

Г.М. Розанцев <sup>а</sup>, Н.И. Гумерова <sup>а,б</sup>, А.Ю. Марийчак <sup>а</sup>, О.М. Усачов <sup>а</sup>, С.В. Радио <sup>а</sup>

## ВТОРИЧНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТОВ(II) ЛАНТАНИДОВ

<sup>а</sup> Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, Винница

<sup>б</sup> Венский университет, Австрия

Определены условия синтеза и получены 14 новых гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) из растворов системы  $\text{Ni}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}-\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+}):\nu(\text{WO}_4^{2-}):\nu(\text{H}^+)=1:6:6$ ). Методом ИК-спектроскопического анализа показано, что ИК-спектры всех солей в области вольфрам-кислородных колебаний ( $400-1000 \text{ см}^{-1}$ ) имеют одинаковый вид и анионы в выделенных солях относятся к структуре Андерсона  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ . Установлено, что положение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям связи  $\text{W}=\text{O}$  для ряда солей  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  практически не изменяется ( $949-952 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время положение полос поглощения валентных колебаний в мостиковых фрагментах  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  в областях  $660-673 \text{ см}^{-1}$  и  $876-886 \text{ см}^{-1}$  изменяются в большей степени и зависят от порядкового номера лантанида практически линейно. Показано, что на зависимостях полос поглощения в спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов от значений мультиплетности (S), углового (J) и орбитального (L) моментов наблюдается вторичная периодичность.

**Ключевые слова:** гетерополисоединения, гетерополианионы со структурой Андерсона, лантаниды, ИК-спектроскопия.

### Введение

Полиоксометаллаты (ПОМ) — это большой класс полиядерных комплексов, построенных из октаэдров  $\text{MO}_6$  (M — центральный атом, например,  $\text{W}^{\text{VI}}, \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Nb}^{\text{V}}$ ), которые соединены друг с другом за счет общих вершин, ребер и, крайне редко, граней [1]. ПОМ имеют разнообразную топологию и универсальные химические и физические свойства. Наиболее общая классификация делит ПОМ на изополианионы ( $[\text{H}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{n-}$ ) и гетерополианионы ( $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ , X — гетероатом, например, переходные металлы первого ряда, p- либо f-элементы). Отсутствие гетероатомов в изополианионах приводит к их повышенной нестабильности по сравнению с гетерополианионами. Наиболее распространенные гетерополианионы имеют структуры Кеггина  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , Доусона  $[\text{XM}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  и Андерсона  $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  [1,2]. Гетерополианионы (ГПА) со структурой Андерсона  $[\text{X}(\text{OH})_6\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$  (X — гетероатом, M — Mo, W), благодаря их стабильности как в твердой фазе, так и в водных и органических растворителях, образуют широкую гамму соединений с неорганическими, органическими и комплексными катионами, явля-

ющихся перспективными для использования в различных областях науки и техники. В сочетании с катионами редкоземельных элементов, имеющими частично заполненный f-подуровень, они образуют соли, которые могут найти применение при создании материалов для электроники [3]. Протонированные ГПА со структурой Андерсона могут выступать в качестве электроноакцепторов и сильных кислот Бренстеда, что дает возможность их использования в катализе органических реакций [4], а способность образовывать пероксокомплексы, в которых переходные каталитически активные металлы выступают в качестве гетероатомов, является особенно полезной в реакциях окисления. Благодаря небольшому размеру и близкой к планарной структуре, гетерополианионы со структурой Андерсона привлекают внимание и как «строительные блоки» при создании наноразмерных структур [5], а в дальнейшем и функциональных материалов на их основе. Не меньший интерес представляют продукты термолитиза гетерополисоединений (ГПС), особенно в плане создания селективных катализаторов и люминесцентных композиций [6–8].

Известно, что положение некоторых полос поглощения в колебательных спектрах солей лантанидов зависит от природы катиона. Данная работа посвящена установлению наличия такой зависимости в положении полос поглощения от порядкового номера лантанида в спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ).

#### Экспериментальная часть

*Характеристика и стандартизация исходных веществ*

При проведении исследований были использованы водные растворы  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{HNO}_3$  «х.ч.»,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.»,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) «х.ч.». Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по методикам, ранее подробно описанным в [9]:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{WO}_3$  ( $\delta=0,5\%$ );  $\text{HNO}_3$  – титрованием точной навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный) ( $\delta=0,5\%$ );  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  – гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  ( $\delta=0,5\%$ ). Раствор диметилглиоксима ( $\omega=1\%$ ) готовили растворением 2 г  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  «ч.д.а.» в 200 мл 96%-го этанола. Стандартизацию растворов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  проводили прямым комплексометрическим титрованием в среде ацетатного буферного раствора ( $\text{pH}=5,0-5,5$ ) с индикатором ксиленоловым оранжевым ( $\delta=0,8\%$ ). Точку эквивалентности фиксировали визуально по переходу розовой окраски в желтую.

#### Методика синтеза солей

Для получения солей по прямой реакции необходимое для образования гетерополигексавольфрамоникелат(II)-аниона  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  количество нитрата никеля прибавляли по каплям к подкисленным растворам вольфрамата натрия, чтобы достичь конечного отношения  $\nu(\text{Ni}^{2+}):\nu(\text{WO}_4^{2-}):\nu(\text{H}^+)=1:6:6$ . К полученным растворам добавляли стехиометрическое количество раствора  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .

#### Методика химического анализа солей

Вначале точные навески (по  $\sim 0,2$  г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и частичного отделения его от никеля и гадолиния. Для полного отделения никеля и гадолиния к мокрому осадку после упаривания добавляли 10 мл  $\text{HNO}_3$  и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3%-ным

раствором  $\text{HNO}_3$ , высушивали и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{WO}_3$  ( $\delta=0,5\%$ ). Далее в полученном фильтрате определяли содержание  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$ . Для этого сначала к фильтрату добавляли 10 мл 10%-ного раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нагревали до образования и укрупнения осадка  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Далее осадок отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента» и промывали 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . После чего осадок высушивали и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\delta=0,8\%$ ). Далее в упаренном до объема  $\sim 2$  мл фильтрате определяли содержание никеля. Для этого добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до  $80^\circ\text{C}$ , добавляли 25 мл 25%-ного раствора аммиака и приливали 10 мл 1%-го раствора диметилглиоксима в этаноле. Раствор с образовавшимся красным осадком нагревали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 20 мин и оставляли остывать до комнатной температуры. После этого осадок отфильтровывали через фильтр Шотта (пористость 40), промывали холодной водой и высушивали при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы – гравиметрической формы  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  ( $\delta=0,8\%$ ). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при  $550^\circ\text{C}$  ( $\delta=0,5\%$ ).

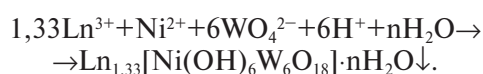
Параллельно подтверждали отсутствие натрия в фильтрате атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия 589,0 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2;  $I=70$  мА).

#### ИК-спектроскопический анализ

Для идентификации анионов в составе синтезированных солей и установления характера периодичности в изменении положения полос поглощения от природы лантанида был использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре FTIR Spectrum VXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $400-4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Для этого навеску соли 0,0030 г перетирала с 0,6000 г монокристаллического КВг и спрессовывали в тонкие диски.

#### Результаты и их обсуждение

Гетерополигексавольфрамоникелаты(II) лантанидов получали взаимодействием стехиометрических количеств  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+}):\nu(\text{WO}_4^{2-}):\nu(\text{H}^+)=1:6:6$ ) по реакции:



Гетерогенные смеси выдерживались 3 недели, затем рентгеноаморфные осадки пастоподобной консистенции отделяли от маточного

**Вторичная периодичность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов**

раствора и промывали холодной дистиллированной водой. В случае лантанидов с окрашенными аквакомплексами, осадки имели такой же цвет, что и водные растворы  $\text{Ln}^{3+}$ , а в остальных случаях были получены соли голубоватых оттенков. Высушенные на воздухе образцы становились стеклообразными, а их окраска становилась более интенсивной. Химический анализ полученных солей на содержание основных компонентов приведен в табл. 1.

ИК-спектры солей у всех лантанидов в области вольфрам-кислородных колебаний имеют одинаковый вид и, с незначительными отклонениями, практически совпадают с ИК-спектром  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [10] (рис. 1,6), что указывает на идентичность анионов в этих солях и принадлежность их к структуре гетерополианиона Андерсона.

Колебания  $950\text{--}960\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям концевых связей  $\text{W}=\text{O}$ ,  $470\text{--}900\text{ см}^{-1}$  – валентным и деформационным колебаниям связей в группах  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  и  $\text{W}-\text{O}-\text{Ni}$ ,  $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ,  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  – валентным

колебаниям связей  $\text{O}-\text{H}$  в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ -группах в структурном фрагменте  $[\text{Ni}(\text{OH})_6]$  гетерополианиона. В табл. 2 приведены волновые числа максимумов поглощения в ИК-спектрах выделенных солей  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Известно, что положение некоторых полос поглощения в колебательных спектрах солей лантанидов зависит от природы катиона [11]. Поэтому интересно было установить возможность такой зависимости в положении полос поглощения от порядкового номера лантанида в спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов. Анализ литературных данных о строении ряда гетерополисоединений с анионом структуры Андерсона и катионами лантанидов [8,12] показал, что в координационные полиэдры ионов  $\text{Ln}^{3+}$  входят концевые атомы кислорода гетерополианиона и кристаллизационная вода, то есть сшивка анионов в одномерные цепочки происходит за счет концевых связей  $\text{W}=\text{O}$ . Ожидалось, что именно полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи  $\text{W}=\text{O}$  и должна подвергаться наибольшим трансформациям, однако, в ряду  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

**Результаты химического анализа солей (мас.%)**

Результаты химического анализа		$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$	$\text{WO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
La	Найдено	11,0	3,2	70,3	15,3
	Вычислено для $\text{La}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	10,9	3,8	69,9	15,4
Ce	Найдено	10,4	3,6	69,7	16,3
	Вычислено для $\text{Ce}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$	10,9	3,7	69,0	16,4
Pr	Найдено	11,3	3,5	69,3	15,8
	Вычислено для $\text{Pr}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$	11,0	3,7	69,4	15,9
Nd	Найдено	11,4	3,1	67,5	17,1
	Вычислено для $\text{Nd}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$	11,0	3,7	68,0	17,3
Sm	Найдено	11,2	3,3	69,1	15,0
	Вычислено для $\text{Sm}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	11,6	3,7	69,4	15,3
Eu	Найдено	12,1	3,5	69,0	14,9
	Вычислено для $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$	11,7	3,7	69,5	15,0
Gd	Найдено	11,8	3,7	68,2	16,1
	Вычислено для $\text{Gd}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 45\text{H}_2\text{O}$	11,9	3,7	68,5	16,0
Tb	Найдено	11,4	3,2	68,9	15,6
	Вычислено для $\text{Tb}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$	12,0	3,7	68,6	15,7
Dy	Найдено	12,8	3,1	67,9	15,3
	Вычислено для $\text{Dy}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 44\text{H}_2\text{O}$	12,2	3,7	68,4	15,7
Ho	Найдено	12,2	3,2	68,4	15,3
	Вычислено для $\text{Ho}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 43\text{H}_2\text{O}$	12,4	3,7	68,5	15,4
Er	Найдено	12,7	3,3	68,0	15,1
	Вычислено для $\text{Er}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	12,6	3,7	68,6	15,1
Tm	Найдено	12,2	3,4	68,1	14,7
	Вычислено для $\text{Tm}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$	12,7	3,7	68,8	14,8
Yb	Найдено	13,3	3,8	72,3	9,6
	Вычислено для $\text{Yb}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	13,7	3,9	72,7	9,7
Lu	Найдено	12,6	3,8	67,7	14,9
	Вычислено для $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	13,1	3,7	68,7	14,5

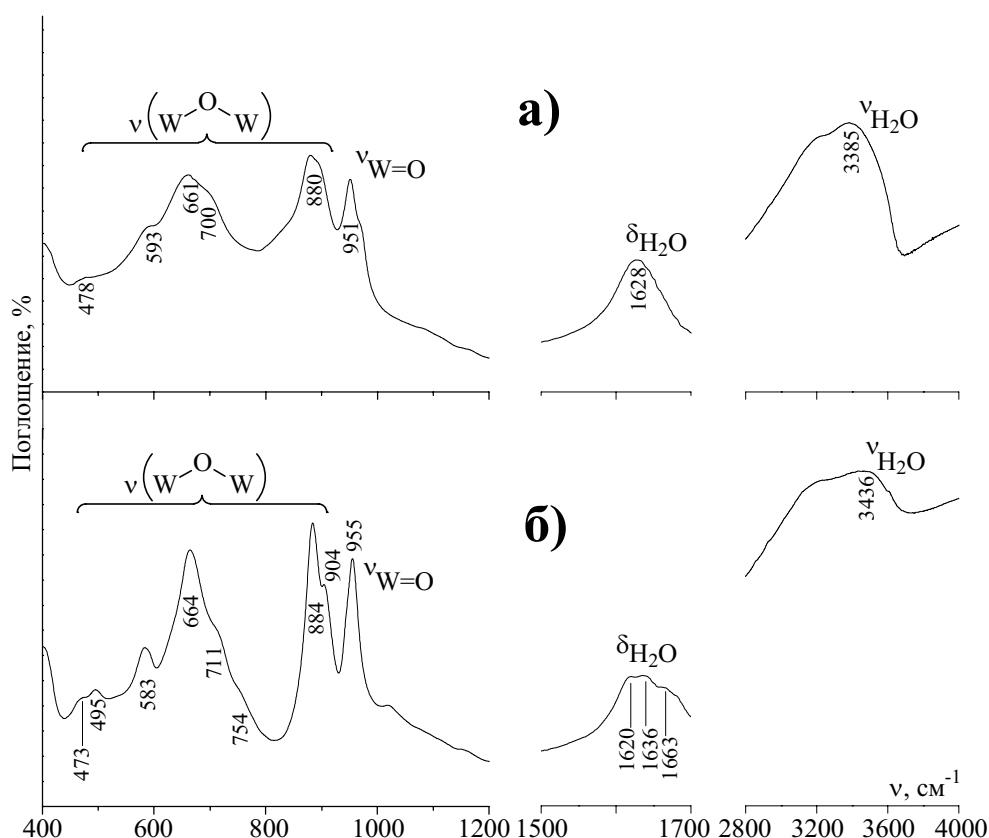


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных гетерополисоединений: а –  $Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$ ; б –  $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 16H_2O$  [10]

Таблица 2

Результаты ИК-спектроскопического анализа солей

Гетерополисоединение	Положение максимумов основных полос поглощения, $cm^{-1}$	
	$\nu(W-O-W, W-O-Ni)$	$\nu(W=O)$
$La_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$	470сл 588сл 668с 877с	947с
$Ce_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 46H_2O$	473сл 588сл 662с 876с	949с
$Pr_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$	474сл 590сл 669с 876с	949с
$Nd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 50H_2O$	475сл 594сл 665с 876с	949с
$Sm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$	478сл 584сл 666с 877с	949с
$Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$	488сл 587сл 660с 879с	950с
$Gd_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 45H_2O$	478сл 593сл 661с 880с	951с
$Tb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$	592сл 673с 878с	950с
$Dy_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 44H_2O$	488сл 592сл 660с 881с	951с
$Ho_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 43H_2O$	484сл 588сл 663с 877с	949с
$Er_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$	486сл 593сл 660с 886с	952с
$Tm_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$	483сл 586сл 657с 885с	952с
$Yb_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 22H_2O$	487сл 593сл 662с 882с	952с
$Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$	488сл 593сл 657с 881с	951с

Примечание: характеристики интенсивности колебаний: сл – слабое, с – сильное

она практически не изменяется ( $949-952\text{ см}^{-1}$ ). В то же время положение полос поглощения в областях  $660-673\text{ см}^{-1}$  и  $876-886\text{ см}^{-1}$  изменяются в большей степени и зависят от порядкового номера лантанида практически линейно (рис. 2).

Полоса поглощения вблизи  $\sim 480\text{ см}^{-1}$  для солей цериевой подгруппы проявляется при  $\sim 478\text{ см}^{-1}$ , а для иттриевой – при  $\sim 487\text{ см}^{-1}$ , исключение составляют Eu и Gd, в спектрах которых имеются полосы  $488$  и  $478\text{ см}^{-1}$ , соответственно (рис. 3). Характер изменения  $\nu$  на



рис. 3 однозначно указывает на наличие так называемого гадолиниевого излома, связанного с немонотонным изменением спинового момента катионов  $\text{Ln}^{3+}$ .

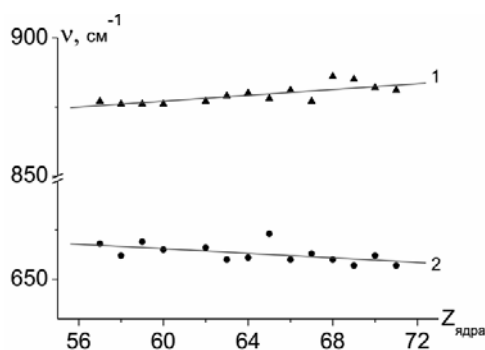


Рис. 2. Зависимости положения частот в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от порядкового номера Ln  
1 –  $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$  при  $876-886 \text{ см}^{-1}$ ;  
2 –  $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$  при  $660-673 \text{ см}^{-1}$

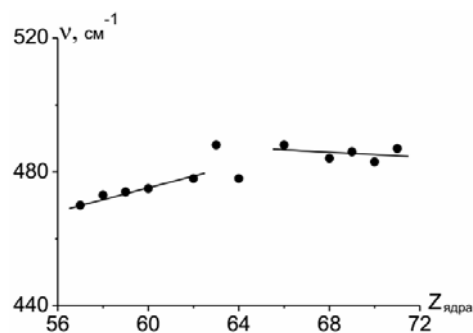


Рис. 3. Зависимость положения полосы при  $470-488 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от порядкового номера Ln

Известно [13], что при учете спин-спиновых взаимодействий на зависимости мультиплетности  $S$  от заряда ядра лантанида  $Z$  фиксируется гадолиниевый излом (рис. 4,а), тогда как зависимости углового момента  $J$  от  $Z$ , учитывающем, кроме спин-спиновых, еще и спин-орбитальные взаимодействия, носят более сложный характер (рис. 4,б, табл. 3). При этом спин-орбитальная стабилизация не только фиксирует середину ряда  $f$ -элементов ( $f^7$  – гадолиниевый излом рис. 4,б), но и экстремумы в районах  $f^3-f^4$  и  $f^{11}-f^{12}$ , названные дубль-дубль эффектом.

Следует заметить, что этот эффект иллюстрирует симметричность в чередовании термов относительно  $S$  терма Gd, что и фиксируется экстремумами на кривой зависимости углового момента  $J=f(Z)$  (рис. 4,б). В ряду лантанидов термы основных состояний повторяются периодически, образуя четыре группы:

${}^2\text{F}(\text{Ce})-{}^3\text{H}(\text{Pr})-{}^4\text{I}(\text{Nd});$   
 ${}^5\text{I}(\text{Pm})-{}^6\text{H}(\text{Sm})-{}^7\text{F}(\text{Eu});$   
 ${}^7\text{F}(\text{Tb})-{}^6\text{H}(\text{Dy})-{}^5\text{I}(\text{Ho});$   
 ${}^4\text{I}(\text{Er})-{}^3\text{H}(\text{Tm})-{}^2\text{F}(\text{Yb}),$

разделенные посередине термом  ${}^8\text{S}(\text{Gd})$ . D.F. Peppard с сотрудниками [13] предложил называть эти группы тетрадами, а их немонотонное, но периодическое изменение – тетрадным эффектом.

При построении зависимости частот поглощения при  $470-488 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от мультиплетности  $S$  и углового момента  $J$ , после выбраковки, были получены кривые с ярко выраженным гадолиниевым изломом (рис. 5,а) и дубль-дубль эффектом (рис. 5,б).

Таблица 3

Корреляция характеристических частот поглощения в ИК-спектре  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с электронными параметрами серии ионов лантанидов

$\text{Ln}^{3+}$	Z	Основной терм	S	L	J	$\nu(\text{W}-\text{O}-\text{W}, \text{W}-\text{O}-\text{Ni}), \text{см}^{-1}$		
$\text{La}^{3+}$	57	${}^1\text{S}_0$	0	0	0	470	668	877
$\text{Ce}^{3+}$	58	${}^2\text{F}_{5/2}$	1/2	3	5/2	473	662	876
$\text{Pr}^{3+}$	59	${}^3\text{H}_4$	1	5	4	474	669	876
$\text{Nd}^{3+}$	60	${}^4\text{I}_{9/2}$	3/2	6	9/2	475	665	876
$\text{Pm}^{3+}$	61	${}^5\text{I}_4$	2	6	4	–	–	–
$\text{Sm}^{3+}$	62	${}^6\text{H}_{5/2}$	5/2	5	5/2	478	666	877
$\text{Eu}^{3+}$	63	${}^7\text{F}_0$	3	3	0	488	660	879
$\text{Gd}^{3+}$	64	${}^8\text{S}_{7/2}$	7/2	0	7/2	478	661	880
$\text{Tb}^{3+}$	65	${}^7\text{F}_6$	3	3	6	?	673	878
$\text{Dy}^{3+}$	66	${}^6\text{H}_{15/2}$	5/2	5	15/2	488	660	881
$\text{Ho}^{3+}$	67	${}^5\text{I}_8$	2	6	8	484	663	877
$\text{Er}^{3+}$	68	${}^4\text{I}_{15/2}$	3/2	6	15/2	486	660	886
$\text{Tm}^{3+}$	69	${}^3\text{H}_6$	1	5	6	483	657	885
$\text{Yb}^{3+}$	70	${}^2\text{F}_{7/2}$	1/2	3	7/2	487	662	882
$\text{Lu}^{3+}$	71	${}^1\text{S}_0$	0	0	0	488	657	881

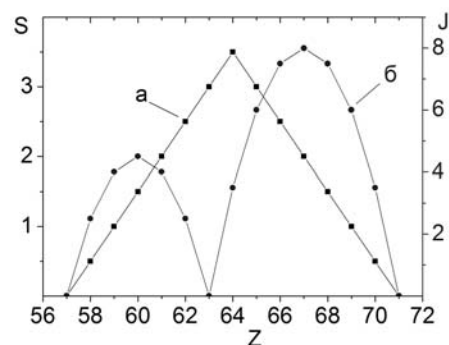


Рис. 4. Зависимость мультиплетности  $S$  (а) и углового момента  $J$  (б) от  $Z$  [13]

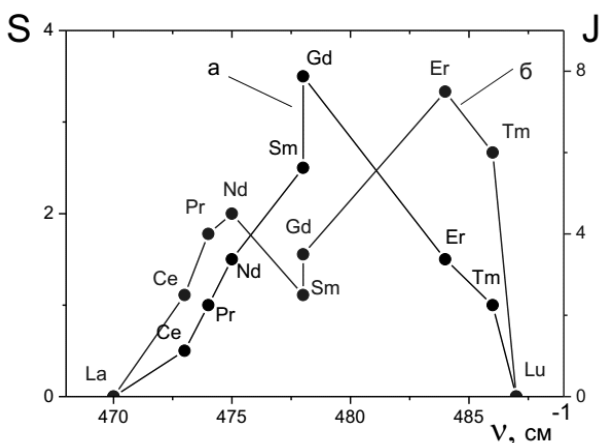


Рис. 5. Зависимость мультиплетности S (а) и углового момента J (б) от положения частот в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 470–488  $\text{cm}^{-1}$

В 1976 году S.P. Sinha показал [14], что периодичность свойств появляется из-за того, что

для f-элементов угловой момент основных термов изменяется нелинейно и делит их на четыре сегмента, а формальный заряд ядра, от которого строятся зависимости, изменяется линейно и монотонно. Поэтому он рекомендовал строить зависимости свойств лантанидов не от формального заряда ядра Z, а от численного значения орбитального момента основных термов L. В этом случае такие зависимости чаще всего имеют форму буквы W, как это можно проиллюстрировать зависимостью ионных радиусов r (рис. 6,а) и эффективных зарядов  $Z^*$  [15] (рис. 6,б) от углового момента L.

Следует заметить, что хорошие результаты в диаграммах, предложенных S.P. Sinha [14], получаются только в том случае, если используемое свойство непрерывно зависит от Z, а периодичность на первый взгляд не видна. На рис. 7 представлены зависимости положения частот в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , на которых явно видны четыре сегмента, отвечающие тетрадному (дубль–дубль) эффекту.

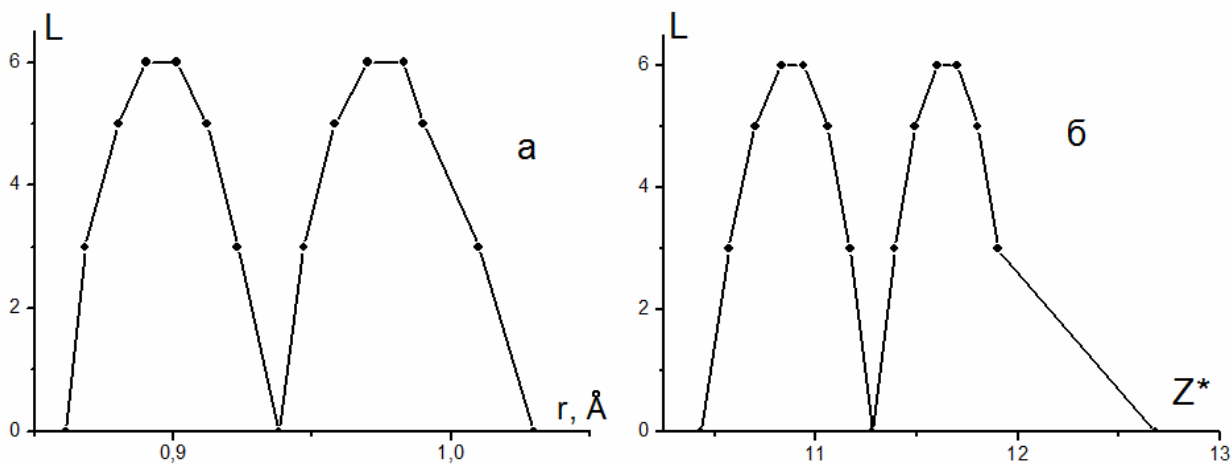


Рис. 6. Зависимость орбитального момента L от ионных радиусов r (к.ч.=6) (а) и эффективных зарядов  $Z^*$  (б) [15]

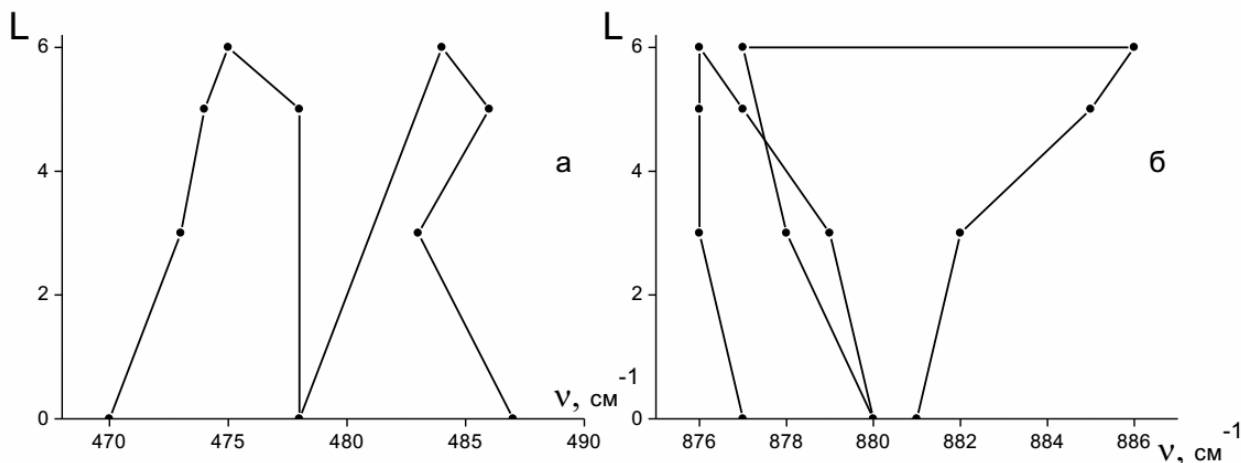


Рис. 7. Зависимость орбитального момента L от положения частот в ИК-спектрах  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 470–488  $\text{cm}^{-1}$  (а) и 876–886  $\text{cm}^{-1}$  (б)

**Заклучение**

Разработаны методики синтеза 14 новых соединений  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ), включающие реакции поликонденсации и обмена. Показано, что на зависимостях полосы поглощения при  $470\text{--}488\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах гетерополигексавольфрамоникелатов(II) лантанидов от значений мультиплетности и углового момента наблюдается гадолиниевый излом и тетрадный эффект, а на зависимостях полос при  $470\text{--}488\text{ см}^{-1}$  и  $876\text{--}886\text{ см}^{-1}$  от орбитального момента только тетрадный эффект.

**Благодарности**

Работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0116U002521).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Putaj P., Lefebvre P. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – Vol.255. – № 15-16. – P.1642-1685.
2. Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol.49. – P.1736-1758.
3. One Dimensional Face-to-Face Stacking of Anderson-Evans  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  Polyoxometalate Anion: Synthesis, Structure, and Physical Properties of (BEDT-TTF)<sub>4</sub>  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida et al. // *J. Clust. Sci.* – 2003. – Vol.14. – № 3. – P.193-204.
4. Tanaka S., Annaka M., Sakai K. Visible light-induced water oxidation catalyzed by molybdenum-based polyoxometalates with mono- and dicobalt(III) cores as oxygen-evolving centers // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol.48. – P.1653-1655.
5. Design of Hydrophobic Polyoxometalate Hybrid Assemblies Beyond Surfactant Encapsulation / Y.-F. Song, N. McMillan, D.-L. Long et al. // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol.14. – P.2349-2354.
6. Synthesis and characterization of B-type Anderson polyoxoanions supported copper complexes with mixed ligands / S. Zhang, Y. Li, Y. Liu et al. // *J. Mol. Struct.* – 2009. – Vol.920. – № 1-3. – P.284-288.
7. Influence of different site symmetries of  $\text{Eu}^{3+}$  centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds / R. Cao, S. Liu, L. Xie et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – Vol.361. – № 7. – P.2013-2018.
8. Self-assembly of polyoxometalate-supported Ln-Hydroxo/oxo clusters with 1D extended structure:  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ) / D.-M. Shi, F.-X. Ma, C.-J. Zhang et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – Vol.634. – № 4. – P.758-763.
9. Гумерова Н.И., Розанцев Г.М., Радио С.В. Гетерополигексавольфрамоникелат(II) гадолиния: синтез, свойства и морфология поверхности // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 1. – С.88-92.
10. Phase formation in the  $\text{Ni}^{2+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+\text{--}\text{H}_2\text{O}$  system ( $Z=1.00$ ). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+)  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  / G.M. Rozantsev, S.V. Radio, N.I. Gumerova, et al. // *J. Struct. Chem.* – 2009. – Vol.50. – № 2. – P.296-305.
11. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}$ : La–Yb): the contribution of 4f<sup>n</sup> electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates / R. Shiozaki, A. Inagaki, A. Nishino, et al. // *J. Alloys Compounds.* – 1996. – Vol.234. – № 2. – P.193-198.
12. Drewes D., Krebs B. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex:  $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]$  ( $\text{Ln}=\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol.631. – № 13-14. – P.2591-2594.
13. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – Vol.31. – № 7. – P.2271-2272.
14. Sinha S.P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions. In: *Rare Earths. Structure and Bonding* // Springer, Berlin, Heidelberg. – 1991. – Vol.30. – P.1-64.
15. Fischer C.F. Average-energy-of-configuration Hartree-Fock results for the atoms helium to radon // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* – 1972. – Vol.4. – P.301-399.

Поступила в редакцию 28.04.2017

**SECONDARY PERIODICITY OF THE CHARACTERISTIC ABSORPTION BANDS IN THE INFRARED SPECTRA OF LANTHANIDE HETEROPOLY HEXATUNGSTONICKELATES (II)**

G.M. Rozantsev <sup>a</sup>, N.I. Gumerova <sup>a,b</sup>, O.Yu. Mariichak <sup>a</sup>, O.M. Usachov <sup>a</sup>, S.V. Radio <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vasyly' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

<sup>b</sup> University of Vienna, Faculty of Chemistry, Vienna, Austria

The conditions for the direct synthesis of 14 new lanthanide heteropoly hexatungstonickelates (II)  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) from the  $\text{Ni}^{2+}\text{--}\text{WO}_4^{2-}\text{--}\text{H}^+\text{--}\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+})\text{:}\nu(\text{WO}_4^{2-})\text{:}\nu(\text{H}^+)=1\text{:}6\text{:}6$ ) solutions were established. FTIR spectra for all lanthanide salts follow a common pattern in the Tungsten–Oxygen framework ( $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ) and heteropoly anion  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  in the isolated salts belongs to the Anderson-type structure. It was found out that the position of the absorption band corresponding to stretching vibrations of the  $\text{W}=\text{O}$  bond for a number of  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  salts remains practically unchanged ( $949\text{--}952\text{ см}^{-1}$ ). At the same time, the position of the absorption bands of stretching vibrations in  $\text{W}\text{--}\text{O}\text{--}\text{W}$  bridge fragments in the  $660\text{--}673\text{ см}^{-1}$  and  $876\text{--}886\text{ см}^{-1}$  regions varies more noticeable and they practically linearly depend on the ordinal number of the lanthanide. It was shown that the pronounced «Gadolinium break» and «double-double effect» are observed on the dependences of the absorption bands at  $470\text{--}488\text{ см}^{-1}$  vs. values of multiplicity ( $S$ ) and angular moments ( $J$ ) due to the spin-spin interactions.

**Keywords:** heteropoly compounds; Anderson-type heteropoly anion; lanthanide; FTIR spectroscopy.

REFERENCES

- Putaj P., Lefebvre P. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, vol. 255, no. 15-16, pp. 1642-1685.
- Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2010, vol. 49, pp. 1736-1758.
- Ouahab L., Golhen S., Yoshida Y., Saito G. One dimensional face-to-face stacking of Anderson-Evans  $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  polyoxometalate anion: synthesis, structure, and physical properties of  $(\text{BEDT-TTF})_4[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Cluster Science*, 2003, vol. 14, no. 3, pp. 193-204.
- Tanaka S., Annaka M., Sakai K. Visible light-induced water oxidation catalyzed by molybdenum-based polyoxometalates with mono- and dicobalt(III) cores as oxygen-evolving centers. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, pp. 1653-1655.
- Song Y.-F., McMillan N., Long D.-L., Thiel J., Ding Y., Chen H., Gadegaard N., Cronin L. Design of hydrophobic polyoxometalate hybrid assemblies beyond surfactant encapsulation. *Chemistry – A European Journal*, 2008, vol. 14, pp. 2349-2354.
- Zhang Sh., Li Yu., Liu Y., Cao R., Sun Ch., Ji H., Liu Sh. Synthesis and characterization of B-type Anderson polyoxoanions supported copper complexes with mixed ligands. *Journal of Molecular Structure*, 2009, vol. 920, no. 1-3, pp. 284-288.
- Cao R., Liu S., Xie L., Pan Y., Cao J., Liu Y. Influence of different site symmetries of  $\text{Eu}^{3+}$  centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds. *Inorganica Chimica Acta*, 2008, vol. 361, no. 7, pp. 2013-2018.
- Shi D.-M., Ma F.-X., Zhang C.-J., Lu S., Chen Y.-G. Self-assembly of polyoxometalate-supported Ln-hydroxo/oxo clusters with 1D extended structure:  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Ce, Sm, Eu). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2008, vol. 634, no. 4, pp. 758-763.
- Gumerova N.I., Rozantsev G.M., Radio S.V. Heteropolyheksavolfrafonykelat(II) hadolyniya: sintez, svoistva y morfolohiya poverkhnosty [Gadolinium Heteropoly hexatungstonickelate(II): synthesis, properties, and surface morphology]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 1, pp. 88-92. (in Russian).
- Rozantsev G.M., Radio S.V., Gumerova N.I., Baumer V.N., Shishkin O.V. Phase formation in the  $\text{Ni}^{2+}\text{-WO}_4^{2-}\text{-H}^+\text{-H}_2\text{O}$  system ( $Z=1.00$ ). Crystal structure and properties of sodium heteropolyhexatungsten nickelate(2+)  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Structural Chemistry*, 2009, vol. 50, no. 2, pp. 296-305.
- Shiozaki R., Inagaki A., Nishino A., Nishio E., Maekawa M., Kominami H., Kera Y. Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates,  $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La–Yb): the contribution of  $4f^n$  electrons to bonding interaction among Ln(III) and polyoxotungstates. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 234, no. 2, pp. 193-198.
- Drewes D., Krebs B. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex:  $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]$  (Ln=Ho, Yb). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2005, vol. 631, no. 13-14, pp. 2591-2594.
- Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1969, vol. 31, no. 7, pp. 2271-2272.
- Sinha S.P., *A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions*. In: Rare earths. Structure and bonding. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991, vol. 30, pp. 1-64.
- Fischer C.F. Average-energy-of-configuration Hartree-Fock results for the atoms helium to radon. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1972, vol. 4, pp. 301-399.