

УДК 548.784'35'267:541.49

І.В. Типіло, Р.Є. Гладішевський, Д.І. Семенишин

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ОКТАЦІАНОВОЛЬФРАМАТУ (IV) РУБІДІЮ ДИГІДРАТУ**

Методом монокристалу встановлено кристалічну структуру  $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сполука кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група  $Pnma$ ,  $a = 17.097(13)$ ,  $b = 11.941(5)$ ,  $c = 8.905(2)$  Å,  $V = 1818.1(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.813$  г·см<sup>-3</sup>;  $R = 0.0832$ ,  $wR = 0.1386$  для 2492 незалежних відбить. Координаційним многогранником атомів вольфраму є деформований додекаедр  $[\text{W}(\text{CN})_8]$ . Атоми рубідію мають три різних многогранники:  $[\text{Rb}1(\text{NC})_7(\text{OH}_2)]$  — деформована тетрагональна антипризма,  $[\text{Rb}2(\text{NC})_7]$  — деформована пентагональна біпіраміда та  $[\text{Rb}3(\text{NC})_5(\text{OH}_2)_2]$  — одношапкова тригональна призма. Всі ціаногрупи в комплексі є кінцевими.

**ВСТУП.** Серед октаціанідних (IV) комплексів катіонів лужних металів кристалічні структури вивчені лише для кількох сполук. Перші відомості про дослідження кристалічної структури  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  описані в роботі [1], а їх уточнення — в роботі [2]. Координаційний многогранник аніону  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  у цій сполуці має форму додекаедра. В роботі [3] описано кристалічні структури сполук  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , які належать до різних сингоній. У комплексі  $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  атоми молибдену займають два окремі положення і мають різні коор-

динаційні многогранники:  $[\text{Mo}1(\text{CN})_8]^{4-}$  — додекаедр і  $[\text{Mo}2(\text{CN})_8]^{4-}$  — тетрагональна антипризма. В структурі сполуки  $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  координаційним многогранником атомів молибдену є лише додекаедр. Вперше автори [3] вказують на значний вплив кількості молекул кристалізаційної води на кристалічну структуру октаціаномолібдатів (IV) лужних металів.

Кристалічну структуру октаціановольфраматів (IV) вивчено для сполук  $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [4],  $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [5], які мають тетрагонально-антипризматичну конфігурацію атомів вольфраму

Т а б л и ц я 1

**Експериментальні умови та результати дослідження структури  $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** 

Параметри та їх значення		Параметри та їх значення	
Колір кристала	Жовтий	Кут, град	$2.38 < \theta < 28.96$
Розмір кристала, мм	0.30x0.20x0.15	Кількість вимірних відбить	5647
Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_2\text{Rb}_4\text{W}$	Кількість незалежних відбить	2492
Молярна маса $M_r$	769.92	Кількість відбить з $I > 2\sigma(I)$	1705
Кристалічна сингонія	Ромбічна	Фактор усереднення $R_{int}$	0.1487
Просторова група	$Pnma$	Кількість уточнених параметрів	128
Параметри комірки, Å	$a = 17.097(13)$ , $b = 11.941(5)$ , $c = 8.905(2)$	Фактори збіжності $w = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (0.0578P)^2]$ , $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$R = 0.0832$ , $wR = 0.1386$ , $S = 0.976$ ; $R = 0.0535$ , $wR = 0.1271$
Об'єм комірки $V$ , Å <sup>3</sup>	1818.1(15)		$(I > 2\sigma(I))$
Кількість формульних одиниць $Z$	4	Різниця електронна густина: $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ , $e \cdot \text{Å}^{-3}$	-3.798/2.997
Густина (розрахована) $D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.813	Коефіцієнт екстинкції	0.0073(4)
Лінійний коефіцієнт абсорбції $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	17.011		
Випромінювання	$\text{MoK}\alpha$		
Довжина хвилі $\lambda$ , Å	0.71073		

© І.В. Типіло, Р.Є. Гладішевський, Д.І. Семенишин, 2010

та  $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  [6], в якій координаційний поліедр атомів вольфраму має форму додекаедра і яка ізоструктурна з  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ . В роботі [7] описано синтез та кристалічну структуру сполуки  $Na_3H_3O[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ , в якій аніон  $[W(CN)_8]^{4-}$  має форму додекаедра.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.**  
З метою вивчення впливу природи зовнішньосферного катіона на структуру октаціановольфраматів (IV) лужних металів нами синтезовано нову сполуку  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ .

Октаціановольфраматну (IV) кислоту, необхідну для синтезу  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ , одержували пропусканням розчину  $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  через катіоніт КУ-2 в  $H^+$ -формі. Розчин кислоти обробляли карбонатом рубідію до припинення виділення  $CO_2$ . Одержаний розчин ставили на повільну кристалізацію при кімнатній температурі в темному місці. Через кілька тижнів одержали монокристали, придатні для рентгеноструктурного дослідження.

Масив дифрактометричних даних одержали на дифрактометрі CAD-4Т при температурі 293 К з використанням  $MoK_{\alpha}$ -проміння (графітовий монохроматор,  $\omega$ - $2\theta$ -сканування). Структура розв'язана прямими методами з використанням програм SHELX-97 [8, 9]. Атоми гідрогену локалізовані за допомогою різницевого синтезу Фурає і уточнені в ізотропному наближенні з використанням повноматричного методу найменших квадратів по  $F^2$ .

Кристаліграфічні характеристики комплексу та деякі експериментальні параметри подано в табл. 1. Координати атомів і еквівалентні (ізотропні) температурні параметри структури наведено в табл. 2. Вибрані довжини зв'язків і деякі кути подані в табл. 3. Проекція структури  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  зображена на рис. 1 в програмі ATOMS [10].

З проведених досліджень можна зробити висновки, що структура  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  складається із окремих аніонів  $[W(CN)_8]^{4-}$ , між якими розміщуються катіони рубідію та молекули води. Атоми вольфраму у структурі займають одну правильну систему точок і оточені вісьмома ціаногрупами у формі додекаедра. Відстані W–C є в межах 2.151(10)—2.194(10) Å, довжини зв'язків

Т а б л и ц я 2

Координати та еквівалентні (ізотропні) параметри зміщення атомів у структурі  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$

Атом	Позиція	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}, \text{Å}^2$
Rb1	8d	0.35261(6)	0.54489(9)	0.19535(14)	0.0263(3)
Rb2	4c	0.36684(9)	1/4	0.53117(18)	0.0231(4)
Rb3	4c	0.46204(9)	1/4	0.01505(17)	0.0243(4)
W	4c	0.14012(3)	1/4	0.09999(6)	0.00587(19)
C1	8d	0.0417(6)	0.1434(8)	0.1676(12)	0.017(2)
C2	8d	0.1741(5)	0.0777(8)	0.0729(11)	0.014(2)
C3	4c	0.1446(8)	1/4	0.3436(17)	0.016(3)
C4	4c	0.2589(9)	1/4	0.1827(17)	0.023(4)
C5	4c	0.5676(8)	1/4	0.5976(14)	0.015(3)
C6	4c	0.7169(8)	1/4	0.5930(16)	0.017(3)
N1	8d	0.4921(5)	0.0899(9)	0.2939(12)	0.033(3)
N2	8d	0.1920(6)	0.5125(7)	0.0546(13)	0.032(2)
N3	4c	0.1437(9)	1/4	0.4726(17)	0.031(4)
N4	4c	0.3248(8)	1/4	0.2114(19)	0.052(6)
N5	4c	0.0287(9)	1/4	0.7982(16)	0.035(4)
N6	4c	0.2586(8)	1/4	0.8061(13)	0.023(3)
O	8d	0.1148(7)	0.5556(9)	0.3967(11)	0.047(3)
H1	8d	0.162(4)	0.569(12)	0.364(17)	0.070
H2	8d	0.097(7)	0.493(8)	0.360(18)	0.070

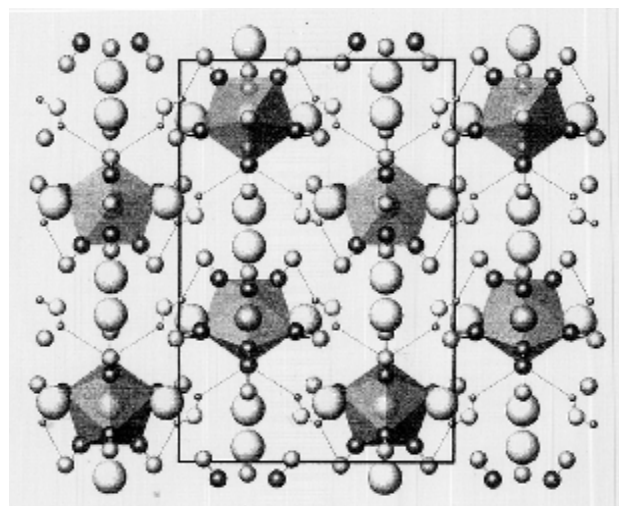


Рис. 1. Проекція структури  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  вздовж [001].

$C \equiv N$  — 1.116(13)—1.148(18) Å. Величини кутів W–C–N змінюються від 172.8(16) до 179.6(13)°.

Т а б л и ц я 3

Вибрані міжатомні відстані та кути в структурі  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 

Атоми	$\delta$ , Å	Атоми	$\delta$ , Å	Атоми	$\omega$ , град
Rb1-O	2.971(11)	W-2C2	2.151(10)	C1-W-C1	70.9(5)
Rb1-N1	3.008(9)	W-C5	2.152(13)	C1-W-C2	71.5(4)
Rb1-N2	3.043(10)	W-C4	2.160(16)	C1-W-C2	142.4(4)
Rb1-N3	3.152(10)	W-C6	2.162(15)	C1-W-C3	75.7(4)
Rb1-N6	3.254(9)	W-C3	2.170(15)	C1-W-C4	128.9(4)
Rb1-N5	3.310(11)	W-2C1	2.194(10)	C1-W-C5	77.4(4)
Rb1-N2	3.360(12)	C1-N1	1.116(13)	C1-W-C6	133.1(3)
Rb1-N4	3.556(3)	C2-N2	1.132(13)	C2-W-C2	146.0(5)
Rb2-N4	2.937(17)	C3-N3	1.15(2)	C2-W-C3	95.9(3)
Rb2-2N2	3.016(9)	C4-N4	1.16(2)	C2-W-C4	77.6(3)
Rb2-N6	3.069(13)	C5-N5	1.142(18)	C2-W-C5	93.6(3)
Rb2-N5	3.157(16)	C6-N6	1.148(18)	C2-W-C6	75.4(3)
Rb2-2N1	3.565(11)			C3-W-C4	68.1(5)
Rb3-2O	2.868(10)			C3-W-C5	146.8(5)
Rb3-N4	2.927(15)			C3-W-C6	140.6(5)
Rb3-N5	3.013(14)			C4-W-C5	145.1(5)
Rb3-N3	3.107(15)			C4-W-C6	72.6(5)
Rb3-2N1	3.176(11)			C5-W-C6	72.5(5)

Чотири атоми рубідію займають три окремі положення та мають три різні форми координаційних поліедрів:  $[Rb1(NC)_7(OH_2)]$  — деформовану тетрагональну антипризму,  $[Rb2(NC)_7]$  — деформовану пентагональну біпіраміду і  $[Rb3(NC)_5(OH_2)_2]$  — одношаркову тригональну призму. Координаційні многогранники атомів вольфраму та рубідію у структурі комплексу зображено на рис. 2.

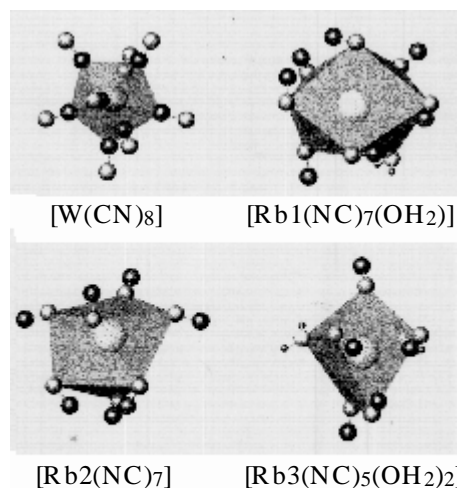
Цікавим є той факт, що дві молекули води в комірниці знаходяться біля йонів  $Rb3$ , що приводить до значної відмінності координаційних многогранників йонів рубідію.

Між молекулами води і ціаногрупами існує

Т а б л и ц я 4

Водневі зв'язки в структурі  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D-H...A, град.	Симетрія
O-H1...N6	0.877	2.599	3.275	134.62	$-x+1/2, -y+1, z-1/2$
O-H2...N1	0.869	2.460	3.208	144.57	$x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$

Рис. 2. Координаційні многогранники в структурі  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ .

водневий зв'язок (табл. 4), причому два йона гідрогену однієї молекули утворюють водневий зв'язок з різними атомами нітрогену. Система водневих зв'язків об'єднує структуру комплексу у гофровані шари, перпендикулярні до кристалографічного напрямку  $[100]$ .

**ВИСНОВКИ.** Проведене нами дослідження дозволило встановити, що комплекс  $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  є ізоструктурним з  $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$  і  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ , але відрізняється за будовою від комплексів  $(NH_4)_4[Mo(CN)_8] \cdot 0.5H_2O$  та  $Rb_4[Mo(CN)_8] \cdot 3H_2O$ . Розміри катіонів ( $r(K^+) = 1.33$ ,  $r(NH_4^+) = 1.43$ ,  $r(Rb^+) = 1.49$  Å) є досить близькими, і тому сполуки вольфраму і молібдену одного складу є ізоструктурними, однак зміна кількості молекул води у комплексах приводить до значної різниці в їхніх структурах. Можна очікувати, що при синтезі октаціановольфраматів (IV) амонію і рубідію, аналогічних до октаціаномолібдатів (IV), їхні кристалічні структури будуть однаковими.

РЕЗЮМЕ. Методом монокристалла определена кристаллическая структура  $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Она принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа  $Pnma$ ,  $a = 17.0967(6)$ ,  $b = 11.941(4)$ ,  $c = 8.905(6)$  Å,  $V = 1818.1(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.813$  г·см<sup>-3</sup>;  $R = 0.0832$ ,  $wR = 0.1386$  для 2492 независимых отражений. Координационным многогранником атомов вольфрама является  $[\text{W}(\text{CN})_8]$  в виде додекаэдра. Атомы рубидия имеют три разных многогранника —  $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$  (деформированная тетрагональная антипризма),  $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$  (деформированная пентагональная бипирамида) и  $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH})_2]$  (одношапочная тригональная призма). Все цианогруппы в комплексе концевые.

SUMMARY. The crystal structure of  $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  has been solved from X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the rhombic system, space group  $Pnma$ , lattice parameters  $a = 17.0967(6)$ ,  $b = 11.941(4)$ ,  $c = 8.905(6)$  Å,  $V = 1818.1(15)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.813$  г·см<sup>-3</sup>;  $R = 0.0832$ ,  $wR = 0.1386$  for 2492, independent reflections. The coordination polyhedra of the tungsten atoms are dodecahedra  $[\text{W}(\text{CN})_8]$ . The rubidium atoms has three different polyhedra:  $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$  — deformation tetragonal antiprisms,  $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$  — deformati-

on pentagonal bipyramids and  $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH})_2]$  — monocapped trigonal prisms. The all cyanogroups in complex is terminal.

1. Hoard J.L., Nordsieck H.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -**61**, № 10. -P. 2853—2857.
2. Hoard J.L., Hamor T.A., Glick M.D. // Ibid. -1968. -**90**, № 12. -P. 3177—3184.
3. Семеншин Д.И., Гловяк Т., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1985. -**11**, вып. 1. -С. 122—128.
4. Basson S.S., Bok L.D.C., Leipoldt J.G. // Acta Crystallogr. -1970. -**B26**, № 9. -P. 1209—1216.
5. Bok L.D.C., Leipoldt J.G., Basson S.S. // Ibid. -1970. -**B26**, № 6. -P. 684—692.
6. Сарамга І.В., Довгей В.В., Яровець В.Я., Черняк Б.І. // Укр. хім. журн. -1998. -**64**, № 1. -С. 34—40.
7. Сарамга І.В., Довгей В.В. // Там же. -1998. -**64**, № 12. -С. 87—92.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. -1990. -**A46**. -P. 467—473.
9. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Universitat Gottingen, Germany, 1999.
10. Dowty E. Atoms. A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Kingsport (TN), USA, 1999.

Національний університет “Львівська політехніка”  
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 28.12.2009

УДК 546.47 + 547.792 + 535.372

А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин

## СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Описаны синтез и результаты исследования люминесцентных и термических свойств координационных соединений цинка с продуктами конденсации 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов с салициловым альдегидом и 2-гидроксинафтаальдегидом-1. Установлено, что в твердом состоянии комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне ( $\lambda_{\text{max}} = 477—496$  и  $515—590$  нм). Изучена зависимость интенсивности люминесценции от природы лиганда.

**ВВЕДЕНИЕ.** Интерес к координационным соединениям с люминесцентной активностью имеет теоретический и прикладной аспекты. Первый связан с изучением взаимосвязи между составом, строением комплексов и их фотофизическими характеристиками, второй — с использованием координационных соединений как электролюминесцентных материалов, а также люминесцентных меток в медицине и аналитической химии. Эти

аспекты взаимно дополняют друг друга и инициируют новые исследования в области химии люминесцирующих комплексов [1—6].

На сегодняшний день лучшие показатели яркости имеют органические соединения [1, 2], однако низкая термостойкость этих материалов существенно ограничивает возможности их применения. Координационные соединения *d*- и *f*-элементов люминесцируют слабее, однако термичес-

© А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин, 2010