

УДК 541.63+541.67

Н.К. МОРОЗ, Н.Г. НАУМОВ, В.Е. ФЕДОРОВ

**СИСТЕМА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ**

Методом ЯМР ^1H исследован кристаллогидрат $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, структурными фрагментами которого являются кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$. В триклинной ячейке (пр. гр. $P\bar{1}$) атомы бария, координированные шестью молекулами воды, объединены двумя мостиковыми молекулами H_2O в димеры $[\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_2^{4+}$; не входящие в координационную сферу Ba молекулы располагаются в каналах структуры, простирающихся вдоль направления $[001]$. В области температур, на 100°C предшествующих температуре интенсивной дегидратации кристалла, обнаружена диффузия молекул H_2O . На основе расчетов кулоновских взаимодействий атомов водорода с атомами окружения и анализа спектров ЯМР, зарегистрированных в условиях трансляционной диффузии H_2O , предложена модель строения водной решетки соединения: половина протонов молекул H_2O участвует в образовании водородных связей, длины которых лежат в диапазонах $2,78 - 2,86 \text{ \AA}$ (O–H··O) и $2,92 - 3,13 \text{ \AA}$ (O–H··N). Строение водной решетки сохраняется до $\approx 100^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании, сопровождающемся частичной дегидратацией кристалла, происходит радикальная перестройка водной подсистемы.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно были получены новые неорганические соли, содержащие кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{X}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, где X = S, Se, Te [1 — 4]. При проведении синтеза солей в водных растворах образуются кристаллогидраты, строение которых определяется, с одной стороны, размерами и природой анионов и катионов, с другой — системой водородных связей типа O–H··O и O–H··N. Среди подобных соединений особый интерес представляют многоводные кристаллогидраты, где роль H-связей в формировании кристаллического строения становится весьма существенной. Представителем таких кристаллогидратов является исследованная нами в [4] соль $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($P\bar{1}$; $Z = 1$; $a = 9,671(3)$, $b = 9,697(4)$, $c = 11,039(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 89,86(3)^\circ$, $\beta = 72,34(3)^\circ$, $\gamma = 82,46(3)^\circ$), содержащая 6 структурно неэквивалентных молекул воды. В работе [4] определена структура соединения, однако расположение атомов водорода и характер водородных связей не были установлены. Данное исследование предпринято с целью изучения системы водородных связей в бариевой соли методом ЯМР спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследованы поликристаллические образцы $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, полученные по методике [4]. Рентгенодифракционный анализ (дифрактометр Philips APD 1700, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) показал идентичность структуры исследованных порошков структуре моно-

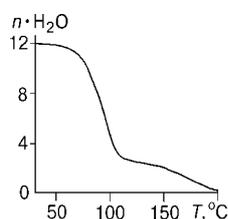


Рис. 1. Изменение содержания воды при нагревании $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (данные ТГА)

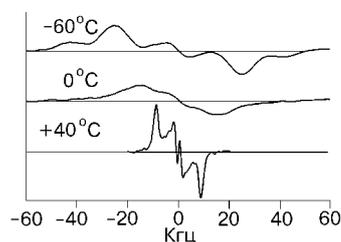


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (производные линий поглощения) $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

кристалла, описанной в [4]. Термогравиметрическим анализом — ТГА (термоанализатор TA-7000, ULVAC, Sinku-Riko) — установлено, что при нагревании в открытой системе соединение, содержащее 12 молекул воды на формульную единицу, дегидратируется ступенчато (рис. 1): на первом этапе (80 — 110 °С) теряется 10 молекул воды, на втором (150 — 200 °С) — 2 молекулы.

Спектры ЯМР ^1H в виде первых производных линий поглощения (рис. 2) были зарегистрированы в области температур — 140 — 120 °С при помощи ЯМР анализатора, разработанного совместно Институтом неорганической химии и Институтом физики СО РАН [5]. Для предотвращения необратимой потери воды при высокой температуре образцы помещали в запаянные ампулы. Содержание воды, определенное методом ЯМР при комнатной температуре, с точностью $\approx 0,3\%$ совпадало со структурными данными и данными ТГА. В интервале — 140 ÷ -30 °С формы спектров довольно типичны для поликристаллических кристаллогидратов, в которых молекулы воды относительно жестко фиксированы в узлах кристаллической решетки [6, 7]. При дальнейшем увеличении температуры спектры сужаются, теряя тонкую структуру, обусловленную внутримолекулярным дипольным взаимодействием протонов "неподвижных" молекул, и при $T \geq 30$ °С стабилизируется новая тонкая структура, характерная для случая трансляционной диффузии молекул H_2O в анизотропном кристалле [8, 9].

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВОДНОЙ РЕШЕТКИ

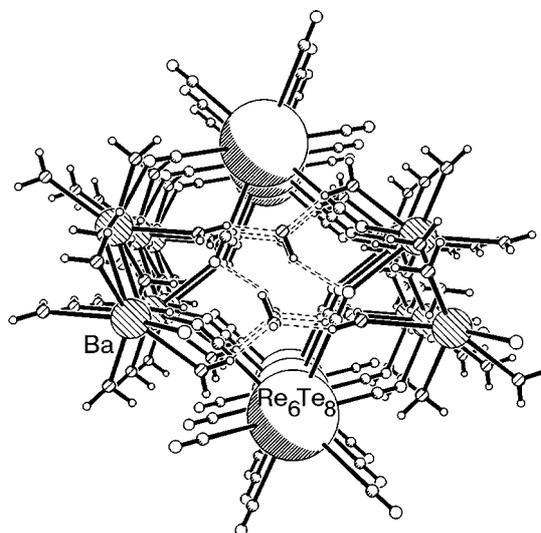
Моделирование пространственного строения водной подсистемы $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ было выполнено путем минимизации энергии кулоновского взаимодействия молекул H_2O с атомами окружения (в сфере с радиусом $3,6 \text{ \AA}$) при вариациях расположения молекул, оставляющих неизменными определенные в [4] позиции атомов кислорода. Молекулы рассматривались как жесткие точечные системы с эффективными зарядами на атомах $e\text{O} = -0,82$; $e\text{H1} = e\text{H2} = 0,41$ е.з. [10, 11] и геометрией, отвечающей расстояниям $r(\text{O} - \text{H}) = 0,958 \text{ \AA}$ и $R(\text{H} - \text{H}) = 1,524 \text{ \AA}$ ($\angle\text{H}-\text{O}-\text{H} = 105,4^\circ$); для атомов бария и азота полагалось: $e\text{Ba} = 2,0$ и $e\text{N} = -0,6$ е.з. [12]. Для всех молекул были получены единственные минимумы энергии, отнесенные к равновесным положениям H_2O в структуре. Найденная таким образом схема строения водной подрешетки $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 3, а.

В структуре можно выделить три существенно различных типа молекул воды. Первый из них представлен молекулами $\text{H}_2\text{O}(2)$, являющимися мостиковыми между двумя атомами бария (индексы молекул здесь и далее совпадают с индексами

Рис. 4. Канальный характер строения $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Вид вдоль $[001]$. Молекулы $\text{H}_2\text{O}(6)$ расположены в центре рисунка. Прерывистыми линиями показаны водородные

связи молекул $\text{H}_2\text{O}(6)$



этих молекул друг с другом и атомами окружения довольно полого изменяется при нарушающих инверсионную симметрию кристалла взаимных разворотах $\text{H}_2\text{O}(5)$ и $\text{H}_2\text{O}(5')$ вокруг осей C_2 . Такие развороты приводят к уменьшению межмолекулярного отталкивания протонов, сокращению расстояния $\text{H}51 \cdots \text{O}5'$ (для одной из

молекул) и увеличению угла $\text{O}5 - \text{H}51 \cdots \text{O}5'$. В принципе, это позволяет предполагать возможность установления динамической, "бифуркальной" водородной связи между атомами $\text{O}5$ и $\text{O}5'$. Потенциально такая связь может стать причиной нарушения дальнего ориентационного порядка выстраивания молекул $\text{H}_2\text{O}(5)$ в кристалле.

Особое положение в островной структуре $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ занимают молекулы $\text{H}_2\text{O}(6)$, ближайшее окружение которых составляют атомы $\text{O}3$, $\text{O}4$ и атомы азота CN -группы. Эти молекулы располагаются в системе каналов, простирающихся вдоль оси c , удерживаясь там двумя водородными связями $\text{O}3(4) - \text{H} \cdots \text{O}6$ (расстояние $\text{O} \cdots \text{O} \approx 2,8 \text{ \AA}$) и связью $\text{O}6 - \text{H}61 \cdots \text{N}3$ (расстояние $\text{O} \cdots \text{N} \approx 3,0 \text{ \AA}$) (см. рис. 3, в, 4). Подобное размещение позволяет рассматривать молекулы воды $\text{H}_2\text{O}(6)$ как молекулы-гости в решетке-хозяине, образованной комплексными анионами $[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и катионными димерами $[\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_2^{4+}$.

Таким образом, в образовании водородных связей в $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ участвует только половина имеющихся атомов водорода, при этом связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{N}$, судя по расстояниям $\text{O} \cdots \text{N}$, следует относить к слабым H -связям. Следствием этого должны быть незначительность сдвигов частот валентного и деформационного колебаний молекул H_2O и относительно низкие частоты их либраций. В рамках рассмотренного подхода нами были оценены частоты двух либрационных мод,

Т а б л и ц а 1

Частоты либраций (cm^{-1})		
Молекула	ν_R	ν_T
$\text{H}_2\text{O}(1)$	350	240
$\text{H}_2\text{O}(2)$	280	300
$\text{H}_2\text{O}(3)$	390	360
$\text{H}_2\text{O}(4)$	420	360
$\text{H}_2\text{O}(5)$	300	160
$\text{H}_2\text{O}(6)$	260	240

вызывающих динамическое разупорядочение $\text{H} - \text{H}$ -векторов в кристалле и влияющих на спектры ЯМР ^1H : колебаний H_2O вокруг оси $C_2 - \nu_T$ и вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы, — ν_R . Как следует из сделанных оценок (табл. 1), только для $\text{H}_2\text{O}(3)$ и $\text{H}_2\text{O}(4)$ частоты либраций близки к значению, типичным для кристаллогидратов с относительно жестко фиксированными молекулами воды, для остальных молекул они оказываются существенно ниже.

ДАННЫЕ ЯМР

Оценка адекватности рассмотренной модели реальному строению водной решетки была сделана на основе анализа проявления динамических эффектов (либрации, трансляционной диффузии H_2O) в спектрах ЯМР ^1H . Дипольное взаимодействие спинов двух близкорасположенных протонов H_2O формирует спектр в виде дублета, расщепление которого зависит от ориентации $\text{H} - \text{H}$ -вектора молекулы в магнитном поле [6]. Вызванное молекулярной подвижностью частичное усреднение этого взаимодействия приводит к ориентационным зависимостям расщепления, в общем случае описываемым неаксиальным тензором 2-го ранга:

$$\Delta = 2\alpha\lambda(3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi). \quad (1)$$

Здесь α — константа взаимодействия, заданная геометрией и "внутренней" динамикой H_2O (для $R(\text{H} - \text{H}) = 1,524 \text{ \AA}$ $\alpha \approx 24,9 \text{ кГц}$); θ и φ — угловые координаты магнитного поля в системе главных осей тензора. Параметры λ и η , связанные с главными компонентами тензора V_{ii} соотношениями $\lambda = V_{zz}/2\alpha$, $\eta = |(V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}|$, определяются "внешней" динамикой H_2O — флуктуациями направления $\text{H} - \text{H}$ -вектора и могут быть выражены через усредненные по времени квадраты его направляющих косинусов:

$$\lambda = \frac{1}{2} \left| \overline{c_z^2} - 1 \right|, \eta = \frac{3}{2} \left| \overline{c_y^2} - \overline{c_x^2} \right| / \lambda \quad (\sum c_i^2 = 1). \quad (2)$$

Температурные зависимости параметров динамического усреднения дипольного взаимодействия, полученные моделированием формы экспериментальных порошковых спектров, приведены на рис. 5. При температурах, когда молекулы остаются фиксированными в узлах кристаллической решетки, значения λ и η определены амплитудами колебаний $\text{H} - \text{H}$ -вектора, отвечающих либрационным модам ν_T и ν_R [7]. Оценки λ в области $-140 \div -30 \text{ }^\circ\text{C}$, сделанные с использованием приведенных в табл. 1 частот либраций, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Из-за различия амплитуд колебаний ν_T и ν_R рассчитанный параметр асимметрии тензора слегка отличен от нуля. Однако влияние малой неаксиальности тензора внутримолекулярного взаимодействия на форму спектра маскируется здесь существенно более сильным эффектом межмолекулярных дипольных взаимодействий. В связи с этим из анализа низкотемпературных спектров найдены только значения параметра λ (для уменьшения погрешностей при определении λ использованы области спектра, отстоящие от ларморовской частоты на $30 - 60 \text{ кГц}$, где влияние внутримолекулярного взаимодействия имеет доминирующий характер, а проявление эффектов, связанных с малой неаксиальностью тензора, является заведомо слабым).

При переходе с ростом температуры в область интенсивной диффузии H_2O параметры λ и η становятся функциями пространственного

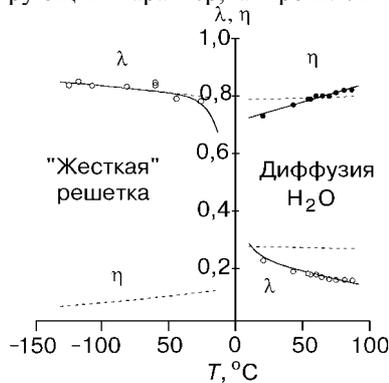


Рис. 5. Температурные зависимости параметров динамического усреднения дипольного взаимодействия протонов молекул H_2O .

Точки — экспериментальные значения λ (○) и η (●), полученные из анализа формы спектров ЯМР ^1H . Штриховыми линиями показаны зависимости, рассчитанные для либрационной и диффузионной подвижности молекул в модельной водной решетке $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

распределения молекул в кристалле в целом. Главным фактором усреднения внутримолекулярного взаимодействия протонов в этом случае являются изменения ориентации Н — Н-вектора, сопровождающие скачки молекул по различным структурным позициям [8, 9]. При этом межмолекулярные взаимодействия ядерных спинов эффективно подавляются флуктуациями расстояний между взаимодействующими ядрами. Последнее обеспечивает возможность прецизионных определений λ и η путем анализа полного профиля спектра ЯМР. Для спектров, зарегистрированных при комнатной температуре, было получено: $\lambda = 0,23 \pm 0,01$; $\eta = 0,73 \pm 0,02$. Вычисления коэффициентов c_i^2 с учетом диффузионной и колебательной подвижности, проведенные в рамках описанной модели строения водной решетки, дают довольно близкие к экспериментальным значения: $\lambda = 0,28$; $\eta = 0,79$. При расчетах полагалось, что в процессе диффузии молекулы основное время пребывают в регулярных позициях $\text{H}_2\text{O}(1 - 6)$, занимая их с равной вероятностью.

Отличия "модельных" значений λ и η от экспериментальных могут быть сведены до уровня погрешностей эксперимента при допущении малых отклонений молекул от их ориентаций, ожидаемых на основании расчетов энергии кулоновских взаимодействий атомов водорода в рамках статической модели водной решетки. В качестве возможных отклонений были рассмотрены повороты Н — Н-векторов на углы δ_i в плоскостях молекул и на углы ϵ_i вокруг осей C_2 . Поиск оптимальных значений δ_i , ϵ_i , отвечающих совпадению параметров λ и η с экспериментальными, осуществлялся при одновременной минимизации функционала $\Sigma(k_i^R \delta_i^2 + k_i^T \epsilon_i^2)$. Здесь k_i^R и k_i^T — силовые константы, определенные из модельных расчетов для указанных в табл. 1 либрационных частот молекул. Оптимальные амплитуды отклонений направлений Н — Н-векторов от ожидаемых лежали в интервале $5 \pm 2^\circ$, что соответствовало смещениям атомов водорода из положений, найденных моделированием водной решетки, на $0,01 - 0,09 \text{ \AA}$. Полученные таким образом координаты атомов водорода в $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Координаты ($\times 10^4$) молекул H_2O

Атом ¹	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1	2	3	4
O1	1095	5799	5855
H11	479(+77) ²	6583(+36)	5737(-52)
H12	440(-79)	5208(+63)	6357(+7)
O2	3777	4597	6166
H21	2997(+3)	5236(-2)	6709(+6)
H22	3600(-1)	3694(-2)	6479(-7)
O3	1759	2756	4845
H31	2200(+76)	1842(+29)	4499(-44)
H32	944(+1)	2617(-82)	5565(-24)
O4	3586	7533	4113
H41	3835(-25)	7636(+46)	4881(+7)
H42	3282(+4)	8459(-15)	3903(-42)
O5	5298	5446	1202
H51	5831(-19)	5062(+28)	367(-15)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4
H52	5655(+17)	6312(-14)	1261(+25)
O6	3412	296	3428
H61	3290(-63)	279(-24)	2599(+22)
H62	4358(+9)	574(+10)	3306(-60)

¹ Координаты атомов кислорода взяты из работы [4].

² В круглых скобках указаны смещения атомов водорода относительно координат "нулевого приближения", полученных моделированием водной решетки.

Из температурной зависимости ширины спектров ЯМР ^1H была оценена энергия активации диффузии молекул воды E_d . Предполагая, что температурные изменения частоты диффузионных прыжков следуют закону Аррениуса $\nu = \nu_0 \exp(-E_d/kT)$ и что ν_0 находится в области частот ν_l, ν_r , т.е. $0,5 - 1,3 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, было найдено, что E_d лежит в диапазоне $58 - 62 \text{ кДж/моль}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Модель водной решетки $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, построенная в статическом приближении с учетом только кулоновских взаимодействий атомов водорода, в целом, хорошо согласуется с данными ЯМР. Однако в области $30-100 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются более сильные температурные зависимости параметров λ и η , чем этого можно было бы ожидать на основании модельных расчетов (см. рис. 5). Отсюда следует, что водная подсистема в $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ не является "замороженной" и претерпевает изменения по мере развития диффузионной подвижности молекул. Наиболее вероятной причиной этих изменений является увеличение концентрации водных вакансий, на что непосредственно указывают данные ТГА (см. рис. 1). При значительной концентрации вакансий параметры λ и η могут отличаться от рассчитанных для идеальной системы как за счет возникновения неравнозначности заселения молекулами воды структурных позиций $\text{H}_2\text{O}(1-6)$, так и вследствие искажений пространственного распределения молекул вокруг вакансий. Отметим, что пространственное распределение H_2O сохраняет основные черты своего строения при нагреваниях кристалла до $\approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$; с дальнейшим ростом температуры наблюдаются резкие изменения значений λ и η , указывающие на радикальную перестройку водной решетки.

Существенной особенностью строения высоководного кристаллогидрата $\text{Ba}_2\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ является ненасыщенность его водной решетки водородными связями, так как в их формировании участвует половина имеющихся протонов. При этом, как видно из табл. 3, только три из образуемых Н-связей с длинами $2,78 - 2,92 \text{ \AA}$ могут быть отнесены к числу относительно сильных водородных связей. Другой важной особенностью является "канальный" характер вхождения в структуру части молекул воды, а также возможность их обмена между различными структурными позициями, что обеспечивает транспорт воды из объема кристалла. Очевидными следствиями перечисленных особенностей являются относительно низкие значения энергии активации диффузии H_2O и температур дегидратации кристалла.

Т а б л и ц а 3

Геометрические характеристики водородных связей

АТОМЫ	O...O(N) Å	H...O(N) Å	∠O—H—O(N), град
O4—H42..O6 ¹	2,78	1,86	159
O3—H31..O6	2,86	1,93	164
O1—H12..N2 ²	2,92	1,97	170
O6—H62..N3 ³	2,97	2,13	145
O4—H41..N3 ⁴	2,99	2,03	176
O3—H32..N2 ²	3,13	2,34	140

¹x, 1+y, z; ²-x, -y, -z; ³1-x, -y, -z; ⁴x, 1+y, 1+z.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 96-05-65887 и 96-03-32955).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov Yu.V., Virovets A.V., Fedorov V.E. et al. // Polyhedron. – 1995. – **14**. – P. 3171 – 3173.
2. Федоров В.Е., Ткачев С.В., Наумов Н.Г. и др. // Журн. неорган. химии (в печати).
3. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**. № 5. – С. 922 – 929.
4. Имото Х., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Там же. – 1997 (в печати).
5. Moroz N.K., Gabuda S.P. et al. // Abstracts of international symposium and exhibition on natural zeolites. – Bulgaria, Sofia, – 1995. – P. 30.
6. Pake G.E. // J. Chem. Phys. – 1948. – **16**. – P. 327 – 336.
7. Pedersen B. // Ibid. – 1964. – **41**. – P. 122 – 132.
8. Ducros P. // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. – 1960. – **LXXXIII**. – P. 85 – 112.
9. Габуда С.П., Лундин А.Г. // ЖЭТФ. – 1968. – **55**. – С. 1066 – 1069.
10. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J. // Intermolecular Forces / Eds. Pullmann B. Reidel. – Dordrecht, – 1981. – P. 331.
11. Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // J. Phys. Chem. – 1987. – **91**. – P. 6269 – 6275.
12. Яцимирский К.Б., Немошкаленко В.В., Назаренко Ю.П. и др. // Докл. АН СССР. – 1974. – **217**, № 6. – С. 1374 – 1377.

Институт неорганической химии СО РАН
Новосибирск
E-mail: moroz@che.nsk.su

Статья поступила
3 сентября 1997 г.