

О.А. Серета, Г. Штоклі-Еванс, І.В. Типіло, Р.Є. Гладішевський, Д.І. Семенишин

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

КАЛІЙ ІТЕРБІЙ ОКТАЦІАНОМОЛІБДАТУ (IV) ГЕПТАГІДРАТУ

Проведено дослідження кристалічної структури $\text{KYbMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ рентгенівським методом монокристалу. Сполука кристалізується у триклінній сингонії, просторова група $P-1$, $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ для 3591 незалежних відбить. Координаційним многогранником атомів молібдену є деформована тригональна призма з двома додатковими атомами $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, а атомів ітербію — тетрагональна антипризма $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Частина ціаногруп є містковими і координуються з атомами молібдену та ітербію через атоми вуглецю і нітрогену відповідно, утворюючи через атоми калію полімерну 3D-структуру. Формулу координаційного полімеру можна записати у вигляді $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Кристалічні структури октаціаномолібдатів (IV) вивчені для сполук $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2], $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [2]. В залежності від природи катіону зовнішньої сфери і кількості молекул кристалізаційної води координаційний поліедр $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ має різну будову: площинний додекаедр у калієвій солі, в рубідієвій — аксіальний додекаедр, в амонійній — осьовий додекаедр та антипризма.

Кристалічні структури октаціаномолібдатів (IV) рідкісноземельних елементів на даний час не вивчалися. Тому метою дослідження є вивчення кристалічної структури калій ітербій октаціаномолібдату (IV) гептагідрату.

Синтез октаціаномолібдатів (IV) рідкісноземельних елементів описано в роботі [3]. Ми повторили синтез комплексу за цією методикою, але змінили умови одержання $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, яку одержували, пропускаючи розчин $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ через катіоніт КУ-2 в H^+ -формі. Розчин кислоти обробляли карбонатом ітербію до припинення виділення CO_2 . Одержаний розчин ставили на повільну кристалізацію при кімнатній температурі в темному місці. Через кілька місяців одержали монокристали, придатні для рентгеноструктурного дослідження.

Масив дифрактометричних даних одержали на дифрактометрі STOE IPDS [4] при температурі 173 К з використанням MoK_α -випромінювання (графітовий монохроматор, ϕ -сканування, $0-200^\circ$, крок $\Delta\phi=1.0$, експозиція 3 хв, 2θ в межах $3.27-52.1^\circ$, $d_{\min}-d_{\max}=12.45-0.81$ Å. Структура розв'язана прямими методами з використанням програм SHELX-97 [5, 6]. Атоми гідрогену локалізовані за допомогою різницевого синтезу Фуруе і уточнені в анізотропному наближенні з використанням повноматричного методу найменших

квадратів по F^2 . Емпірична корекція на абсорбцію проведена з використанням DELREFABS в PLATON [7], фактори трансмісії: $T_{\min}/T_{\max}=0.179/0.423$. Кристалографічні дані для структури $\text{KYbMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ зареєстровані в Кембріджському центрі кристалографічних даних CCDC № 670611.

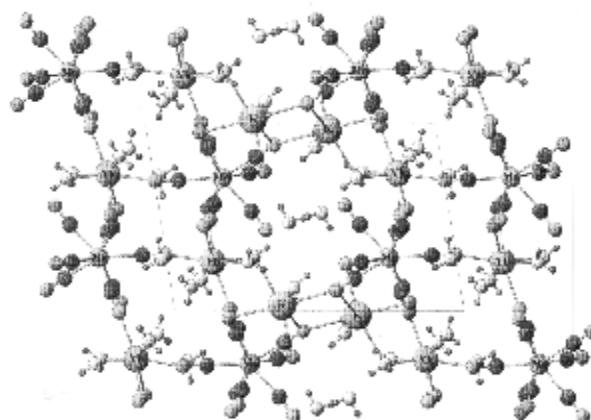


Рис. 1. Проекція структури $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ вздовж напрямку [100].

Проекція структури комплексу (рис. 1) зображена в PLATON [7]. Кристалографічні характеристики $\text{KYbMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і деякі експериментальні параметри подано в табл. 1. Координати атомів і еквівалентні ізотропні температурні параметри структури наведені в табл. 2, вибрані довжини зв'язків і кути — в табл. 3, положення і ізотропні параметри H-атомів — в табл. 4.

З результатів рентгеноструктурного дослідження можна зробити висновок, що кристалічна структура $\text{KYbMo}(\text{CN})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ складається з двох структурних блоків $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ та $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Координаційні многогранники атомів молібдену,

Т а б л и ц я 1

Кристалграфічні дані для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Параметри	Характеристики	Параметри	Характеристики
Колір кристала	Жовтий	Випромінювання	MoK_α
Розмір кристала	0.30×0.23×0.15 мм	Довжина хвилі	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{YbKN}_8\text{O}_7\text{Mo}$	Кут	$2.29 < \theta < 26.16^\circ$
Молярна маса	$M_r = 642.35$	Кількість виміряних відбить	7018
Кристалічна сингонія	Триклінна	Кількість незалежних відбить	3591
Просторова група	$P-1$	Кількість відбить з $I > 2\sigma(I)$	3093
Параметри комірки	$a = 7.5732(10)$, $b = 9.2250(13)$, $c = 14.421(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.674(16)$, $\beta = 87.567(17)$, $\gamma = 77.513(16)^\circ$	Фактор усереднення	$R_{\text{int}} = 0.0309$
Об'єм комірки	$970.6(2) \text{ \AA}^3$	Кількість уточнених параметрів	259
Кількість формульних одиниць	$Z = 2$	Фактори збіжності	$R = 0.0342$, $wR = 0.0833$, $S = 1.139$; $R = 0.0262$, $wR = 0.0665$ для $I > 2\sigma(I)$
Густина (розрахована)	$D_x = 2.198 \text{ г/см}^3$	Різниця електронна густина	$\rho_{\text{min}} = -1.077$, $\rho_{\text{min}} = -1.077$, $\rho_{\text{max}} = 0.950 e \text{ \AA}^3$
Лінійний коефіцієнт абсорбції	$\mu = 5.694 \text{ мм}^{-1}$	Температура	$T = 173(2) \text{ К}$

Т а б л и ц я 2

Координати атомів (\AA) і еквівалентні ізотропні параметри теплового коливання атомів (\AA^2) для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	0.28202(7)	0.28520(5)	0.23292(3)	0.0093(1)	N(8)	0.4054(8)	0.0092(6)	-0.1918(4)	0.0183(11)
Yb(1)	0.33605(3)	0.26383(3)	-0.15723(2)	0.0112(1)	C(1)	0.2826(8)	0.2985(6)	0.0830(4)	0.0144(17)
O(1)	0.5923(7)	0.1299(5)	-0.0721(3)	0.022(16)	C(2)	0.1296(9)	0.1263(6)	0.2016(4)	0.0166(19)
O(2)	0.5436(7)	0.2608(5)	-0.2779(3)	0.0233(16)	C(3)	0.1874(9)	0.1738(7)	0.3617(4)	0.0192(19)
O(3)	0.1831(6)	0.2885(5)	-0.3015(3)	0.0187(12)	C(4)	0.2149(9)	0.4648(7)	0.3159(5)	0.0184(17)
O(4)	0.0896(7)	0.1679(5)	-0.1058(4)	0.0262(16)	C(5)	0.5004(9)	0.2607(7)	0.3308(4)	0.0176(17)
N(1)	0.2879(8)	0.3014(6)	0.0018(4)	0.0189(17)	C(6)	-0.0259(9)	0.5741(6)	-0.1917(4)	0.0151(17)
N(2)	0.0467(9)	0.0434(6)	0.1836(4)	0.0258(19)	C(7)	0.5709(8)	0.5496(7)	-0.1710(4)	0.0134(17)
N(3)	0.1417(9)	0.1107(7)	0.4316(4)	0.0296(19)	C(8)	0.5117(8)	-0.0961(6)	-0.2085(4)	0.0118(17)
N(4)	0.1830(8)	0.5650(6)	0.3566(4)	0.0203(17)	O(5)	0.4950(7)	0.1220(6)	-0.4236(3)	0.0253(14)
N(5)	0.6105(8)	0.2513(6)	0.3941(4)	0.0246(17)	O(6)	0.2945(10)	0.4740(6)	0.5590(4)	0.046(2)
N(6)	0.1081(8)	0.4890(6)	-0.1706(4)	0.0183(11)	O(7)	0.8070(7)	0.2749(6)	0.0199(4)	0.0356(17)
N(7)	0.4943(8)	0.4558(6)	-0.1453(4)	0.0190(17)	K(1)	0.1488(2)	0.02742(15)	-0.37263(10)	0.0223(4)

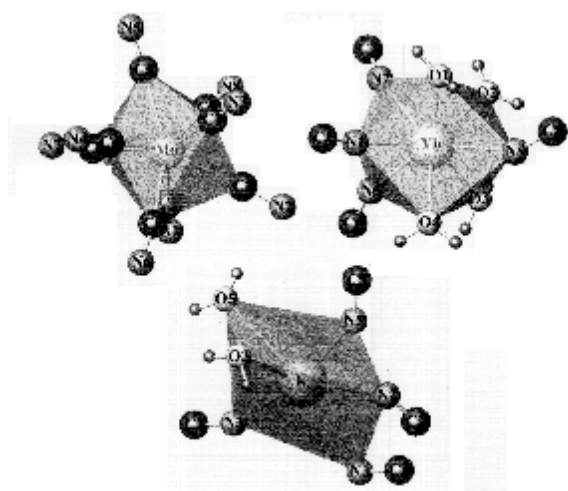
ітербію та калію в структурі комплексу зображено на рис. 2. Атоми молібдену в структурі займають одну правильну систему точок і оточені кожен вісьмома ціаногрупами у вигляді деформованої тригональної призми з двома додатковими атомами. Як видно з табл. 3, відстані Mo–C знаходяться в межах 2.135(6)—2.171(7) \AA , довжи-

ни зв'язків $\text{C}\equiv\text{N}$ змінюються від 1.138(9) до 1.171(8) \AA . У многограннику $[\text{Mo(CN)}_8]$ сегменти Mo–C $\equiv\text{N}$ є майже лінійними, а величини кутів MoCN змінюються від 173.8(5) до 178.8(5) і дещо відрізняються від 180° . Атоми ітербію одночасно оточені чотирма ціаногрупами (положення N(1), N(8), N(6), N(7)) і чотирма молекулами води

Т а б л и ц я 3

Вибрані міжатомні відстані і кути в структурі $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атоми	δ (Å)	Атоми	δ (Å)	Атоми	ω (°)	Атоми	ω (°)
Mo(1)–C(1)	2.145(6)	Yb(1)–N(7)	2.374(6)	C(1)–Mo(1)–C(2)	72.8(2)	C(3)–Mo(1)–C(6)	95.8(2)
Mo(1)–C(2)	2.162(6)	K(1)–O(3)	2.831(5)	C(1)–Mo(1)–C(3)	143.5(2)	C(3)–Mo(1)–C(8)	94.9(2)
Mo(1)–C(3)	2.146(6)	K(1)–O(5)	2.965(6)	C(1)–Mo(1)–C(4)	128.9(2)	C(3)–Mo(1)–C(7)	145.6(2)
Mo(1)–C(4)	2.159(7)	K(1)–N(3)	2.803(6)	C(1)–Mo(1)–C(5)	131.3(2)	C(4)–Mo(1)–C(5)	71.6(3)
Mo(1)–C(5)	2.171(7)	K(1)–N(2)	3.090(6)	C(1)–Mo(1)–C(6)	76.2(2)	C(4)–Mo(1)–C(6)	69.8(2)
Mo(1)–C(6)	2.156(5)	K(1)–N(3)	2.985(7)	C(1)–Mo(1)–C(8)	76.7(2)	C(4)–Mo(1)–C(8)	143.2(2)
Mo(1)–C(7)	2.138(6)	K(1)–N(8)	2.837(6)	C(1)–Mo(1)–C(7)	70.9(2)	C(4)–Mo(1)–C(7)	74.2(2)
Mo(1)–C(8)	2.140(6)	N(5)–C(5)	1.138(9)	C(2)–Mo(1)–C(3)	70.7(2)	C(5)–Mo(1)–C(6)	141.4(2)
Yb(1)–O(1)	2.340(5)	N(1)–C(1)	1.166(8)	C(2)–Mo(1)–C(4)	131.4(2)	C(5)–Mo(1)–C(8)	71.6(2)
Yb(1)–O(2)	2.294(5)	N(2)–C(2)	1.154(9)	C(2)–Mo(1)–C(6)	77.4(2)	C(5)–Mo(1)–C(7)	76.1(2)
Yb(1)–O(3)	2.379(4)	N(3)–C(3)	1.159(8)	C(2)–Mo(1)–C(8)	76.9(2)	C(6)–Mo(1)–C(8)	147.0(2)
Yb(1)–O(4)	2.281(5)	N(4)–C(4)	1.151(9)	C(2)–Mo(1)–C(7)	143.7(2)	C(6)–Mo(1)–C(7)	93.4(2)
Yb(1)–N(1)	2.376(6)	N(8)–C(8)	1.171(8)	C(3)–Mo(1)–C(4)	78.0(2)	C(7)–Mo(1)–C(8)	95.3(2)
Yb(1)–N(5)	2.422(6)	N(6)–C(6)	1.159(9)	C(3)–Mo(1)–C(5)	76.1(2)	C(2)–Mo(1)–C(5)	131.4(2)
Yb(1)–N(6)	2.383(6)	N(7)–C(7)	1.148(9)				

Рис. 2. Координаційні многогранники в структурі $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

(O(1), O(2), O(3), O(4)). Відстані Yb–N змінюються від 2.374(6) до 2.422(6), а Yb–O — від 2.281(5) до 2.379(4). Координаційний многогранник атомів ітербію $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ можна описати як тетрагональну антипризму, квадратні грані якої утворені двома атомами нітрогену і двома атомами оксигену. Однак цікавим є факт, що на одній грані атоми одного типу знаходяться на її протилежних сторонах (транс-положення), а на другій — по одну сторону (цис-положення) (рис. 2).

Таким чином, кожний аніон $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

чотирма ціанолігандами зв'язаний містковим зв'язком з катіонами ітербію, а чотири ціаноліганди є кінцевими. Структура комплексу складається з подвійних шарів ланцюгів — $-\text{Yb}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Mo}-\text{C}\equiv\text{N}-$, які поширюються в двох напрямках. Незв'язані молекули води (положення O(6), O(7)) і катіони калію розміщені між шарами. Атоми калію оточені

Т а б л и ц я 4

Координати атомів водню та їх ізотропні параметри теплового коливання (Å^2) для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(1A)	0.654(9)	0.169(6)	–0.039(4)	0.026
H(1B)	0.575(10)	0.043(4)	–0.050(4)	0.026
H(2A)	0.534(10)	0.219(7)	–0.327(3)	0.028
H(2B)	0.623(8)	0.317(7)	–0.287(5)	0.028
H(3A)	0.069(3)	0.312(8)	–0.291(5)	0.022
H(3B)	0.221(8)	0.338(7)	–0.351(3)	0.022
H(4A)	0.00010	0.22080	–0.07480	0.0320
H(4B)	0.04990	0.09990	–0.12890	0.0320
H(5A)	0.589(12)	0.048(8)	–0.422(5)	0.0300
H(5B)	0.495(11)	0.187(8)	–0.475(6)	0.0300
H(6A)	0.305(13)	0.555(6)	0.580(6)	0.0550
H(6B)	0.232(12)	0.495(8)	0.508(4)	0.0550
H(7A)	0.82540	0.23200	0.07740	0.0420
H(7B)	0.77390	0.38080	0.01910	0.0760

Т а б л и ц я 5

Водневі зв'язки для $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1A...O7	0.85(6)	1.97(6)	2.809(7)	172(5)
O2-H2A...O5	0.87(5)	1.84(6)	2.708(7)	174(8)
O2-H2B...N4	0.87(6)	2.14(6)	2.9676(8)	160(7)
O3-H3A...N4	0.86(4)	2.17(5)	2.892(8)	142(6)
O3-H3B...O6	0.86(5)	1.81(5)	2.656(7)	168(5)
O4-H4A...O7	0.89	2.00	2.860(8)	162
O4-H4B...N2	0.87	1.93	2.793(8)	177
O5-H5A...N3	0.87(8)	2.25(8)	3.113(9)	169(7)
O5-H5B...N8	0.88(8)	2.22(8)	3.009(7)	150(7)
O6-H6A...N8	0.87(7)	2.17(7)	3.021(8)	167(8)
O6-H6A...N4	0.86(7)	2.20(6)	3.008(8)	156(8)
O7-H7A...N2	0.86	2.50	3.238(8)	143
O7-H7B...N1	0.95	2.83	3.785(9)	173

ні чотирма атомами азоту з $\text{C}\equiv\text{N}$ -груп (N(2), два N(3), N(5)) і двома атомами кисню молекул води (O(3), O(5)), які утворюють координаційний поліедр у вигляді деформованої тригональної призми $[\text{KN}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Це приводить до утворення тривимірної структури і формулу координаційного полімера можна записати як $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

Водневий зв'язок існує між координованими і некоординованими молекулами води та кінцевими групами $\text{C}\equiv\text{N}$ молибденоціанідного аніону (табл. 5). Атоми кисню некоординованих молекул води утворюють водневі зв'язки з атомами водню координованих молекул води та ціаногрупами.

Як показало проведене дослідження, склад синтезованої нами сполуки, встановлений за результатами рентгеноструктурного аналізу, не відповідає складу $\text{Yb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, поданому в роботі [3]. Це, очевидно, пов'язано зі зміною методики синтезу і одержанням октаціаномолибденової (IV) кислоти, забрудненої йонами калію, в результаті чого одержується сіль змішаного складу.

Якщо порівняти кристалографічні дані для $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ з даними для калійного, рубідієвого та амонійного комплексів, то бачимо, що вони значно відрізняються за своїми кристалічними структурами і мають різні форми координаційних поліедрів для окта-

ціанідного аніону. Будова дослідженого комплексу є більш подібною до структури сполуки $\text{H}_3\text{OSe}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8], вони належать до однієї просторової групи, але мають різні періоди комірки і форми координаційних многогранників атомів.

РЕЗЮМЕ. Рентгеновским методом монокристалла определена кристаллическая структура $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Она принадлежит к триклинной сингонии, пространственная группа $P-1$, $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ для 3591 независимых отражений. Координационным многогранником атомов молибдена является двушпачочная тригональная призма $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, а атомов иттербия — тетрагональная антипризма $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$. Часть цианогрупп являются мостиковыми и координируются с атомами молибдена и иттербия соответственно C и N атомами, образуя через атомы K 3D-структуры. Формула координационного полимера может быть записана в виде $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. The crystal structure of $\text{KYbMo(CN)}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ has been solved from X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the triclinic system, space group $P-1$, lattice parameters $a=7.5732(10)$, $b=9.2250(13)$, $c=14.421(2)$ Å, $\alpha=80.674(16)$, $\beta=87.567(17)$, $\gamma=77.513(16)^\circ$, $V=970.6(2)$ Å³, $Z=2$, $D_x=2.198$ г·см⁻³; $R=0.0342$, $wR=0.0833$ for 3591, independent reflections. The coordination polyhedra of the molybdenum atoms are $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ bicapped trigonal prisms and of the ytterbium atoms $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ square antiprisms. Part of the cyanogroups act as bridging units, connecting $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ and $[\text{YbN}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ structural units into "slab-like" structure. These slabs are connected via potassium ion to form 3-dimensional structure. The formula of the coordination polymer can be written as $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})][\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$.

1. Hoard J.L., Nordsieck H.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -**61**, № 10. -P. 2853—2857.
2. Семеншин Д.И., Гловяк Т., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1985. -**11**, вып.1. -С. 122—128.
3. Зубрицкая Д.И., Сергеева А.Н., Писак Ю.В. // Там же. -1980. -**6**, вып. 3. -С. 405—408.
4. Stoe IPDS Software. Stoe & Cie GmbH. -Darmstadt, Germany, 2000.
5. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. -1990. -**A46**. -P. 467—473.
6. Sheldrick G.M. SHELXS-97. -Univ. Gottingen, Gottingen, Germany, 1999.
7. Spek A.L. // J. Appl. Cryst. -2003. -**36**. -P. 7—13.
8. Сарамга І.В., Давидов В.М., Семеншин Д.І., Довгей В.В. // Укр. хім. журн. -2001. -**67**, № 5. -С. 14—18.