

Д. І. Семенишин¹, І. В. Типіло²

Національний університет "Львівська політехніка",

¹кафедра аналітичної хімії,²кафедра загальної хімії

ПОРІВНЯННЯ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ОКТАЦІАНІДОКОМПЛЕКСІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ З РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

© Семенишин Д. І., Типіло І. В., 2015

Порівняно кристалічні структури комплексів $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ ($M = Mo, W$) із рідкісноземельними елементами. Склад комплексів залежить від ступеня окиснення металу комплексоутворювача. Для збереження електронейтральності комплекси $[M(CN)_8]^{4-}$ додатково містять йони калію. Встановлено, що структури комплексів $[M(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo(V), W(V)$) є більше подібні між собою і відрізняються від структур $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) з лантанідними йонами, які є різноманітніші і залежать від природи, йонних радіусів та ступеня заповненості f – підрівнів лантанідних йонів. Природа молекул води в комплексах є різною.

Ключові слова: октаціаномолібдати (IV, V), октаціановольфрамат (IV, V), рідкісноземельні елементи, кристалічні структури.

The comparison of crystal structures of the complexes $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ ($M = Mo, W$) with the rare earth elements was carried out. The composition of complexes depends on the degree of oxidation of the central metals. To maintain electroneutrality complexes $[M(CN)_8]^{4-}$ additionally contain potassium ions. It has been established that complexes $[M(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo(V), W(V)$) are isostructural and differ from the structures $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) with the lanthanide ions which belong to different structural types. The nature of the water molecules in the complexes is different.

Keywords: octacyanomolybdate (IV, V), octacyanotungstate (IV, V), rare earth elements, crystal structure.

Постановка проблеми. В останні десятиліття почалося інтенсивне вивчення кристалічних структур ціанідних комплексів, які містять аніони $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ ($M = Mo, W$), а у зовнішній сфері – рідкісноземельні елементи і можуть мати різну будову координаційного поліедра та різну кристалічну структуру. Це пов'язано також з їх цікавими фізико-хімічними властивостями та ширшими можливостями їх практичного використання.

Октаціанідометалати $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ ($M = W^{IV}, W^V, Mo^{IV}, Mo^V$) – великий клас сполук, в яких може реалізуватися різна конфігурація координаційного поліедра залежно від природи зовнішньосферних катіонів [1, 2].

Ці поліедри можуть мати різну форму:

- антипризму симетрії D_{4d} , в якій всі ліганди еквівалентні;
- додекаедр симетрії D_{2d} , в якому всі ліганди знаходяться в двох нееквівалентних положеннях;
- двошаркову тригональну призму симетрії C_{2v} .

Якщо у зовнішній сфері ціанозв'язаних систем на основі аніонів $[M(CN)_8]^{3-/4-}$ містяться катіони перехідних металів, то можуть утворюватися сполуки різноманітної будови – 0D-іонні, 1D-ланцюгові, 2D-шарові і 3D-полімерні комплекси. Якщо у зовнішній сфері містяться йони лантанідів, які часто мають високі координаційні числа, то змішані 4d (5d) – 4f комплекси можуть

мати дуже складну будову та топологію. Крім того синтез таких комплексів є доволі складним і трудомістким процесом [3].

Мета роботи. Порівняння кристалічних структур октаціанідокомплексів молібдену (IV, V) та вольфраму (IV, V), які у зовнішній сфері містять рідкісноземельні елементи, з метою встановлення кореляційних залежностей між їх природою, складом, кристалічною структурою і властивостями.

Експериментальна частина. Синтезовано та досліджено кристалічні структури октаціанідних $[M(CN)_8]^{4-}$ комплексів Мо (IV) і W (IV) з йонами калію та лантанід-йонами: $KLaMo(CN)_8 \cdot 9H_2O$ [4], $KLaW(CN)_8 \cdot 9H_2O$, $KNdW(CN)_8 \cdot 9H_2O$ [5], $KSmMo(CN)_8 \cdot 10H_2O$ [6], ізоструктурних сполук $KLnM(CN)_8 \cdot 7H_2O$ де $M = W^{IV}$; $Ln^{3+} = Tb$ [7], Dy [8], Ho , Er [9], Lu [10] і $M = Mo^{IV}$, $Ln^{3+} = Y$ [9], Gd [10], Yb [11].

Кристалічні структури октаціанідних $[M(CN)_8]^{3-}$ комплексів Мо (V) і W (V) з лантанід-йонами встановлено в роботах інших дослідників і використано нами для порівняння і обговорення кристалохімічних закономірностей у цих комплексах. Ними досліджено кристалічну будову для ізоструктурних сполук: $Ln(H_2O)_5[M(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = Pr, Nd, Eu, Tb, Sm, Gd$; $M = Mo^V, W^V$) [3,12,13], $Ln(H_2O)_4[W(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = Ho, Er, Tm, Lu$) [3], які належать до просторової групи $P4/nmm$ та $Ln(H_2O)_5[W(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = La$ [3], Sm [14]), які належать до просторової групи $P4/ncc$.

Результати та їх обговорення. Результати дослідження гетерокатіонних комплексів $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV)$ і $W(IV)$) з йонами лантанідів та калію засвідчили, що кристалічна структура цих комплексів залежить від природи лантанідних йонів і кількості молекул води у комплексах.

Так, ізоструктурні сполуки $KLaMo(CN)_8 \cdot 9H_2O$ [4], $KLaW(CN)_8 \cdot 9H_2O$, $KNdW(CN)_8 \cdot 9H_2O$ [5] містять дев'ять молекул води, належать до моноклінної сингонії, просторова група $P2_1/c$. Координаційні багатогранники $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV)$ і $W(IV)$) в цих сполуках мають форму тетрагональної антипризми. Координаційні багатогранники йонів лантану та неодиму $[LnN_4O_5]$ можна описати як тришаркову тригональну призму або моношаркову квадратну антипризму, квадратні грані якої утворено двома йонами нітрогену і двома йонами кисню. Йони калію утворюють координаційний поліедр у вигляді сильно деформованої моношаркової призми (рис. 1).

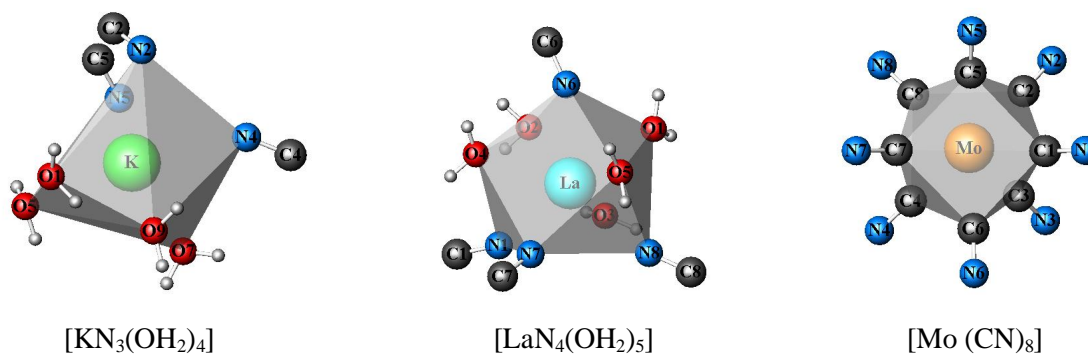


Рис. 1. Координаційні багатогранники в структурі $KLa[Mo(CN)_8] \cdot 9H_2O$ [4]

Монокристали $KSm[Mo(CN)_8] \cdot 10H_2O$ належать до орторомбчної сингонії, просторова група $Pbct$. Координаційні поліедри атомів: молібдену $[Mo(CN)_8]$ – тетрагональна антипризма, самарію $[SmN_4O_5]$ – тригональна призма із трьома центрованими гранями і калію $[KN_4O_3]$ – деформована моношаркова тригональна призма (рис. 2).

Найбільшу групу утворюють комплекси складу $KLnM(CN)_8 \cdot 7H_2O$ де $M = W^{IV}$; $Ln^{3+} = Tb$ [7], Dy [8], Ho , Er [9], Lu [10] і $M = Mo^{IV}$, $Ln^{3+} = Y$ [9], Gd [10], Yb [11]. Ці сполуки є ізоструктурними, належать до структурного типу $KTbW(CN)_8 \cdot 7H_2O$, триклинна сингонія, просторова група P . Координаційні поліедри $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV)$ і $W(IV)$) змінюють свою форму від деформованої

тетрагональної або квадратної антипризми до додекаедра залежно від природи лантанідних йонів. Поліедри лантанід-йонів $[LnN_4O_4]$ мають форму тетрагональної антипризми, а йонів калію $[KN_5O_2]$ – деформованої моношапкової тригональної призми (рис. 3).

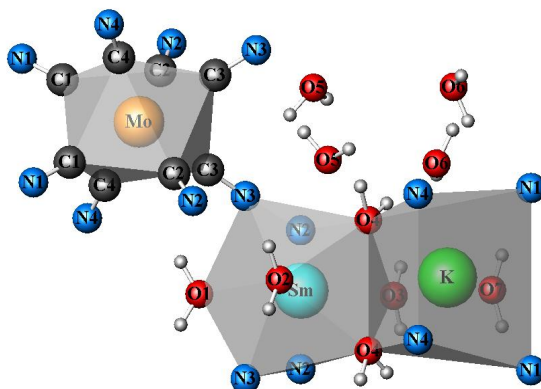


Рис. 2. З'єднання поліедрів Mo, Sm і K в структурі $KSm [Mo (CN)_8] \cdot 10H_2O$ [6]

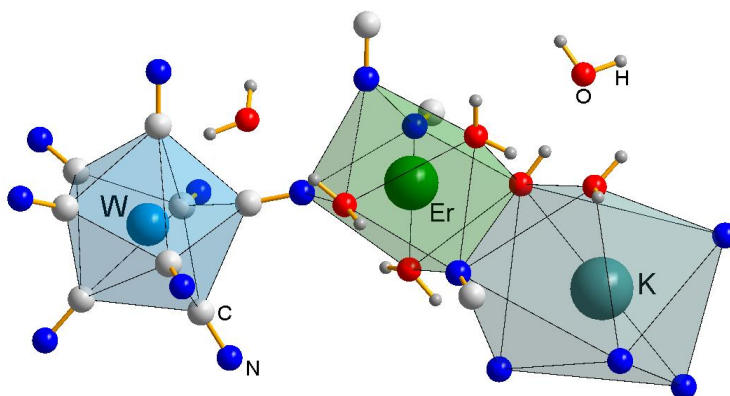


Рис. 3. З'єднання поліедрів W, Er і K у структурі $KEr [W (CN)_8] \cdot 7H_2O$ [9]

Результати аналізу свідчать, що форма координаційного поліедра $[M(CN)_8]^{4+}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) дещо змінюється залежно від природи лантанід йонів і кількості молекул води, але найчастіше ці поліедри мають форму антипризми або додекаедра. Поліедри у вигляді двошапкової тригональної призми в досліджених комплексах не зустрічаються.

Аналіз міжатомних відстаней у поліедрах $[M(CN)_8]^{4+}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) показує, що відстані $Mo-C$ змінюються в межах 2,135 – 2,151 Å, а $W-C$ в межах 2,133 – 2,153 Å. Відстані $C \equiv N$ у молібденових комплексах змінюються в межах 1,138 – 1,171 Å, а у вольфрамових – 1,123 – 1,171 Å. Кути $Mo-C \equiv N$ змінюються від 173,8 до 179,0, а кути $W-C \equiv N$ – від 173,8 до 179,4° і незначно відрізняються від 180°.

Міжатомні відстані координаційних поліедрах лантанід-йонів залежать від їх будови, форми та природи комплексоутворювача та зовнішньосферних катіонів. Так, для молібденових комплексів відстані $Ln-N$ змінюються в межах 2,374 – 2,644 Å, а $Ln-O$ – в межах 2,281 – 2,607 Å, а для вольфрамових - $Ln-N$ змінюються в межах 2,370 – 2,657 Å, а $Ln-O$ – в межах 2,292 – 2,611 Å.

У всіх досліджених комплексах частина ціаногруп є містковими, а друга частина – кінцевими. Це призводить до утворення місткових зв'язків з йонами лантанідів у вигляді ланцюгів $-M-C \equiv N-Ln-$, які з'єднуються між собою за допомогою йонів калію та міцних водневих зв'язків.

Молекули води у досліджених комплексах мають різну природу. Частина молекул води входить до координаційної сфери лантанідних йонів і доволі міцно з ними зв'язана. Це так звана структурно-зв'язана вода. Друга частина молекул води знаходиться між шарами, утворюючи розгалужену систему водневих зв'язків і легко видаляється при нагріванні комплексів без їх руйнування. Це так звана кристалізаційна вода. Нами встановлено, що присутність різної кількості молекул води у комплексах призводить до зміни їх кристалічної структури.

Досліджуючи кристалічні структури $[M(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo(V), W(V)$), автори визначили кристалічну структуру ізоструктурних сполук: $Ln(H_2O)_5[M(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = Pr, Nd, Eu, Tb, Sm, Gd; M = Mo^V, W^V$) [3,12,13], $Ln(H_2O)_4[W(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = Ho, Er, Tm, Lu$) [3], які належать до просторової групи $P4/nmm$ та $Ln(H_2O)_5[W(CN)_8]$ ($Ln^{3+} = La$ [3], Sm [14]), які належать до просторової групи $P4/ncc$ (рис. 4).

Координаційні поліедри $[M(CN)_8]^{3-}$ в усіх комплексах мають будову злегка деформованого додекаедра, в якому 4CN групи є містковими і 4CN групи є кінцевими. Міжатомні зв'язки $W - C$ змінюються від 2,132 до 2,168 Å, а кути $W - C \equiv N$ – від 175,3 до 179,0° і незначно відрізняються від 180°.

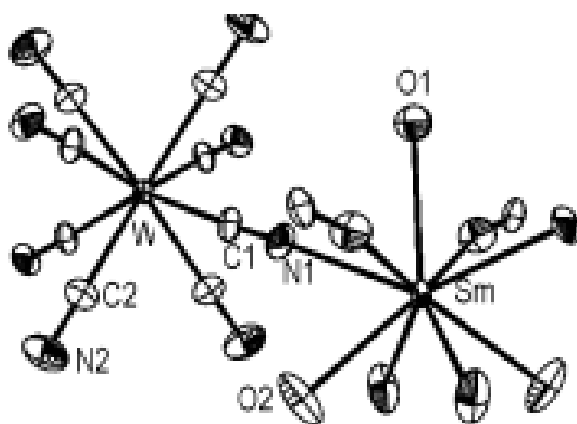


Рис. 4. Координаційне оточення йонів вольфраму та самарію в $Sm(H_2O)_5[W^V(CN)_8]$ [14]

Координаційні поліедри лантанід йонів мають різну будову. Для комплексів $Ln(H_2O)_5[M(CN)_8]$ характерно утворення поліедра $[LnN_4O_5]$ у формі злегка деформованої моношапкової квадратної антипризми або тришапкової тригональної призми. В комплексах $Ln(H_2O)_4[W(CN)_8]$ координаційний поліедр $[LnN_4O_4]$ має форму злегка деформованої квадратної антипризми. Відстані $Ln - N$ змінюються в межах 2,504 – 2,647 Å, а відстані $Ln - O$ – в межах 2,467 – 2,620 Å

Молекули води у цих комплексах є структурно-зв'язаними і входять у координаційні поліедри лантанід-йонів. Молекули кристалізаційної води у цих комплексах відсутні.

Цікавим є той факт, що октаціанідні комплекси $[M(CN)_8]^{3-4-}$ ($M = Mo, W$) з лантаном і самарієм в обох випадках мають відмінні від усіх інших лантанодів структури.

Висновки. Після порівняння кристалічних структур октаціанідних комплексів $[M(CN)_8]^{3-4-}$ ($M = Mo, W$) з лантанід-йонами зроблено такі висновки:

- склад комплексів залежить від ступеня окиснення металу комплексоутворювача. В комплекси $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) для збереження електронейтральності додатково входять йони калію;
- структура комплексів $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) різноманітніша і залежить від природи лантанідних йонів, їх йонних радіусів, ступеня заповненості f – підрівнів;
- залежно від природи лантанідних йонів в ізоструктурних сполуках відбувається закономірна зміна періодів кристалічної комірки і міжатомних відстаней $M - C$ та $C \equiv N$;

- структури комплексів $[M(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo(V), W(V)$) з лантанідами йонами є більше подібні між собою і природа лантанідних іонів менше впливає на їх склад і структуру;
- більшість комплексів в обох рядах є ізоструктурними за винятком комплексів з лантаном і самарієм;
- молекули води в комплексах мають структурно-зв'язану або кристалізаційну природу;
- ціанідні комплекси $[M(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo(V), W(V)$) проявляють магнітні властивості, а $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo(IV), W(IV)$) цих властивостей не мають.

1. Harrison J. Lu, W., Jacobson A. *Synthesis and Structure of the Three-Dimensional Coordination Polymers $[(Me_3Sn)_4M(CN)_8]$ ($M = Mo, W$)*. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2557–2559.

2. Sieklucka B., Szklarzewicz J., T. Kemp., W. Errington. *X-ray evidence of CN bridging in bimetallic complexes based on $[M(CN)_8]^{4-}$ ($M = Mo, W$): the crystal structure of $\{[Mn(bpy)_2]_2(u-NC)_2[Mo(CN)_6]_2(u-CN)_2[Mn(bpy)_2]_2\} \cdot 8H_2O$* . *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5156–5158.

3. Yuan A.-H., Southon P. D., Price D. J., Kepert C. J., Zhou H. W.-Y. Liu. *Syntheses, Crystal Structures, and the Phase Transformation of Octacyanometallate-Based LnIII-WV Bimetallic Assemblies with Two-Dimensional Corrugated Layers*. *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – P. 3610–3614.

4. Тыпило И. В., Середя О. А., Штокли-Эванс Г., Гладышевский Р. Е., Семенишин Д. И. *Кристаллическая структура калий лантан октацианомолибдата (IV) наногидрата*. *Координационная химия*. – 2009. – Т.35.– № 11. – С.1–5.

5. Semenyshyn D. I., Gladyshevskii R. E., Stoeckli-Evans H., Typilo I. V., Sereda O. I. *Investigation of the crystal structures of new cyano-bridged compounds with $KLaMo(CN)_8 \cdot 9H_2O$ structure type*. *Chem. Met. Alloys*. – 2014. – №7. – С.112–118.

6. Typilo I. V., Sereda O. I., Semenyshyn D. I., Stoeckli-Evans H. and Gladyshevskii R. E. *Crystal Structure of Potassium Samarium Octacyanomolybdate (VI) Decahydrate*. *Polish J. Chem.* – 2009. – V.83. – P.339 – 344.

7. Stoeckli-Evans H., Typilo I. V., Semenyshyn D. I., Sereda O. I., Gladyshevskii R. E. *Crystal Structure of Terbium Potassium Octacyanotungstate (VI) Heptahydrate* // *Polish J. Chem.* 2007. V.81. P.2031 – 2038.

8. Середя О. А., Штокли-Эванс Г., Тыпило И. В., Семенишин Д. И., Гладышевский Р. Е. *Кристаллическая структура гептагидрата октациановольфрамата (IV) калий диспрозия*. *Координационная химия*. – 2009. – Т.35.– № 1. – С.17– 20.

9. Середя О. И., Тыпило И. В. Штокли-Эванс Г., Семенишин Д. И., Гладышевский Р. Е. *Кристаллическая структура трех соединений со структурой типа $KTbW(CN)_8 \cdot 7H_2O$* // *Коорд. химия*. – 2011. – Т. 37, №3. – С. 223–227.

10. Семенишин Д.И., Тыпило И. В., Демченко П. *Нові октаціаномолибдати (IV) та октаціановольфрамати (IV) деяких рідкісноземельних елементів* // *Вісник Волинського НУ*. – 2009. – Т. 74, № 8. – С. 8–13.

11. Середя О.И., Штокли-Эванс Г., Тыпило И. В., Гладышевский Р. Е., Семенишин Д. И. *Кристаллическая структура калий итербий октацианомолибдату (IV) гептагидрату*. *Укр. хім. журн.* – 2008. – Т.74. № 8. – С.78 – 81.

12. Chelebaeva E., Larionova J., Guari Y., Sá Ferreira R. A., Carlos L. D., Paz Almeida F. A., Trifonov A., Guèrin Ch. *A luminescent and magnetic cyano-bridged Tb^{3+} - Mo^{5+} coordination polymer: toward multifunctional materials*. *Inorg. Chem.* – 2008. – V.47, №3. – P. 775–777.

13. Chelebaeva E., Larionova J., Guari Y., Sá Ferreira R. A., Carlos L. D., Paz Almeida F. A., Trifonov A., Guèrin Ch. *Luminescent and magnetic cyano bridged coordination polymers containsng 4d-4f ions: toward multifunctional materials* *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48, №13. – P. 5913–5995.

14. Hozumi T., Ohkoshi S., Arimoto Y., Seino H., Mizobe Y., Hasimoto K. *Cooling-rate dependent ferromagnetism in two-dimensional cyano-bridged $Sm(III)$ - $W(V)$ complex*. *J. Phys. Chem.* – 2003. V. 107, №42. – P. 11571–11574.