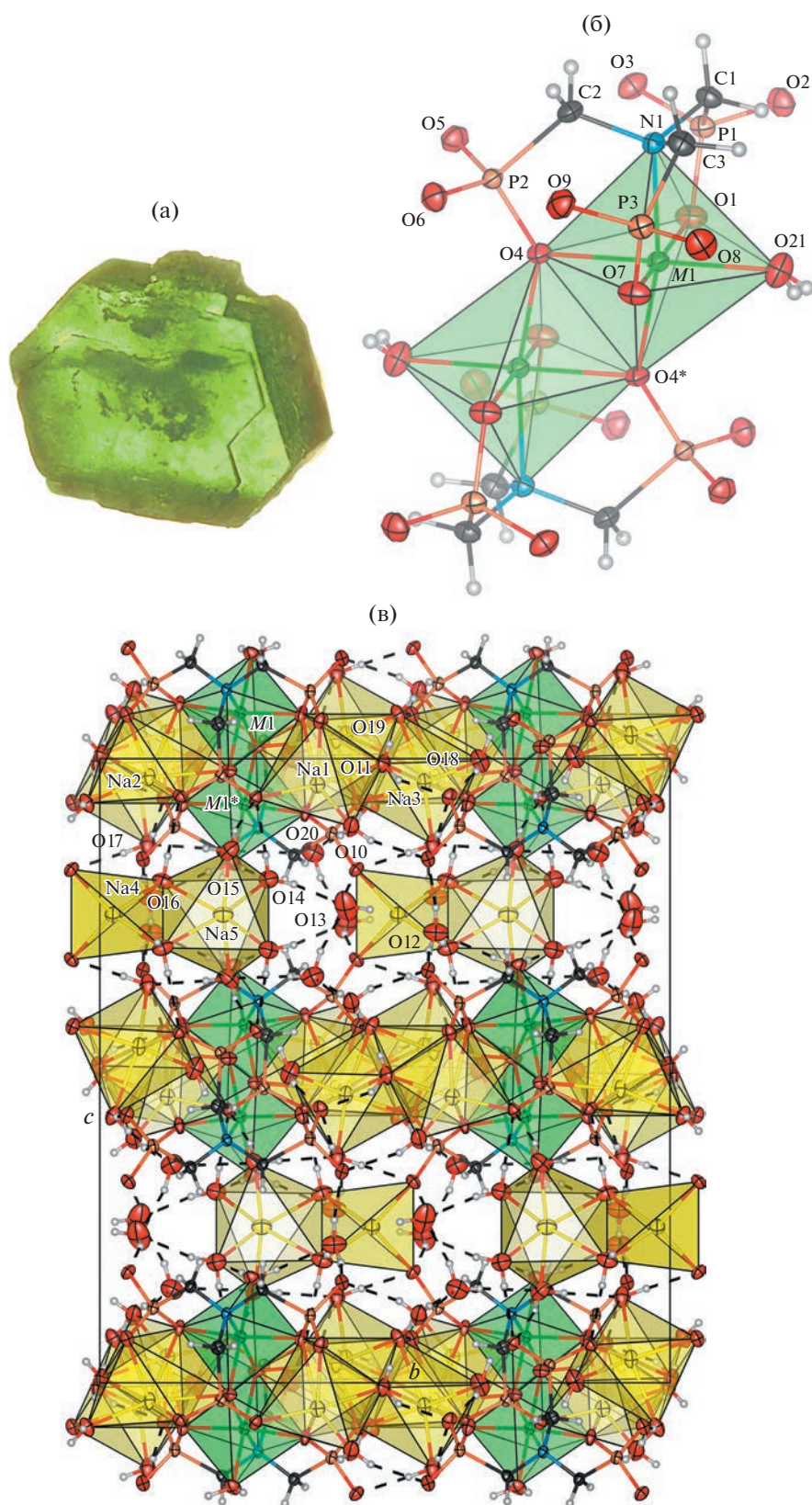


Рис. 4. Внешний вид кристалла (оптический микроскоп, светлое поле, увеличение $\times 40$) (а), структура внутренней координационной сферы (б) и кристаллическая упаковка (в) комплекса $\text{Na}_4[(\text{Ni,Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ в моноклинной фазе. Симметрично-эквивалентная позиция: (*) $-x, -y, -z$.

Таблица 4. Основные межатомные расстояния d и валентные углы ω для моноклинных фаз $\text{Na}_4[(\text{Ni}, \text{Zn})(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с различным содержанием Zn

Номер опыта	1	3	Литература [14]
Доля Zn x	0.02	0.03	0.00
Связь	$d, \text{\AA}$		
$M-\text{N1}$	2.1051(17)	2.1111(16)	2.1077(11)
$M-\text{O1}$	2.0859(15)	2.0845(14)	2.0854(10)
$M-\text{O4}$	2.0644(15)	2.0680(13)	2.0645(10)
$M-\text{O4}^*$	2.0528(14)	2.0506(13)	2.0525(9)
$M-\text{O7}$	2.0926(15)	2.0930(14)	2.0909(10)
$M-\text{O21}^{\text{W}}$	2.0953(17)	2.0955(15)	2.0958(12)
$\text{N}-\text{C}$	1.485(3)–1.507(3)	1.489(2)–1.510(2)	1.4850(17)–1.5034(16)
$\text{C}-\text{P}$	1.826(2)–1.849(2)	1.8274(19)–1.8555(19)	1.8254(13)–1.8521(13)
$\text{P}-\text{O}(M)$	1.5282(16)–1.5459(15)1	1.5334(14)–1.5496(14)	1.5303(11)–1.5462(10)
$\text{P}-\text{O}$	1.5120(16)–1.5248(16)1	1.5199(14)–1.5326(14)	1.5140(11)–1.5282(11)
$\text{Na1}-\text{O}$	2.3437(18)–2.592(3)	2.3387(16)–2.5834(18)	2.3401(12)–2.5972(13)
$\text{Na2}-\text{O}$	2.3475(18)–2.710(3)	2.3417(16)–2.7041(18)	2.3473(12)–2.7011(13)
$\text{Na3}-\text{O}$	2.3417(18)–2.821(3)	2.3303(15)–2.7862(18)	2.3424(13)–2.8222(16)
$\text{Na4}-\text{O}$	2.3239(17)–2.371(3)	2.3147(15)–2.359(2)	2.3202(12)–2.3739(16)
$\text{Na5}-\text{O}$	2.365(3)–2.614(3)	2.3483(16)–2.581(3)	2.3616(17)–2.6078(19)
Углы	$\omega, \text{град}$		
$\text{N1}-M-\text{O4}^*$	167.89(8)	167.39(7)	167.97(5)
$\text{O1}-M-\text{O7}$	171.86(6)	172.24(6)	172.07(4)
$\text{O4}-M-\text{O21}^{\text{W}}$	179.02(7)	178.80(7)	178.78(5)
$\text{O4}-M-\text{O4}^*$	80.04(7)	79.77(7)	80.09(5)

* Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.^W Молекула воды.

что в соответствии с теоремой Яна–Теллера приводит к понижению симметрии и снятию вырождения [36, 37].

Анализ карт распределения разностной электронной плотности (рис. 6) показывает, что в комплексе $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6а, 6г) имеет место приблизительно сферически-симметричное распределение электронной плотности в окрестности иона Zn^{2+} , что согласуется со сферической симметрией заполненной электронной оболочки $3d^{10}$. При частичном замещении ионов Zn^{2+} ионами Ni^{2+} и сохранении координации тригональной бипирамиды в комплексе $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6б, 6д) в окрестности иона металла появляются локальные максимумы электронной плотности “а”. Эти локальные максимумы могут быть объ-

яснены влиянием лепестков частично заселенных орбиталей $3d_{xy}$ и $3d_{x^2-y^2}$ иона Ni^{2+} . Кулоновское взаимодействие локальных максимумов с электронной плотностью ионов кислорода в теории кристаллического поля учитывается как вклад в энергию экстрастабилизации и приводит к тетрагональному искажению координационного полиэдра атома металла. Распределение электронной плотности в комплексе $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6в, 6е) имеет ярко выраженную угловую зависимость с локальными максимумами, характерными для незаполненной электронной оболочки $3d^6$ иона Ni^{2+} .

Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7) показывают, что в обоих комплексах ион

Ni^{2+} находится в высокоспиновом состоянии с электронной конфигурацией $3d^{2\downarrow 4\uparrow}$. В спектре моноклинного комплекса наблюдаются полосы поглощения, характерные для $d-d$ -переходов иона Ni^{2+} в октаэдрическом поле: 10652 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$), 13177 (${}^3A_2 \rightarrow {}^1E$), 15302 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$), 22182 (${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$) [39]. Оценка энергии расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем дает величину $\Delta \approx 6500 \text{ см}^{-1}$. В спектре триклинного комплекса присутствуют полосы $d-d$ -переходов с частотами, которые близки к характерным частотам переходов для иона Ni^{2+} в поле кристалла с тригонально-бипирамидальной симметрией: 10670 (${}^3E \rightarrow {}^3A_1$), 12571 (${}^3E \rightarrow {}^3A_2, {}^3A'_1, {}^3A'_2$), 19287 (${}^3E \rightarrow {}^3E(P)$), 22376 см^{-1} (${}^3E \rightarrow {}^3A_2(P)$) [40]. Оценка энергии расщепления $3d$ -орбиталей кристаллическим полем приводит к величине $\Delta \approx 11000 \text{ см}^{-1}$. Повышение Δ в координационном полиэдре триклинного комплекса по сравнению с моноклинным обусловлено, по-видимому, уменьшением среднего расстояния никель–лиганд (табл. 3, 4).

Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов, измеренные при температуре 298(2) К, приведены в табл. 5. Можно сделать вывод, что магнитное поведение образцов обусловлено замещением части парамагнитных ионов Ni^{2+} диамагнитными ионами Zn^{2+} .

Рентгеновский фотоэлектронный спектр комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, кривая 1) содержит спин-орбитальный дублет с составляющими $\text{Ni}2p_{3/2}$ с максимумом при $E_B = 855.9 \text{ эВ}$ и шириной на половине высоты (ШПВ) 3.2 эВ и $\text{Ni}2p_{1/2}$ с $E_B = 873.5 \text{ эВ}$ и ШПВ = 4.1 эВ (расщепление $\Delta_{s-o} = 17.6 \text{ эВ}$). Каждая из составляющих спектра представляет собой неразрешенный мультиплет, расщепление которого обусловлено взаимодействием спина фотоионизационной $2p$ -дырки с суммарным спином неспаренных $3d$ -электронов атома металла [41, 42]. Наблюдается развитая спутная структура, возникающая в результате встряски (*shake-up*) электронной системы атома, интенсивность которой достигает половины интенсивности основных спектральных линий. По характеру спутной структуры $\text{Ni}2p$ -спектр комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ близок к спектру гидроксида никеля(II) [43, 44], в структуре которого атом Ni координирован атомами кислорода в искаженной октаэдрической конфигурации. В спектре $\text{Ni}2p$ -электронов комплекса $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8, кривая 2) составляющие спин-орбитального дублета имеют максимумы при $E_B = 855.6$ и 873.9 эВ (расщепление $\Delta_{s-o} = 18.3 \text{ эВ}$) и ШПВ = 3.5 и 4.5 эВ соответственно. Это свидетельствует о некотором увеличении расщепления мультиплетов, возможно, из-за увеличения инте-

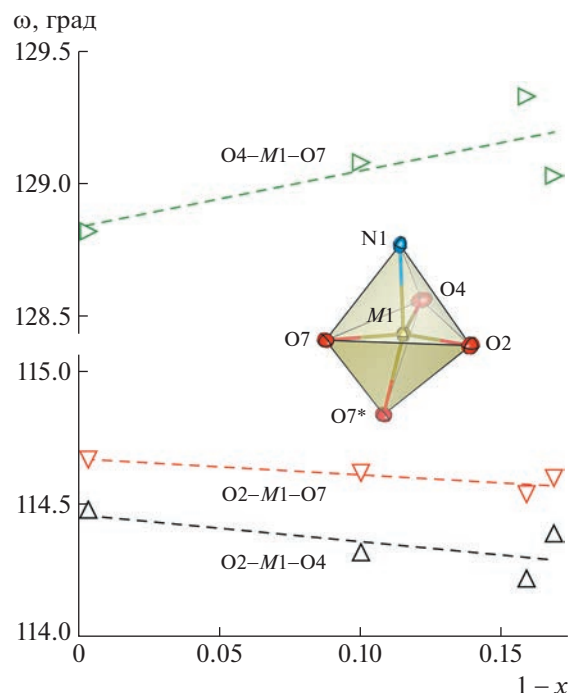


Рис. 5. Зависимость валентных углов ω в координационном полиэдре атома металла от доли цинка x в триклинной фазе.

грала перекрывания $2p-3d$ -состояний. Интенсивность спутной структуры *shake-up* ниже, чем в спектре комплекса $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; кроме того, наблюдается разрешение спутной структуры – возникает ряд пиков. Описаны аналогичные снижение интенсивности и разрешение спутной структуры *shake-up* $\text{Ni}2p$ -спектра в спектрах хлорида, бромиды и иодида никеля, причем интенсивность снижается по мере повышения степени ковалентности связи

Таблица 5. Значения магнитной восприимчивости полученных кристаллических продуктов χ и средний магнитный момент на атом металла-комплексобразователя μ

Доля Zn в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$	χ , $10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$	μ , μ_B
0	70.3 ± 0.8	2.97 ± 0.03
1/8	6.8 ± 0.8	2.76 ± 0.03
1/4	15.1 ± 0.8	1.38 ± 0.03
3/8	24.4 ± 0.8	1.75 ± 0.03
1/2	9.3 ± 0.8	1.08 ± 0.03
5/8	12.9 ± 0.8	1.28 ± 0.03
3/4	-4.2 ± 0.8	
7/8	-5.5 ± 0.8	
1	-8.8 ± 0.8	

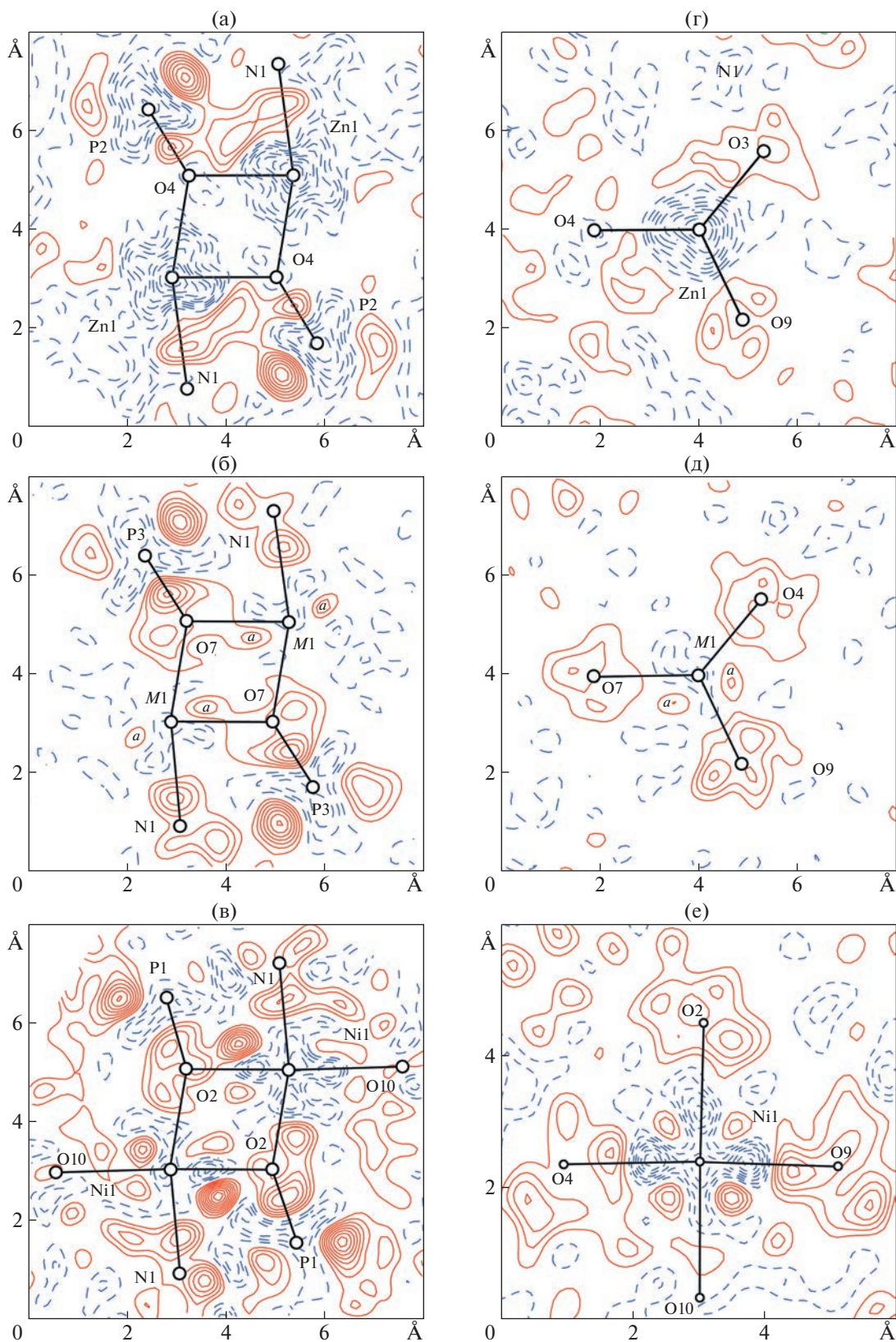


Рис. 6. Карты распределения разностной электронной плотности $\Delta\rho = \rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{расч}}$ по данным РСА в кристаллах комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (а, г); $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (б, д) и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (в, е). Сечение в плоскости квадрупольного цикла М–О–М–О (а, б, в) и сечение координационного полиэдра в перпендикулярной плоскости, содержащей атом металла (г, д, е). Шаг изолиний $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$; изолинии избыточной электронной плотности – сплошные, недостаточной – штриховые.

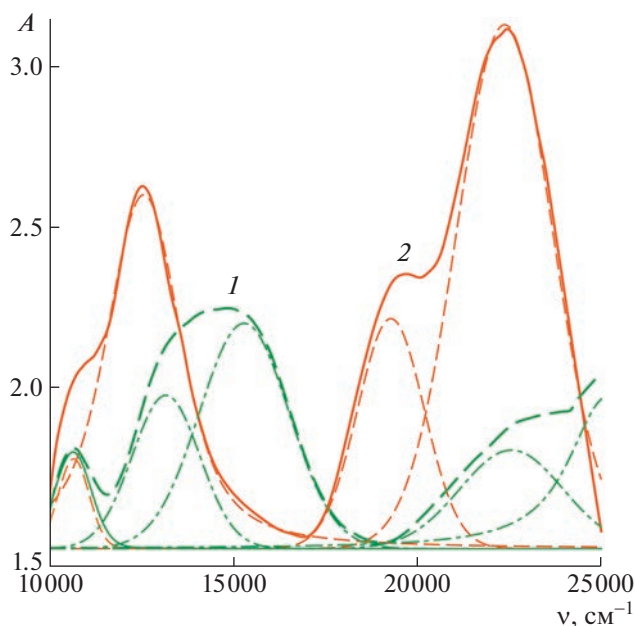


Рис. 7. Электронные спектры поглощения монокристаллов комплексов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2).

никель—лиганд [44]. Можно сделать вывод, что в комплексе с координацией тригональной бипирамиды степень ковалентности связи никель—лиганд выше, чем в комплексе с октаэдрической координацией.

ИК-спектры кристаллических продуктов, полученных при $y = 0, 1/4, 1/2, 3/4$ и 1, показаны на рис. 9. В спектре образцов, представленных моноклинной фазой ($y = 0$ и $1/4$), ярко прослеживаются различия в конформациях боковых и средней CH_2PO_3 -ветвей молекулы NTP. Это проявляется в расщеплении полос поглощения при 475–515, 586–606 ($\nu \text{ Zn—O}$), 968–990 ($\delta \text{ N—C—P}$), 1053–1080, 1110–1126 ($\nu \text{ P—O}$) см^{-1} , сложном составе колебаний $\delta \text{ CH}_2$ -группы в области 1410–1443 см^{-1} . Также в спектрах моноклинных образцов присутствуют полосы поглощения при 736 ($\delta \text{ O—P—O}$), 818, 858, 876 ($\delta \text{ C—P—O}$), 1261 ($\nu \text{ P=O}$), 1312 ($\delta \text{ Na—OH}_2$) см^{-1} . В спектре образцов триклинной фазы ($y = 3/4$ и 1) линии колебаний при 490, 590 ($\nu \text{ Zn—O}$), 1050, 1128 ($\nu \text{ P—O}$), 1430 ($\delta \text{ CH}_2$) не расщеплены, что указывает на близкие силовые константы этих связей в тригонально-псевдосимметричных CH_2PO_3 -ветвях молекулы лиганда. Однако расщепление полос, соответствующих колебаниям $\delta \text{ O—P—O}$ при 762 и 777 см^{-1} , $\delta \text{ C—P—O}$ при 841, 854 и 876 см^{-1} , и сложный характер спектра в области 930–990 см^{-1} ($\delta \text{ N—C—P}$) свидетельствуют о неполной симметрии CH_2PO_3 -ветвей молекулы NTP, что хорошо согласуется с данными РСА. Полоса, соответствующая колеба-

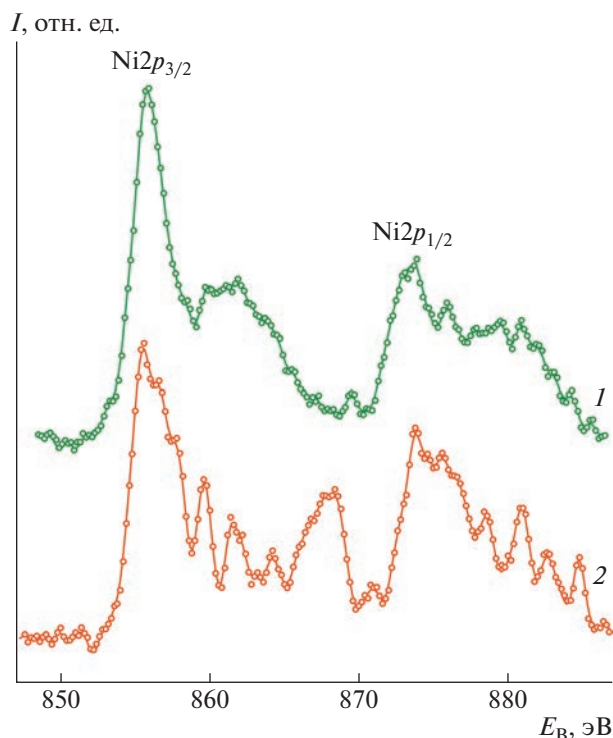


Рис. 8. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Ni}2p$ кристаллов $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Na}_4[\text{Zn}_{0.83}\text{Ni}_{0.17}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2).

ниям двойной связи P=O , в триклинном комплексе смещена в низкочастотную область и расщеплена на компоненты 1225 и 1233 см^{-1} . Это свидетельствует о значительном выравнивании распределения электронной плотности в PO_3 -группе и повышении степени ковалентности координационной связи M—O по сравнению с этой связью в продукте с моноклинной структурой. Поскольку значения электроотрицательности никеля и цинка близки друг к другу [45], изменение степени ковалентности координационной связи происходит только вследствие изменения симметрии координационного полиэдра. Спектр продукта, являющегося смесью моноклинной и триклинной фаз ($y = 1/2$), представляет собой наложение спектров моноклинной и триклинной фаз.

На термограммах всех исследованных комплексов (рис. 10) наблюдается потеря кристаллизационной воды с интенсивным эндотермическим эффектом. Для кристаллических продуктов моноклинной фазы, полученных при $y = 0$ и $1/4$, эндотермический эффект начинается при 58°C, а максимум выражен при 83°C; потеря массы соответствует $10\text{H}_2\text{O}$. Для кристаллических продуктов триклинной фазы, полученных при $y = 3/4$ и 1, начало эндотермического эффекта наблюдается при 43°C, а максимум — при 70°C; потеря массы

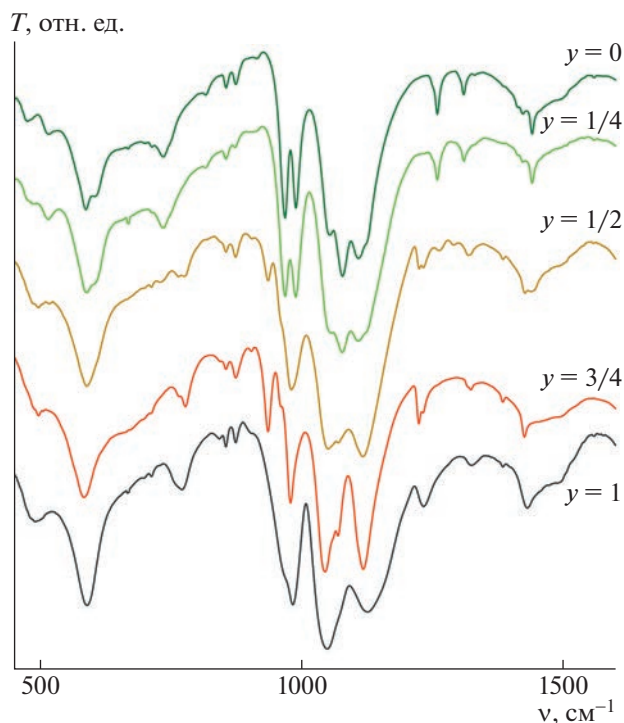


Рис. 9. ИК-спектры пропускания кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$.

соответствует $11\text{H}_2\text{O}$. При разложении кристаллического продукта, полученного при $y = 1/2$ и являющегося смесью двух фаз, эндотермический эффект, соответствующий потере кристаллизационной воды, значительно расширен и имеет начало при 43°C , а максимум — при 80°C . Термическое разложение внутренней координационной сферы комплексов сопровождается экзотермическим эффектом. Разложение комплексов с моноклинной структурой, полученных при $y = 0$ и $1/4$, протекает в одну стадию и начинается при 405°C . Для комплексов с триклинной структурой ($y = 3/4$ и 1) температура начала разложения достигает 416°C , а максимум теплового эффекта наблюдается при 432°C . Потеря массы протекает в две стадии. При разложении двухфазного кристаллического продукта, полученного при $y = 1/2$, тепловой эффект и потеря массы представляют собой комбинацию описанных выше процессов.

ВЫВОДЫ

Набором взаимодополняющих методов исследованы состав, структура и закономерности образования кристаллических фаз из водно-органических сред растворов гетерометаллических комплексов НТР, образующих изодиморфный ряд

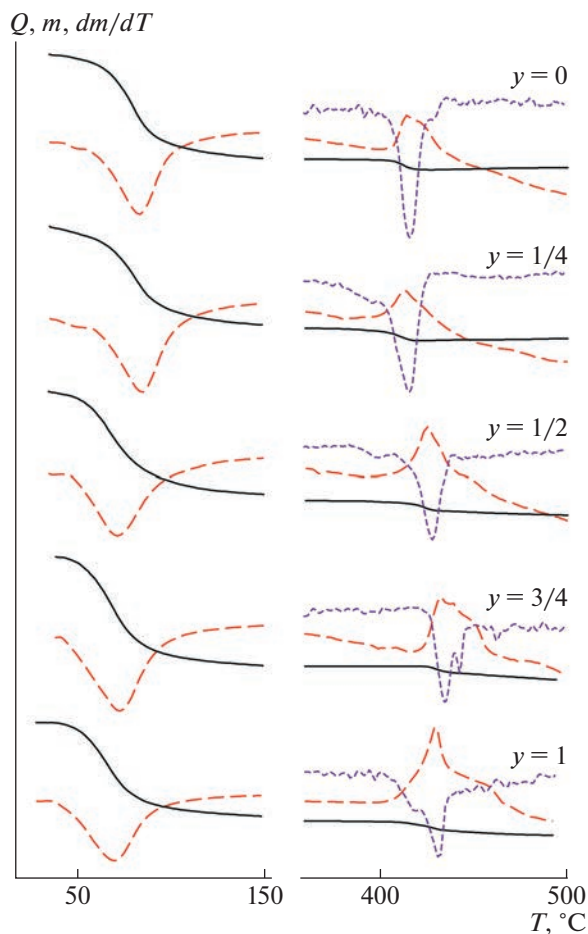


Рис. 10. Термограммы кристаллических продуктов, полученных при различной доле цинка в растворе $y = n_{\text{Zn}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}})$: температурные зависимости массы образца m (сплошные линии), теплового эффекта Q (штриховые линии) и производной dm/dT (пунктирные линии).

замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0-1$).

В моноклинной фазе с преобладанием никеля замещение атомов “хозяина” атомами “гостя” практически не происходит.

В триклинной фазе, обогащенной цинком, атомы цинка сравнительно легко замещаются атомами никеля. Эффект Яна–Теллера и влияние экстрастабилизации кристаллическим полем приводят к искажению конфигурации координационного полиэдра — от тригональной бипирамиды до тетрагональной пирамиды.

Кристаллохимические закономерности в ряду замещения $\text{Na}_4[\text{Zn}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, включая изменение ее псевдосимметрии от тригональной до моноклинной, полностью описываются теорией кристаллического поля, которая основывается на оценке стереохимических пред-

почтений иона металла, обусловленных симметрией его внешних орбиталей. Таким образом, в данной системе стереохимические предпочтения иона металла превалируют над стереохимическими свойствами лиганда.

Уменьшение расстояния $M-O$ в триклинной фазе по сравнению с моноклинной фазой приводит к увеличению расщепления энергетических уровней иона Ni^{2+} и повышению степени ковалентности связей металл–лиганд, что подтверждается анализом оптических спектров в видимом и ИК-диапазонах и рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Рентгеноструктурные исследования проведены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSWR-2023-0035). Спектроскопические и термогравиметрические исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России (проекты № 121030100002-0 и 121030100003-7) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov Yu.I., Mercer A.D., Thomas J.G.N. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. New York: Springer, 1996. 284 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1956-4>
2. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79.
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000864>
3. 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>
4. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050123>
5. Chausov F.F., Kazantseva I.S., Reshetnikov S.M. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 13711.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003255>
6. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 2. С. 233.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010221>
7. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 46.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116010239>
8. Goeckeler W.F., Edwards B., Volkert W.A. et al. // J. Nucl. Med. 1987. V. 28. № 4. P. 495.
9. Cabeza A., Ouyang X., Sharma C.V.K. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 2325.
<https://doi.org/10.1021/jc0110373>
10. Cunha-Silva L., Mafrá L., Ananias D. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 3527.
<https://doi.org/10.1021/cm070596q>
11. 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>
12. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 729.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15110080>
13. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Координац. химия. 2015. Т. 41. С. 634.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15100072>
14. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 238.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116020260>
15. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 896.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117050228>
16. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др. // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 9. С. 545.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X17090109>
17. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 12. С. 765.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1712009X>
18. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Координац. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 369.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X1706010X>
19. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 894.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050284>
20. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Закирова Р.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 415.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118030104>
21. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 234.
<https://doi.org/10.31857/S002347612002023X>
22. Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. № 13. P. 1211.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201901334>
23. Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 606.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000366>
24. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
25. Сомов Н.В., Чаусов Ф.Ф., Ломова Н.В. и др. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 756.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120050215>
26. Somov N.V., Chausov F.F., Kazantseva I.S. et al. // Polyhedron. 2021. V. 195. P. 114964.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114964>
27. Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 524. P. 125187.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125187>
28. Чаусов Ф.Ф. “Структурная химия координационных соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлов с нитрилотрис-метилефосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе”. Дис. ... д-ра хим. наук. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН, 2021.
29. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 887.
<https://doi.org/10.1107/S0108767395007367>

30. *Sheldrick G.M.* // *Acta Cryst. A*. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. *Farrugia L.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1999. V. 32. P. 837.
<https://doi.org/10.1107/S0021889899006020>
32. *Momma K., Izumi F.* // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
33. *Wojdyr M.* // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
34. *Daly J.J., Wheatley P.J.* // *J. Chem. Soc. A*. 1967. P. 212.
<https://doi.org/10.1039/J19670000212>
35. *Addison A.W., Rao T.N., Reedijk J. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 7. P. 1349.
<https://doi.org/10.1039/dt9840001349>
36. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л.: Химия, 1976. 352 с.
37. *Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
38. *Waber J.T., Cromer D.T.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. P. 4116.
<https://doi.org/10.1063/1.1695904>
39. *Tanabe Yu., Sugano S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. № 5. P. 766.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
40. *Sacconi L.* // *Pure Appl. Chem.* 1968. V. 17. № 1. P. 95.
<https://doi.org/10.1351/pac196817010095>
41. *Gupta R.P., Sen S.K.* // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. № 1. P. 71.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.71>
42. *Gupta R.P., Sen S.K.* // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. № 1. P. 15.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.15>
43. *Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M. et al.* // *Surf. Interface Anal.* 2009. V. 41. P. 324.
<https://doi.org/10.1002/sia.3026>
44. *Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2434.
<https://doi.org/10.1039/c2cp22419d>
45. *Tantardini C., Oganov A.R.* // *Nature Commun.* 2021. V. 12. P. 2087.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>