

**CRYSTAL STRUCTURE OF TRINUCLEAR COMPLEX OF ITTERBIUM (III)
8-HYDROXYQUINOLINATE [YB₃(C₉H₆NO)₈·(CH₃COO)]·3CHCL₃**

**ITERBIJA (III) 8-OKSIHINOLINĀTA TRĪSKODOLU KOMPLEKSA
[YB₃(C₉H₆NO)₈·(CH₃COO)]·3CHCL₃ KRISTĀLISKĀ UZBŪVE**

Elga Silina, leading researcher, Dr.chem.
Janis Ashaks, leading researcher, Dr.chem.
Lucia Pech, leading researcher, Dr.chem.
Daina Zaruma, leading researcher, Dr.chem.
Riga Technical University, Institute of Inorganic Chemistry
Address: Miera 34, LV 2169, Salaspils-1, Latvia
Phone: (+371)7944711; Fax: (+371)7901257; E-mail: nki@nki.lv

Vitaly Belsky, head of laboratory, Dr. chem., professor
SSCL Ya. Karpov Physicochemical Scientific Research Institute
Address: 10 Vorontsovo pole, 103064, Moscow, Russia
Phone: +7(+095) 9163146; Fax: +7(+095) 9752450
E-mail: belsky@cc.nifhi.ac.ru

Sergey Belyakov, researcher, Dr.phys.chem.
Latvian Institute of Organic Synthesis
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia
Phone: 7555985; E-mail: serg@osi.lv

E. Siliņa, V. Beļskis, S. Beļakovs, J. Ašaks, L. Peča, D. Zaruma

Atslēgas vārdi: iterbija kompleksi, 8-oksihinolīns, kristāliskā struktūra

Ievads

8-Oksihinolīns un tā atvasinājumi ir nozīmīgi ligandi, kas veido iekšēji kompleksos savienojumus ar ļoti daudziem metāliem. Šos ligandus pielieto analītiskajā ķīmijā, galvenokārt ekstrakcijai [1]. Nesen 8-oksihinolīna ķīmija ir piedzīvojusi renesansi sakarā ar 8-oksihinolīna alumīnija kompleksu izmantošanu par emiteriem organiskās gaismu izstarojošās ierīcēs. Emiteri ir arī lantanīdu (III) 8-oksihinolīna kompleksi [2–4].

Mūsu pētījumos iterbija 8-oksihinolīnāta sintēze un rentgenstruktūranalīze tika veikta, lai noskaidrotu 8-oksihinolīna kā liganda iedarbību ar lantāna grupas katjonu iterbiju un iegūtā kompleksa precīzu sastāvu $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ (**I**), kā arī tā molekulāro un kristālisko uzbūvi. Šajā darbā doti savienojuma atomu koordināšu, temperatūras faktoru precizēšanas un pilnas struktūranalīzes rezultāti.

Līdz šim mūsu pētītajos 8-oksihinolīna iekšēji kompleksajos savienojumos $\text{Pt}[\text{C}_9\text{H}_4(2\text{-CH}_3)(5\text{-SCH}_3)\text{NO}]_2$ un $\text{Pd}[\text{C}_9\text{H}_4(2\text{-CH}_3)(5\text{-SCH}_3)\text{NO}]_2$ [5], $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [6], $\text{Ga}[\text{C}_9\text{H}_5(2\text{-CH}_3)\text{NO}]_3$ [7], $\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [8], $\text{Sb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ [9], $\text{Tl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ [10], $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [11], $\text{Cu}[\text{C}_9\text{H}_4(2\text{-CH}_3)(5\text{-SC}_2\text{H}_5)\text{NO}]_2$ [12] 8-oksihinolīns un tā atvasinājumi darbojas kā bidentāti (N,O) ligandi. Šajās 8-oksihinolīnātu kristāliskajās struktūrās parādās dažādas skābekļa atoma papildus saistības, piem., iekļaušanās starpmolekulārās ūdeņraža saitēs ar solvatētām šķīdinātāja molekulām ($\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Tl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$).

Kopš iterbija 8-oksihinolīnāta **I** struktūras modeļa publicēšanas [13] Starptautiskajā Kembridžas struktūras datu bankā parādījušies dati par 11 lantanīdu 8-oksihinolīna trīskodolu iekšēji kompleksajiem savienojumiem ar metāls – 8-oksihinolīna ligands attiecību 3:9 (piem. $\text{Er}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_9 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [2], $\text{Ho}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_9 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NO}$ [14]), gan jauktu ligandu kompleksi ar metāls – 8-oksihinolīna ligands attiecību 3:8 (piem. $[\text{Er}_3(\text{C}_9\text{H}_5(5\text{-Cl})\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ [3]). Šajos kompleksos 8-oksihinolīns ir gan bidentāts (N,O), gan tridentāts (N,O,O) ligands, kas ar tiltiņa M–O–M palīdzību nodrošina katjonu saistību.

Ekspierimentālā daļa

Sintēze un monokristālu audzēšana. 8-Oksihinolīnu (1 g) šķīdina 15 ml etanola, pielej 2 ml piesātināta nātrija acetāta šķīduma, 1 g $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ šķīdumu 5 ml ūdens un uzpilda ar ūdeni līdz 50 ml. Izkritušās dzeltenās nogulsnes filtrē, mazgā ar ūdeni un žāvē gaisā. Iegūts 1,15 g (84%) iterbija 8-oksihinolīnāta.

Dzelteni savienojuma **I** monokristāli izaudzēti no hloroforma šķīduma. Vielas elementāranalīze nedod priekšstatu par tās precīzu sastāvu un struktūrformulu.

Rentgenstruktūranalīze. Savienojuma **I** uzbūve noteikta ar automātisko rentgendifraktometru CAD-4 (λMoK_α -izstarojums, grafiņa monohromators, $\theta/2\theta$ skenēšanas metode difrakcijas leņķu 1,51–19,97° robežās). Kristāli **I** pieder monoklīnajai singonijai, telpiskā grupa $P2_1/n$. Elementāršūnas parametri:

$a = 18,971(4)$, $b = 19,473(4)$, $c = 20,914(4)$ Å; $\beta = 100,68(3)^\circ$; $V = 7592(3)$ Å³; $Z = 4$, $d_{apr} = 1,828$ g/cm³, absorbcijas koeficients $\mu = 4,046$ mm⁻¹.

Aprēķinos izmantotas 2680 refleksu intensitātes, kuru skaitliskā vērtība $I > 3\sigma(I)$. Savienojuma struktūras modelis noteikts ar smagā atoma metodi un parādīts darbā [13]. Iterbija, skābekļa, slāpekļa, oglekļa un hlora atomu koordinātes tālāk precizētas ar mazāko kvadrātu metodi anizotropā tuvinājumā līdz galīgajam R faktoram $R1 = 0,0397$, $wR2 = 0,1024$. Ar oglekli saistīto ūdeņraža atomu koordinātes ligandos un hlороформа molekulās izskaitļotas, izmantojot ģeometriskus apsvērumus. Iegūtās savienojuma $[Yb_3(C_9H_6NO)_8 \cdot (CH_3COO)] \cdot 3CHCl_3$ (**I**) atomu koordinātes un izotropie ekvivalentie temperatūras faktori apkopoti 1. tabulā, bet atomu anizotropo temperatūras faktoru tabulas lielo apjomu dēļ netiek publicētas. Šī paša iemesla dēļ darbā nav ievietotas ūdeņraža atomu koordinātes un atomu izotropie ekvivalentie temperatūras faktori, kā arī 8-oksihinolīna ligandu uzbūvi raksturojošie C–O, C–N, C–C saišu un atbilstošo valences leņķu lielumi. Monokristālu ievērojamās absorbcijas un lielā nosakāmo neatkarīgo parametru skaita dēļ minēto lielumu noteikšanas kļūdu robežas sasniedz 0,03–0,05 Å un 2–3°, kas neļauj izdarīt vispārīgus secinājumus.

1. tabula

Yb, O, N, C, Cl atomu koordinātes un izotropie ekvivalentie temperatūras faktori U_{ekv} (Å²×10³) kristāliskajā struktūrā **I**

Yb, O, N, C, Cl atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factors U_{eq} (Å²×10³) in the crystal structure **I**

| Atoms | x | y | z | U_{ekv} |
|--------|------------|------------|------------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Yb(1) | 0,2141(1) | 0,2144(1) | 0,4619(1) | 38(1) |
| Yb(2) | 0,3390(1) | 0,1787(1) | 0,3658(1) | 41(1) |
| Yb(3) | 0,1768(1) | 0,3410(1) | 0,5653(1) | 47(1) |
| O(11) | 0,1479(10) | 0,4226(9) | 0,6294(9) | 56(5) |
| N(11) | 0,1060(15) | 0,4252(12) | 0,5003(14) | 92(9) |
| C(21) | 0,0814(19) | 0,4309(19) | 0,4324(20) | 96(12) |
| C(31) | 0,0566(17) | 0,4928(18) | 0,3911(16) | 83(10) |
| C(41) | 0,0622(18) | 0,5466(18) | 0,4324(18) | 82(10) |
| C(51) | 0,0872(20) | 0,6089(20) | 0,5321(20) | 103(12) |
| C(61) | 0,1144(22) | 0,6107(22) | 0,5980(21) | 117(14) |
| C(71) | 0,1355(21) | 0,5460(22) | 0,6336(20) | 111(13) |
| C(81) | 0,1336(19) | 0,4787(21) | 0,6040(18) | 88(11) |
| C(91) | 0,1060(17) | 0,4906(17) | 0,5307(17) | 78(10) |
| C(101) | 0,0855(15) | 0,5552(15) | 0,4913(15) | 59(8) |
| O(12) | 0,2184(9) | 0,3322(8) | 0,4684(8) | 51(5) |
| N(12) | 0,2674(12) | 0,4282(11) | 0,5577(13) | 67(8) |
| C(22) | 0,2952(18) | 0,4742(18) | 0,5996(17) | 79(10) |
| C(32) | 0,3269(16) | 0,5353(16) | 0,5817(16) | 73(9) |
| C(42) | 0,3339(18) | 0,5473(17) | 0,5223(17) | 84(10) |
| C(52) | 0,3173(15) | 0,5078(15) | 0,4118(15) | 69(9) |
| C(62) | 0,2912(16) | 0,4560(15) | 0,3688(14) | 60(8) |
| C(72) | 0,2579(14) | 0,3951(13) | 0,3855(13) | 49(7) |
| C(82) | 0,2515(14) | 0,3847(14) | 0,4450(13) | 49(8) |
| C(92) | 0,2773(14) | 0,4420(14) | 0,4955(14) | 53(8) |
| C(102) | 0,3088(16) | 0,5004(16) | 0,4761(15) | 67(9) |
| O(13) | 0,3364(9) | 0,2346(8) | 0,4611(8) | 46(5) |
| N(13) | 0,3956(11) | 0,2935(10) | 0,3700(10) | 46(6) |
| C(23) | 0,4210(14) | 0,3228(15) | 0,3203(14) | 57(8) |
| C(33) | 0,4645(16) | 0,3812(16) | 0,3343(16) | 73(9) |
| C(43) | 0,4809(16) | 0,4067(15) | 0,3902(16) | 69(9) |

1. tabulas turpinājums

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|-------------|-------------|------------|--------|
| C(53) | 0,4777(16) | 0,3974(15) | 0,5105(16) | 71(9) |
| C(63) | 0,4496(16) | 0,3655(16) | 0,5558(14) | 68(9) |
| C(73) | 0,4015(14) | 0,3082(14) | 0,5432(13) | 51(8) |
| C(83) | 0,3803(13) | 0,2859(13) | 0,4809(12) | 41(7) |
| C(93) | 0,4122(14) | 0,3170(14) | 0,4292(14) | 54(8) |
| C(103) | 0,4593(14) | 0,3774(15) | 0,4461(14) | 56(8) |
| O(14) | 0,4240(10) | 0,1555(9) | 0,3079(9) | 64(5) |
| N(14) | 0,4469(11) | 0,1350(10) | 0,4349(10) | 47(6) |
| C(24) | 0,4581(15) | 0,1242(14) | 0,4987(14) | 58(8) |
| C(34) | 0,5184(17) | 0,0921(15) | 0,5335(15) | 71(9) |
| C(44) | 0,5684(15) | 0,0663(15) | 0,4979(15) | 64(9) |
| C(54) | 0,6031(18) | 0,0476(17) | 0,3897(17) | 82(10) |
| C(64) | 0,5915(17) | 0,0573(16) | 0,3293(16) | 75(10) |
| C(74) | 0,5307(16) | 0,0928(15) | 0,2984(14) | 62(8) |
| C(84) | 0,4810(14) | 0,1206(13) | 0,3347(13) | 49(8) |
| C(94) | 0,4940(14) | 0,1093(14) | 0,4024(13) | 51(8) |
| C(104) | 0,5573(14) | 0,0715(13) | 0,4317(13) | 48(7) |
| O(15) | 0,2799(9) | 0,1184(8) | 0,4334(9) | 54(5) |
| N(15) | 0,3171(10) | 0,0584(11) | 0,3350(10) | 47(6) |
| C(25) | 0,3372(15) | 0,0297(15) | 0,2844(15) | 64(9) |
| C(35) | 0,3321(15) | -0,0441(15) | 0,2724(14) | 59(8) |
| C(45) | 0,3052(16) | -0,0826(15) | 0,3140(15) | 68(9) |
| C(55) | 0,2548(15) | -0,0916(15) | 0,4147(14) | 65(9) |
| C(65) | 0,2368(16) | -0,0617(15) | 0,4665(15) | 69(9) |
| C(75) | 0,2495(14) | 0,0109(14) | 0,4763(13) | 51(8) |
| C(85) | 0,2725(12) | 0,0513(13) | 0,4310(12) | 36(7) |
| C(95) | 0,2896(14) | 0,0184(13) | 0,3761(13) | 42(7) |
| C(105) | 0,2837(14) | -0,0541(13) | 0,3684(13) | 50(8) |
| O(16) | 0,2423(8) | 0,2419(8) | 0,5689(8) | 41(4) |
| N(16) | 0,2544(11) | 0,3153(11) | 0,6726(11) | 57(6) |
| C(26) | 0,2560(17) | 0,3538(16) | 0,7274(16) | 79(10) |
| C(36) | 0,3029(18) | 0,3372(18) | 0,7855(17) | 90(11) |
| C(46) | 0,3467(17) | 0,2768(17) | 0,7905(15) | 77(9) |
| C(56) | 0,3837(14) | 0,1750(15) | 0,7323(13) | 60(8) |
| C(66) | 0,3723(14) | 0,1394(14) | 0,6779(14) | 56(8) |
| C(76) | 0,3274(15) | 0,1594(14) | 0,6190(14) | 59(8) |
| C(86) | 0,2878(12) | 0,2181(12) | 0,6193(11) | 35(6) |
| C(96) | 0,2930(13) | 0,2562(13) | 0,6780(12) | 44(7) |
| C(106) | 0,3446(16) | 0,2357(15) | 0,7344(14) | 66(9) |
| O(17) | 0,1107(8) | 0,2679(7) | 0,4876(7) | 40(4) |
| N(17) | 0,0832(12) | 0,2838(11) | 0,6095(10) | 57(7) |
| C(27) | 0,0705(15) | 0,2862(15) | 0,6682(15) | 59(8) |
| C(37) | 0,0089(15) | 0,2619(14) | 0,6853(14) | 60(8) |
| C(47) | -0,0401(15) | 0,2269(14) | 0,6430(14) | 59(8) |
| C(57) | -0,0793(16) | 0,1878(15) | 0,5270(15) | 67(9) |
| C(67) | -0,0659(15) | 0,1883(15) | 0,4698(15) | 67(9) |
| C(77) | -0,0026(14) | 0,2138(14) | 0,4516(13) | 53(7) |
| C(87) | 0,0503(15) | 0,2443(14) | 0,4981(12) | 50(7) |
| C(97) | 0,0338(13) | 0,2485(13) | 0,5649(12) | 42(7) |
| C(107) | -0,0306(16) | 0,2210(15) | 0,5791(15) | 64(8) |

1. tabulas nobeigums

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|------------|------------|------------|---------|
| O(18) | 0,2250(8) | 0,2259(8) | 0,3573(8) | 45(5) |
| N(18) | 0,2805(11) | 0,2025(9) | 0,2497(9) | 42(5) |
| C(28) | 0,3071(15) | 0,1875(14) | 0,1976(15) | 60(8) |
| C(38) | 0,2680(17) | 0,1957(16) | 0,1349(14) | 71(9) |
| C(48) | 0,2005(17) | 0,2136(16) | 0,1273(15) | 73(9) |
| C(58) | 0,0977(16) | 0,2543(15) | 0,1756(14) | 64(9) |
| C(68) | 0,0732(15) | 0,2664(14) | 0,2278(14) | 64(9) |
| C(78) | 0,1141(16) | 0,2607(16) | 0,2916(14) | 70(9) |
| C(88) | 0,1839(14) | 0,2366(12) | 0,3009(13) | 40(7) |
| C(98) | 0,2091(13) | 0,2227(12) | 0,2424(11) | 34(6) |
| C(108) | 0,1676(14) | 0,2302(13) | 0,1815(12) | 48(7) |
| O(1A) | 0,1228(9) | 0,1397(9) | 0,4113(8) | 51(5) |
| O(2A) | 0,1601(9) | 0,1290(8) | 0,5163(8) | 46(5) |
| C(1A) | 0,1194(14) | 0,1123(14) | 0,4649(16) | 46(7) |
| C(2A) | 0,0675(16) | 0,0512(16) | 0,4662(15) | 72(9) |
| Cl(1) | 0,9069(5) | 0,7583(5) | 0,0480(5) | 114(4) |
| Cl(2) | 0,7582(5) | 0,7418(6) | 0,0495(5) | 127(4) |
| Cl(3) | 0,8553(7) | 0,7687(8) | 0,1659(6) | 169(6) |
| Cl(4) | 0,4092(7) | 0,4784(6) | 0,1817(6) | 134(4) |
| Cl(5) | 0,3841(10) | 0,5704(6) | 0,2788(8) | 200(8) |
| Cl(6) | 0,5140(7) | 0,5756(10) | 0,2390(9) | 213(8) |
| Cl(7) | 0,6983(10) | 0,3894(13) | 0,2330(8) | 267(11) |
| Cl(8) | 0,7068(14) | 0,4948(8) | 0,1519(11) | 306(14) |
| Cl(9) | 0,5793(8) | 0,4272(12) | 0,1540(9) | 238(9) |
| C(1C)* | 0,8432(20) | 0,7283(19) | 0,0946(18) | 99(12) |
| C(2C)* | 0,4290(20) | 0,5626(19) | 0,2176(18) | 93(11) |
| C(3C)* | 0,6646(21) | 0,4221(20) | 0,1601(18) | 101(12) |

* – hloroforma molekulu oglekļa atomi

Rezultāti un to izvērtējums

Savienojuma rentgenstruktūranalīzes rezultātā izrādījās, ka iterbija (III) 8-oksiholināts $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ ir trīskodolu un jaukta tipa ligandu komplekss. Tā kristāliskā struktūra sastāv no iterbija katjoniem, 8-oksihinolīna anjoniem, acetāta anjoniem un solvatācijas hloroforma molekulām. Kompleksa $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})]$ uzbūve, atomu identifikācija un numerācija redzama 1.attēlā.

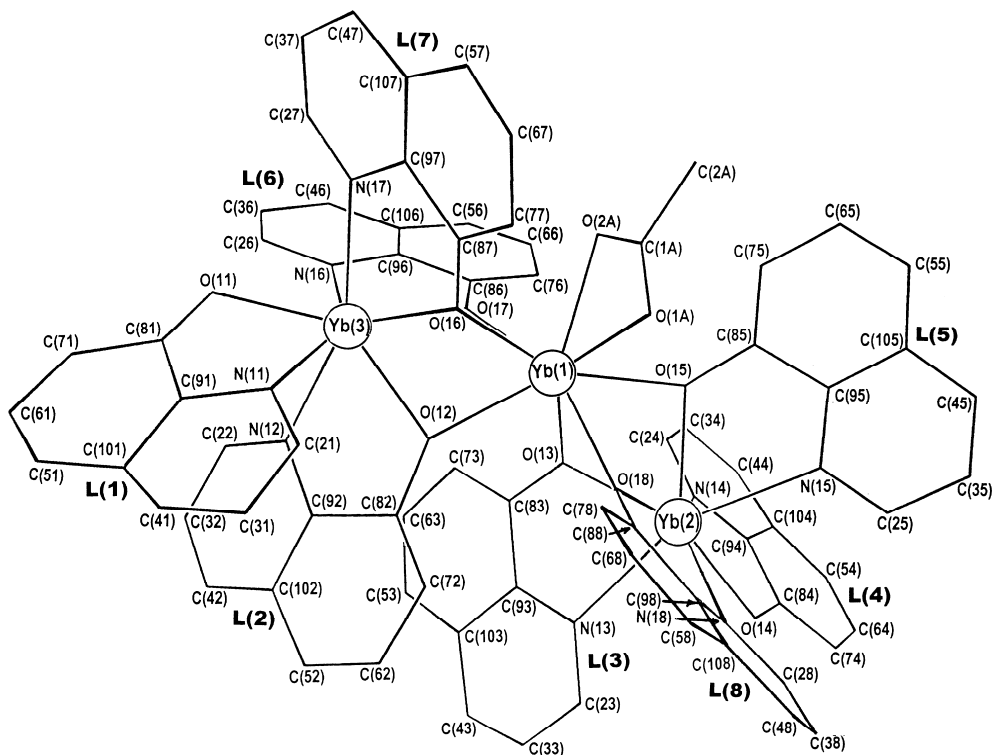
Savienojumā 8-oksihinolīnam ir gan bidentāta (N,O), gan tridentāta (N,O,O) liganda funkcijas. Kompleksu veido trīs kristālķīmiski neatkarīgi un atšķirīgi koordinēti iterbija atomi Yb(1), Yb(2) un Yb(3). Katrs iterbija atoms ir saistīts ar astoņiem liganda atomiem. Saišu garumi un valences leņķu lielumi iterbija atomu koordinācijas poliedros doti attiecīgi 2. un 3.tabulā.

Ir iespējami trīs veidu astoņvirsoņu poliedri: Horda dodekaedrs, divās četrstūra skaldnēs centrēta trigonāla prizma un tetragonāla antiprizma. Kompleksajos savienojumos šie poliedri stereoķīmisku iemeslu dēļ parasti ir deformēti un grūtāk identificējami. Darbā [15] doti kritēriji to noteikšanai, kā arī parādīta to savstarpējā pāreja vienam otrā.

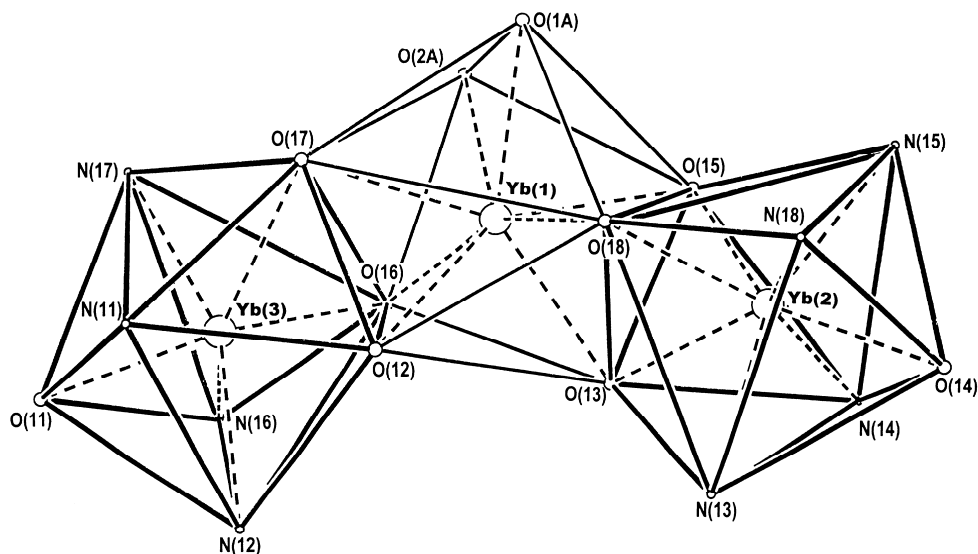
Kompleksa I sarežģītās uzbūves dēļ Yb atomu koordinācijas poliedri arī ir stipri deformēti (2.att.).

Katjona **Yb(1)** apkārtni raksturojām kā deformētu antiprizmu ($6\mathbf{O}_{\text{oksi}} + 2\mathbf{O}_{\text{ac}}$), ko veido sešu 8-oksihinolīna ligandu un acetāta jona skābekļa atomi. 8-Oksihinolīna skābekļa atomi ir tiltiņa atomi: atomi O(13), O(15), O(18) iekļauti arī katjona Yb(2), bet atomi O(12), O(16), O(17) – katjona Yb(3) koordinācijas sfērā. Šie seši atomi veido iterbija atomu koordinācijas poliedru kopējās skaldnes.

Antiprizmas četrstūra plaknes O(12)O(17)O(1A)O(18) un O(13)O(16)O(2A)O(15) ir praktiski paralēlas ($\Delta 5,22^\circ$), šo plakņu lūzumi pa diagonālēm nepārsniedz 20° . Saišu Yb(1)–O garumi svārstās šaurās robežās no 2,25(2) līdz 2,39(2) Å (vid. 2,33 Å). Saītes Yb(1)–O(1A) un Yb(1)–O(2A) ir delokalizētas. Kā to nosaka antiprizmas un atšķirīgo kompleksu veidotāju ģeometrija, valences leņķu OYb(1)O lielum diapozons ir ievērojams: no $55,4(6)^\circ$ (acetāta jonā) līdz $153,6(5)^\circ$ (starp tiltiņa skābekļa atomiem).



1.att. Trīskodolu kompleksa $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})]$ molekulārā uzbūve
Fig. 1. Molecular structure of the trinuclear complex $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})]$



2.att. Katjonu Yb(1), Yb(2), Yb(3) koordinācijas poliedru sastāvs un saistība trīskodolu kompleksā
Fig. 2. Composition of the cation Yb(1), Yb(2), Yb(3) coordination polyhedrons and binding in trinuclear complex

2. tabula

Saišu garumi (d) iterbija koordinācijas poliedros kristāliskajā struktūrā I
Bond lengths (d) in the ytterbium coordination polyhedrons in the crystal structure I

| Saite | d, Å | Saite | d, Å | Saite | d, Å |
|-------------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|
| Yb(1)-antiprizma | | Yb(2)-dodekaedrs | | Yb(3)-dodekaedrs | |
| Yb(1)–O(1A) | 2,36(2) | Yb(2)–O(14) | 2,23(2) | Yb(3)–O(11) | 2,21(2) |
| Yb(1)–O(2A) | 2,35(2) | Yb(2)–O(13) | 2,28(2) | Yb(3)–O(12) | 2,28(2) |
| Yb(1)–O(12) | 2,30(2) | Yb(2)–O(15) | 2,28(2) | Yb(3)–O(16) | 2,29(2) |
| Yb(1)–O(13) | 2,36(2) | Yb(2)–O(18) | 2,33(2) | Yb(3)–O(17) | 2,34(2) |
| Yb(1)–O(15) | 2,39(2) | Yb(2)–N(14) | 2,34(2) | Yb(3)–N(11) | 2,38(2) |
| Yb(1)–O(16) | 2,27(2) | Yb(2)–N(13) | 2,48(2) | Yb(3)–N(12) | 2,44(2) |
| Yb(1)–O(17) | 2,37(2) | Yb(2)–N(15) | 2,44(2) | Yb(3)–N(16) | 2,50(2) |
| Yb(1)–O(18) | 2,25(2) | Yb(2)–N(18) | 2,52(2) | Yb(3)–N(17) | 2,42(2) |

3.tabula

Valences leņķi (ω)* iterbija koordinācijas poliedros kristāliskajā struktūrā I
Bond angles (ω)* in the ytterbium coordination polyhedrons in the crystal structure I

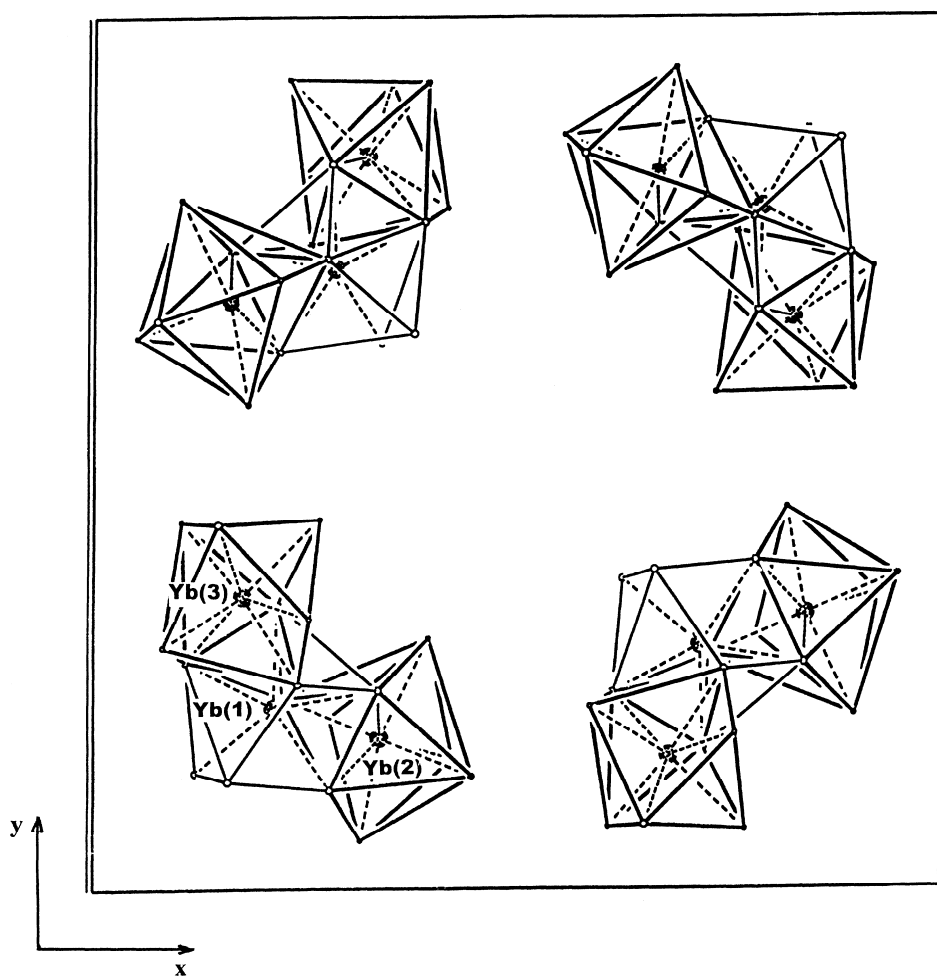
| Leņķis | ω , ° | Leņķis | ω , ° | Leņķis | ω , ° |
|------------------|--------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| O(18)Yb(1)O(16) | 152,9 | O(14)Yb(2)O(13) | 134,8 | O(11)Yb(3)O(16) | 141,3 |
| O(18)Yb(1)O(12) | 87,1 | O(14)Yb(2)O(15) | 135,9 | O(11)Yb(3)O(12) | 138,3 |
| O(16)Yb(1)O(12) | 72,9 | O(13)Yb(2)O(15) | 67,2 | O(16)Yb(3)O(12) | 72,2 |
| O(18)Yb(1)O(2A) | 131,9 | O(14)Yb(2)O(18) | 142,4 | O(11)Yb(3)O(17) | 134,1 |
| O(16)Yb(1)O(2A) | 74,6 | O(13)Yb(2)O(18) | 73,0 | O(16)Yb(3)O(17) | 74,2 |
| O(12)Yb(1)O(2A) | 133,7 | O(15)Yb(2)O(18) | 72,2 | O(12)Yb(3)O(17) | 64,7 |
| O(18)Yb(1)O(13) | 73,0 | O(14)Yb(2)N(14) | 68,8 | O(11)Yb(3)N(11) | 71,0 |
| O(16)Yb(1)O(13) | 85,1 | O(13)Yb(2)N(14) | 78,4 | O(16)Yb(3)N(11) | 147,6 |
| O(12)Yb(1)O(13) | 79,0 | O(15)Yb(2)N(14) | 84,7 | O(12)Yb(3)N(11) | 78,4 |
| O(2A)Yb(1)O(13) | 129,7 | O(18)Yb(2)N(14) | 148,5 | O(17)Yb(3)N(11) | 81,3 |
| O(18)Yb(1)O(1A) | 79,4 | O(14)Yb(2)N(15) | 76,6 | O(11)Yb(3)N(17) | 79,5 |
| O(16)Yb(1)O(1A) | 127,5 | O(13)Yb(2)N(15) | 131,2 | O(16)Yb(3)N(17) | 91,8 |
| O(12)Yb(1)O(1A) | 131,1 | O(15)Yb(2)N(15) | 65,9 | O(12)Yb(3)N(17) | 133,9 |
| O(2A)Yb(1)O(1A) | 55,4 | O(18)Yb(2)N(15) | 104,4 | O(17)Yb(3)N(17) | 69,4 |
| O(13)Yb(1)O(1A) | 137,9 | N(14)Yb(2)N(15) | 84,5 | N(11)Yb(3)N(17) | 99,1 |
| O(18)Yb(1)O(17) | 114,0 | O(14)Yb(2)N(13) | 81,3 | O(11)Yb(3)N(12) | 78,3 |
| O(16)Yb(1)O(17) | 74,1 | O(13)Yb(2)N(13) | 67,4 | O(16)Yb(3)N(12) | 101,7 |
| O(12)Yb(1)O(17) | 64,5 | O(15)Yb(2)N(13) | 134,6 | O(12)Yb(3)N(12) | 68,6 |
| O(2A)Yb(1)O(17) | 75,4 | O(18)Yb(2)N(13) | 92,1 | O(17)Yb(3)N(12) | 132,1 |
| O(13)Yb(1)O(17) | 141,8 | N(14)Yb(2)N(13) | 89,0 | N(11)Yb(3)N(12) | 79,2 |
| O(1A)Yb(1)O(17) | 78,6 | N(15)Yb(2)N(13) | 157,9 | N(17)Yb(3)N(12) | 157,0 |
| O(18)Yb(1)O(15) | 71,8 | O(14)Yb(2)N(18) | 75,4 | O(11)Yb(3)N(16) | 76,8 |
| O(16)Yb(1)O(15) | 113,2 | O(13)Yb(2)N(18) | 132,7 | O(16)Yb(3)N(16) | 64,9 |
| O(12)Yb(1)O(15) | 141,5 | O(15)Yb(2)N(18) | 120,8 | O(12)Yb(3)N(16) | 122,2 |
| O(2A)Yb(1)O(15) | 82,1 | O(18)Yb(2)N(18) | 67,4 | O(17)Yb(3)N(16) | 130,8 |
| O(13) Yb(1)O(15) | 64,4 | N(14)Yb(2)N(18) | 144,0 | N(11)Yb(3)N(16) | 145,9 |
| O(1A) Yb(1)O(15) | 77,3 | N(15)Yb(2)N(18) | 84,3 | N(17)Yb(3)N(16) | 85,3 |
| O(17) Yb(1)O(15) | 153,6 | N(13)Yb(2)N(18) | 88,8 | N(12)Yb(3)N(16) | 83,9 |

* Valences leņķu klūdas: Yb(1) – antiprizmā 0,5–0,6°, Yb(2) – dodekaedrā 0,6–0,7°,
Yb(3) – dodekaedrā 0,6–0,8°

Katra katjona **Yb(2)** un **Yb(3)** koordinācijas sfērā iekļauti četri 8-oksihinolīna ligandu skābekļa un slāpekļa atomi. Atbilstošie koordinācijas poliedri ir stipri izkropļoti dodekaedri (**4O_{oksi}+4N**). Do-

dekaedru četrās virsotnēs krustojas piecas šķautnes (B tipa virsotnes), četrās – četras šķautnes (A tipa virsotnes). Dodekaedru visas skaldnes ir trīsstūri. Kompleksā **I** daži divplakņu leņķi ap B tipa virsotnes savienojošām šķautnēm N(13)–O(18)–N(15)–N(14) Yb(2)-dodekaedrā un N(11)–N(17)–O(16)–N(12) Yb(3)-dodekaedrā atšķiras no ideālās dodekaedru raksturojošās vērtības $29,5^\circ$ [15] pat par $\pm 10^\circ$.

Saišu garumi svārstās samērā šaurās robežās: **Yb(2)–O** 2,23(2)–2,33(2) Å (vid.2,28 Å), **Yb(2)–N** 2,34(2)–2,52(2)Å (vid. 2,47 Å), **Yb(3)–O** 2,21(2)–2,34(2) Å (vid. 2,29 Å), **Yb(3)–N** 2,38–2,50 Å (vid.2,44 Å). Valences leņķu lielumi Yb(2) un Yb(3)-dodekaedros svārstās no $64,7(6)$ līdz $157,9(6)^\circ$. 8-Oksihinolīna koordinācijas leņķi OYbN veidotajos metālciklos atrodas robežās no $64,9(6)$ līdz $71,0(8)^\circ$. Minētie saišu garumi un valences leņķu lielumi būtiski neatšķiras no darbā [4] atrastajiem. Valences leņķi YbOYb ap tiltiņa skābekļa atomu svārstās šaurās robežās no $93,8(6)$ līdz $98,0(6)^\circ$ (vid.96,3°), leņķi YbOC metālciklos- no $116(2)$ līdz $126,5(19)^\circ$ (vid.121,1°). Trīskordinētie skābekļa atomi kļūdas robežās ir lokalizēti ar tiem saistīto atomu YbCYb plaknēs. Starpkatjonu attālumi trīskodolu kompleksā: Yb(1)–Yb(2) 3,450(2) Å, Yb(1)–Yb(3) 3,439(2) Å. Katjonu koordinācijas poliedru izvietojums kristāliskajā struktūrā redzams 3.attēlā.



3.att. Katjonu Yb(1),Yb(2), Yb(3) koordinācijas poliedru izvietojums kristāliskajā struktūrā **I** (projekcija paralēli z asij)

Fig. 3. Situation of the cation Yb(1),Yb(2), Yb(3) polyhedrons in the crystal structure **I** (projection parallel z axis)

8-Oksihinolīna metālciklu planaritāte atšķiras, to lūzumi pa O...N līniju ir $22,8^\circ$ ligandā L(1), $19,7^\circ$ –L(2), $18,8^\circ$ – L(3), $11,6^\circ$ – L(4), $8,2^\circ$ – L(5), $0,6^\circ$ – L(6), $12,0^\circ$ – L(7), $6,8^\circ$ – L(8).

8-Oksihinolīna ligandos C(8)–O(1) tipa saitēs (1,22(4)–1,34(3) Å, vid.1,31 Å) kļūdas 3σ robežās ir vienādas. To vidējais garums atbilst apkopojumā [16] dotajam daļējas dubultsaites garumam. Var teikt, ka kļūdas 3σ robežās nav novērojama citos 8-oksihinolīnātos konstatētā saišu C(2)–N un C(9)–N garumu disproporcionēšanās.

Solvatēto CHCl_3 molekulu uzbūve neatšķiras no agrāk aprakstītās. Valences saišu C–Cl vidējais garums 1,69 Å ir nedaudz mazāks par kovalento radiusu summu 1,76 Å [17], valences leņķi ClCCl (vid.110,7°) tuvi tetraedriskajiem. Spriežot pēc starpmolekulārajiem attālumiem (3,40–3,56 Å), daļa hlora atomu var būt iekļāvušies vājās ūdeņraža saitēs C–H...Cl, kas stabilizē kristālisko struktūru.

Secinājumi

Iterbija 8-oksihinolīnāts $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ ir jaukta tipa ligandu komplekss, kura kristāliskā struktūra sastāv no neitrāliem trīskodolu kompleksiem $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})]$ un solvatācijas hloroforma molekulām. Savienojumā 8-oksihinolīnam ir gan bidentāta (N,O), gan tridentāta (N,O,O) liganda funkcijas. Sešiem no astoņiem 8-oksihinolīna ligandu skābekļa atomiem ir gan kompleksa veidotāju, gan tiltiņa atoma funkcijas. Katjonu koordinācijas poliedri: **Yb(1)**-deformēta antiprizma ($6\text{O}_{\text{oksi-}} + 2\text{O}_{\text{ac-}}$), ko veido sešu 8-oksihinolīna ligandu un acetāta jona skābekļa atomi, **Yb(2)** un **Yb(3)**- stipri izkropļoti dodekaedri ($4\text{O}_{\text{oksi-}} + 4\text{N}$), ko katru veido četru 8-oksihinolīna ligandu skābekļa un slāpekļa atomi. Poliedri ar kopējām OOO skaldnēm apvienoti trimērā ar starpatomu attālumiem Yb(1)–Yb(2) 3,450(2) Å, Yb(1)–Yb(3) 3,439(2) Å.

Literatūra

1. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолинаты. – Москва: Наука, 1979. – 329 с.
2. Structure and emission properties of Er_3Q_9 (Q = 8-quinolate) / F.Artizzu, P.Deplano, L.Marchio, M.L.Mercuri, L.Pilia, A.Serpe, F.Cordella, F.Meinardi, R.Tubino, A.Mura, G.Bongiovanni // Inorg. Chem. – Vol.44 (2005), 840.-842.pp.
3. Rare-earth quinolates: Infrared-emitting molecular materials with a rich structural chemistry. / R.Van Deun, P.Fias, P.Nockemann, A.Schepers, T.N.Parac-Vogt, K.Van Hecke, L.Van Meerwelt, K.Binnemans // Inorg. Chem. – Vol.43 (2004), 8461.-8469.pp.
4. Enhancement of near - IR emission by bromine substitution in lanthanide complexes with 2-carboxamide-8-hydroxyquinoline / M.Albrecht, O.Osetska, J.Klankermayer, R.Frolich, F.Gumy, J.-C.G.Bunzli // Chem. Comm. – Vol.18 (2007), 1834.-1836.pp.
5. Синтез и рентгеноструктурное исследование 2-метил-5-метилтио-8-оксихинолината палладия и платины / Л.Я.Печ, Ю.А.Банковский, А.Н.Соболев, Я.В.Ашакс // Latvijas Ķīmijas Žurnāls.– Nr.2 (1994), 147.-154.lpp.
6. *Tris*(8-hydroxyquinolato)iron(III) ethanol solvate / L.Pech, Yu.Bankovsky, A.Kemme, J.Lejevs // Acta Cryst. – Vol. C53 (1997), 1043-1045.pp.
7. Синтез и кристаллическая структура сольвата *трис*(2-метилмеркаптохинолинато) иридия(III) с диметилформамидом, $\text{Ir}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, *трис*(2-метил-оксихинолинато) галлия(III), $\text{Ga}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO})_3$ / Г.Г.Александров, В.С.Сергиенко, Я.В.Ашакс, Я.Э.Леейс, Л.Я.Печ, Ю.А.Банковский, Н.А.Иванова, И.А.Ефименко // Журнал неорганической химии. – Т.42 (1997), 1820.-1826.с.
8. Synthesis and X-ray study of gallium 8-mercaptoquinolate and 8-hydroxyquinolate / L.Pech, Yu.Bankovsky, V.Belsky, E.Silina, J.Ashaks, A.Sturis // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. – Nr.3 (2000), 3.-14.lpp.
9. Строение *трис*(8-селенол-, 8-меркапто- и 8-оксихинолинатов) сурьмы / Л.Я.Печ, Ю.А.Банковский, В.К.Бельский, Э.Я.Силинь, Я.В.Ашакс, В.Е.Заводник // Журнал неорганической химии. – Т.45 (2000), 940.-947.с.

10. Синтез и строение *трис*(8-меркаптохинолинато)таллия и моногидрата *трис*(8-окси-хинолинато)таллия / Л.Печ, Ю.Банковский, А.Кемме, В.Бельский, Э.Силинь, Я.Ашакс // Химия гетероциклических соединений. – Nr.6 (2002), 789.-794.с.
11. Synthesis and X-ray study of cobalt 8-hydroxyquinolate. Comparative crystallochemical analysis of cobalt, gallium and thallium 8-hydroxy- and 8-mercaptoquinolate / L.Pech, Yu.Bankovsky, V.Belsky, A.Kemme, J.Ashaks, E.Silina // Rīgas Tehniskās universitātes zinātniskie raksti. 1.sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 5.sēj. (2002), 93.-101.lpp.
12. Синтез и строение 2-метил-5-этилтио-8-оксихинолината меди $\text{Cu}[\text{C}_9\text{H}_4(2\text{-CH}_3)(5\text{-SC}_2\text{H}_5)\text{NO}]_2$ / Э.Я.Силинь, В.К.Бельский, А.Н.Соболев, Л.Я.Печ, Я.В.Ашакс, Ю.А.Банковский // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. – Nr.1 (2003), 19.-32.lpp.
13. Trinuclear complex of ytterbium (III) 8-hydroxyquinolate $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ / E.Silina, Yu.Bankovsky, V.Belsky, J.Lejejs, L.Pech // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. – Nr.4 (1997), 89.-90.lpp.
14. The synthesis of a homoleptic lanthanoid complex of the 8-quinolinolate ion directly from the metal / S.G.Leary, G.B.Deacon, P.C.Junk // Z.Anorgan. Allgem.Chemie. – Vol.631 (2005), 2647.-2650.pp.
15. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А.. Некоторые аспекты стереохимии восьми-координационных комплексов // Журнал структурной химии. – Т.13 (1972), 266.-276.с.
16. Tables of Bond Lengths determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds / F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.J.Taylor // J. Chem. Soc., Perkin, Trans. II. – Vol.12 (1987), S1.- S19.
17. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. – Москва: Мир, 1987. – 374 с.

Siliņa E., Belskis V., Beļakovs S., Ašaks J., Peča L., Zaruma D. Iterbija (III) 8-oksihinolināta trīskodolu kompleksa $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ kristāliskā uzbūve

Iegūts komplekss $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ (**I**). Kristāli **I** pieder monoklīnajai singonijai, telpiskā grupa $P2_1/n$: $a=18,971(4)$, $b=19,473(4)$, $c=20,914(4)\text{Å}$, $\beta=100,68(3)^\circ$; $V=7592(3)\text{Å}^3$, $Z=4$ Savienojuma **I** uzbūve noteikta ar automātisko rentgendifraktometru CAD-4 (λMoK_α -izstarojums). Struktūras modelis noteikts ar smagā atoma metodi. Iterbija, skābekļa, slāpekļa, oglekļa un hlora atomu koordinātes tālāk precizētas ar mazāko kvadrātu metodi anizotropā tuvinājumā līdz galīgajam R faktoram $R1=0,0397$, $wR2=0,1024$. Trīs kristalogrāfiski neatkarīgu iterbija atomu koordinācijas poliedri ir izkropļota antiprizma (Yb(1)) un izkropļots dodekaedrs (Yb(2) un Yb(3)). Atomu Yb(1) koordinē divi acetāta jona skābekļa atomi un seši 8-oksihinolīna liganda skābekļa atomi. Atomus Yb(2) un Yb(3) katru koordinē četru 8-oksihinolīna ligandu skābekļa un slāpekļa atomi. Sešiem no astoņu 8-oksihinolīna ligandu skābekļu atomiem ir gan kompleksu veidošā, gan tiltiņa atomu funkcijas. Kaimiņu Yb atomus trīskodolu kompleksā saista trīs 8-oksihinolīna ligandu skābekļa atomi. Starpatomu attālumi Yb(2)...Yb(1)...Yb(3) trīskodolu kompleksā attiecīgi ir 3,450(2) un 3,439(2)Å.

Silina E., Belsky V., Belyakov S., Ashaks J., Pech L., Zaruma D. Crystal structure of trinuclear complex of ytterbium (III) 8-hydroxyquinolate $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$

A new compound $[\text{Yb}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_8(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 3\text{CHCl}_3$ (**I**) has been synthesized. The complex crystallizes in the monoclinic syngony, space group $P2_1/n$: $a=18.971(4)$; $b=19.473(4)$; $c=20.914(4)\text{Å}$; $\beta=100.68(3)^\circ$; $V=7592(3)\text{Å}^3$; $Z=4$. The structure of compound **I** has been determined using the automatic X-ray diffractometer CAD-4 (λMoK_α radiation). The structure model has been established by the heavy atom method. Coordinates of ytterbium, oxygen, nitrogen, carbon and chlorine atoms have been refined by the least squares method in anisotropic approximation up to the final R factor values $R1=0.0397$; $wR2=0.1024$. Three crystallographically independent Yb atoms have distorted antiprism (Yb(1)) and dodecahedral (Yb(2) and Yb(3)) coordination. The Yb(1) atom is coordinated with two oxygen atoms of the acetate anions and with six oxygen atoms of the 8-hydroxyquinolate anion. The Yb(2) and Yb(3) atoms each are bidentally coordinated with four O atoms and four N atoms from four 8-hydroxyquinolate anions. Six from eight oxygen atoms of 8-hydroxyquinoline ligand possess both the complexing and bridge atom functions. The neighbouring Yb atoms are bonded with three O atoms from three 8-hydroxyquinolate anions. The interatomic distances of Yb(2)...Yb(1)...Yb(3) are 3.450(2) and 3.439(2) Å respectively.

Силинь Э., Бельский В., Беляков С., Ашакс Я., Печ Л., Зарума Д. Кристаллическая структура трехядерного комплекса 8-оксихинолината иттербия (III) $[Yb_3(C_9H_6NO)_8(CH_3COO)] \cdot 3CHCl_3$

Синтезирован комплекс $[Yb_3(C_9H_6NO)_8(CH_3COO)] \cdot 3CHCl_3$ (I). Монокристаллы (I) принадлежат моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/n$: $a=18,971(4)$; $b=19,473(4)$; $c=20,914(4)\text{Å}$; $\beta=100,68(3)^\circ$; $V=7592(3)\text{Å}^3$; $Z=4$. Методом рентгеноструктурного анализа (автоматический дифрактометр CAD-4, λMoK_α -излучение) определена кристаллическая структура комплекса. Модель структуры найдена методом тяжелого атома. Координаты атомов иттербия, кислорода, азота, углерода и хлора уточнены в анизотропном приближении до $R1=0,0397$; $wR2=0,1024$. В комплексе (I) три кристаллографически независимые атомы иттербия имеют разное окружение. Координационный полиэдр атома $Yb(1)$ – искаженная антипризма, которую образуют два атома кислорода ацетат-иона и шесть атомов кислорода лиганда 8-оксихинолина. Координационные полиэдры атомов $Yb(2)$ и $Yb(3)$ – искаженные додекаэдр, каждый из из атомов кислорода и азота четырех лигандов 8-оксихинолина. Шесть атомов кислорода лигандов 8-оксихинолина имеют как комплексообразующую, так мостиковую функцию. В трехядерном комплексе соседние атомы Yb соединены мостиковыми атомами O трех лигандов 8-оксихинолина. Межатомные расстояния $Yb(2)\dots Yb(1)\dots Yb(3)$ соответственно $3,450(2)$ и $3,439(2)\text{Å}$.