

УДК 546.32:546.33:546.39:546.786

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ СОЛЕЙ
НА ОСНОВЕ АНИОНА $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ПАРАВОЛЬФРАМАТА-Б****Е.В. Пересыпкина¹, А.В. Вировец¹, С.А. Адонин¹, П.А. Абрамов^{1,2}, А.В. Рогачев¹,
П.Л. Синкевич^{1,2}, В.С. Корнев^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: wkorenev@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 26 февраля 2013 г.

Кристаллизацией на воздухе путем медленного упаривания из вольфраматных растворов получены и структурно охарактеризованы новые смешанные соли паравольфрамат-аниона, $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $\text{Na}_{7,5}\text{K}_{2,5}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 22,2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

Ключевые слова: полиоксометаллаты, паравольфрамат-Б, смешанные соли, кристаллическая структура.

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой широкий класс металлоксидных полиядерных комплексов разнообразного строения, которые обладают богатым набором физико-химических свойств и в настоящее время активно изучаются специалистами в таких областях, как материаловедение, фотохимия и катализ [1—3]. На сегодняшний день получены многочисленные примеры гибридных материалов, построенных на базе ПОМ, относящихся к структурным типам Кеггина (например, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) и Доусона (например, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$). Полиоксометаллаты со структурой парадодкавольфрамата $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, а также производные данной структуры исследованы в значительно меньшей степени. Большинство полученных на сегодняшний день комплексов полианиона $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ представляет собой смешанные по катионному составу соли, которые могут рассматриваться как координационные полимеры [4—6]. В настоящей работе мы сообщаем о получении и кристаллической структуре двух новых смешанных солей паравольфраматного аниона, $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $\text{Na}_{7,5}\text{K}_{2,5}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 22,2\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1**).** К раствору вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,55 г, 1,67 ммоль) в 10 мл воды добавили 0,05 г $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (0,12 ммоль), pH раствора довели до 5,8 добавлением по каплям азотной кислоты. Реакционную смесь поместили в тефлоновый реактор и нагревали до 125 °С в течение 24 ч. Полученный при охлаждении оранжево-красный раствор медленно упаривали на воздухе, в результате чего были выделены с высоким выходом оранжево-красные кристаллы (~90 % в расчете на Rh), структура комплекса $\text{Na}_{12} \times [(\text{Rh}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2)(\text{H}_2\text{W}_9\text{O}_{33})_2] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ опубликована ранее [7]. При добавлении к маточному бледно-желтому раствору бромид аммония постепенно образуются бесцветные кристаллы соединения **1** с выходом 0,02 г (~4 % в расчете на W).

Получение $\text{Na}_{7,5}\text{K}_{2,5}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 22,2\text{H}_2\text{O}$ (2**).** К раствору $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,80 г, 2,42 ммоль) в 10 мл воды добавили 0,20 г $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (0,48 ммоль), pH раствора установили равным 6,0 добав-

лением по каплям азотной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 20 мин при 50 °С, при этом первоначально оранжево-красный раствор постепенно позеленел. Медленное упаривание раствора на воздухе приводит к образованию двух типов кристаллов — красных и серо-зеленых. Красные кристаллы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, структура комплекса $\text{Na}_3\text{K}_5[\text{Pt}_2(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ опубликована ранее [8]. Серо-зеленые кристаллы идентифицированы как **2** методом РСА.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединений **1** и **2** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при пониженной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 55^\circ$ (**1**) и 60° (**2**). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [9]. Структура соединений **1** и **2** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXTL [10]. Гидратные молекулы воды и катионы натрия в **2** частично разупорядочены, в связи с чем атомы натрия и кислорода, занимающие свои позиции менее чем на 1/2, уточня-

Т а б л и ц а 1

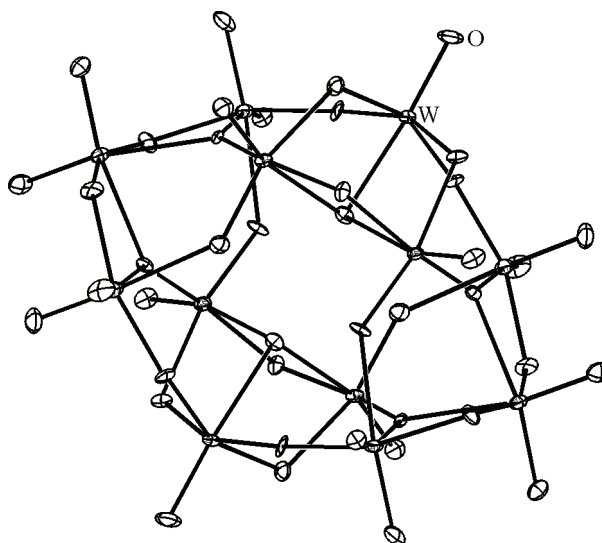
Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения 1 и 2

Соединение	$\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1)	$\text{Na}_{7,5}\text{K}_{2,5}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 22,2\text{H}_2\text{O}$ (2)
Код ICSD	425819	424568
Брутто-формула	$\text{H}_{58}\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{54}\text{W}_{12}$	$\text{H}_{46,40}\text{K}_{2,50}\text{Na}_{7,50}\text{O}_{64,20}\text{W}_{12}$
Мол. масса	3286,72	3550,35
Температура, К	150,0(2)	100,0(2)
Излучение (λ , Å)	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a, b, c , Å	12,0116(7), 14,0777(8), 15,5729(8)	10,7706(8), 12,0242(10), 13,0862(11)
α, β, γ , град.	105,6020(10)	102,649(2), 107,609(2), 108,305(2)
V , Å^3	2536,3(2)	1438,3 (2)
Z	2	1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4,304	4,099
μ , мм ⁻¹	27,235	24,251
$F(000)$	2912	1578
Форма кристалла (размеры, мм)	0,11×0,08×0,04	0,10×0,08×0,02
Область сбора данных по θ , град.	1,98—27,50	2,09—30,0
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 14$, $-19 \leq l \leq 20$	$-15 \leq h \leq 10$, $-16 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 18$
Измер. / независ. отражений	16633 / 5819	11854 / 8180
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	5002	6229
Метод уточнения	Полноматричный по F^2	Полноматричный по F^2
Число уточняемых параметров	343	421
GOOF	1,154	1,019
R_1 (по F для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$)	0,0277	0,0514
wR_2 (по F^2 для всех отражений)	0,0668	0,1400
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	1,586 / -1,103	3,98 / -4,13

Анион $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ в **2** (эллипсоиды 50%-й вероятности)

лись в изотропном приближении. Атомы водорода в обеих структурах не локализованы в присутствии тяжелых атомов.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, fax: (+49)7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером 425819 и 424568 соответственно. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование аниона паравольфрамата-Б в описанных условиях протекает параллельно основному курсу реакции. При этом температурный фактор, по-видимому, не играет заметной роли, так как выходы обоих продуктов сопоставимы как при умеренном непродолжительном нагревании, так и при гидротермальном синтезе. Определяющим условием, по-видимому, является значение pH реакционной среды. Хорошо известно, что при подкислении растворов вольфраматов в интервале pH 5—7,8 быстро образуются анионы $[\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2]^{6-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{HW}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, но соли, которые обычно кристаллизуются из таких растворов, содержат додекамерный анион паравольфрамата-Б [11]. В наших условиях в обоих случаях происходит смещение равновесия за счет конденсации вольфрамат-анионов с ионами благородных металлов, что сопровождается понижением pH раствора и благоприятствует образованию паравольфраматов.

В структурах **1** и **2** длины связей в анионе $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (см. рисунок) имеют типичные значения (табл. 2). Расстояния K—O в **2** варьируют в интервале 2,615(10)—2,996(10) Å, расстояния Na—O попадают в интервал 2,319(9)—2,478(9) в **1** и 2,297(11)—2,516(9) Å в **2**.

Соединение **1** изоструктурно известному $\text{Na}_2\text{K}_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [12] и может быть описано как результат изоморфного замещения катионов аммония на K^+ . Ранее соль такого же состава, $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_8[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, была выделена в виде ромбических кристаллов [13]. По отношению к ней структура **1** является моноклинной полиморфной модификацией.

Т а б л и ц а 2

Геометрические параметры изополианионов в структурах **1** и **2** (Å, град.)

Соединение	1	2
W=O	1,724(6)—1,773(7)	1,716(10)—1,799(9)
W— μ_3 —O(H)	2,251(6)—2,253(6)	2,255(8)—2,263(9)
W— μ_2 —O	1,813(6)—2,191(6)	1,792(8)—2,236(8)
W— μ_3 —O	1,892(6)—2,240(7)	1,899(8)—2,315(9)
W— μ_3 —O(H)—W	95,1(2)—96,5(2)	94,7(3)—97,4(3)
W— μ_2 —O—W	114,6(3)—118,4(3)	114,7(5)—120,0(4)
	136,6(3)—147,7(4)	137,3(5)—150,3(5)
W— μ_3 —O—W	93,7(2)—94,6(2)	93,0(3)—94,4(3)
	124,5(3)—139,9(3)	126,1(4)—139,4(5)

Соединение **2** близко по параметрам элементарной ячейки к описанному в [14] соединению состава $(\text{H}_3\text{O})_3((\text{K}(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8)_2(\text{Na}_{0,5}\text{H}_2\text{O})_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Мотив расположения анионов в **3** совпадает с таковым **2**, однако строение катионной подрешетки существенно отличается. Позиции катионов гидроксония в **3** не найдены объективно, а, по-видимому, были приписаны лишь исходя из баланса заряда. При этом в структуре **3** имеются аномально короткие расстояния $\text{K}(1)\text{—O}$ (2,34—2,53 Å), характерные скорее для Na—O . Однако гипотеза о том, что позиция $\text{K}(1)$ ошибочно приписана калию вместо натрия, противоречит значению эквивалентного теплового параметра атома калия $0,0175(7) \text{ \AA}^{-2}$, сопоставимому с U_{iso} атомов вольфрама. Следует отметить, что в условиях синтеза не упоминаются другие тяжелые катионы, способные создавать такое координационное окружение. Кроме того, в структуре **3** наблюдаются сильно укороченные контакты $\text{O}\dots\text{O}$ ($\sim 1,4\text{—}2,3 \text{ \AA}$), что при полной занятости некоторых из позиций атомами кислорода указывает на пропущенное авторами разупорядочение. Атом $\text{O}(35)$ образует контакты с $\text{O}(7)$, $\text{O}(10)$, $\text{O}(13)$, $\text{O}(31)$, $\text{O}(32)$ и $\text{O}(38)$, с расстояниями и взаимным расположением по октаэдру, характерными для катиона натрия. Этой позиции противоречит атом $\text{O}(37)$ ($\text{O}\dots\text{O} 1,42 \text{ \AA}$), который может соответствовать второму положению катиона натрия, как в структуре **2**. Для этого (минорного) положения не удается выделить полного октаэдрического окружения в отсутствие данных об остаточных пиках электронной плотности, однако имеются три контакта с атомами кислорода длиной 2,46—2,69 Å. Если предположить, что в позиции $\text{K}(1)$ находится Na^+ , и в мажорной позиции $\text{O}(35)$ и минорной $\text{O}(37)$ в сумме находится еще один Na^+ , то на один десятизарядный анион паравольфрамата будет приходиться ровно 10 катионов натрия. К сожалению, в отсутствие первичных экспериментальных данных **3** проверить эту гипотезу невозможно. В литературе отсутствуют данные о структуре $\text{Na}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ с такими параметрами ячейки, однако имеются сведения об изоструктурном $\text{Na}_9[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{42}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Структура **4** решена в альтернативной установке триклинной элементарной ячейки, которая приводится к наблюдаемой в **2** и **3** при помощи матрицы $(-1\ 0\ 0 / 0\ -1\ 0 / 1\ 1\ 1)$. Дополнительное протонирование паравольфрамат-аниона постулировано по данным цикловольтамперометрии, однако позиции атомов H из данных РСА не обнаружены.

Таким образом, поскольку истинный состав соединения **3** остается неясен, вопрос о взаимосвязи его структуры с другими представителями этого структурного ряда, соединениями **2** и **4**, остается открытым.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.1185.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller A., Kögerler P. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **199**, N 1. – P. 335.
2. Long D.L., Burkholder E., Cronin L. // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – **36**, N 1. – P. 105.
3. Sun C.Y., Liu S.X., Liang D.D. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2009. – **131**, N 5. – P. 1883.
4. Giménez-Saiz C., Galán-Mascarós J.R., Triki S. et al. // *Inorg. Chem.* – 1995. – **34**, N 2. – P. 524.
5. Lin B.Z., Chen Y.M., Liu P.D. // *Dalton Trans.* – 2003. – N 12. – P. 2474.
6. Li B., Bi L.H., Li W. et al. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**, N 12. – P. 3337.
7. Sokolov M.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al. // *Chem. Commun.* – 2012. – **48**, N 53. – P. 6666.
8. Sokolov M.N., Adonin S.A., Peresyapkina E.V. et al. // *Dalton Trans.* – 2012. – **41**, N 39. – P. 11978.
9. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
10. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. (2003) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
11. Cruywagen J.J., van der Merwe I.F.J. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1987. – N 7. – P. 1701.
12. Chrissafidou A., Fuchs J., Hartl H. et al. // *Z. Naturforsch. B.* – 1995. – **50**, N 2. – S. 217.
13. d'Amour H., Allmann R. // *Z. Kristallogr.* – 1973. – **138**, N 1. – S. 5.
14. Yuan L., Qin C., Wang X. et al. // *Z. Naturforsch. B.* – 2008. – **63**, N 10. – S. 1175.