

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.27:546.36:546.786

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВОЙНОЙ СОЛИ $\text{Cs}_8[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}][\text{RhCl}_6] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ © 2010 М.Н. Соколов^{1,2*}, В.С. Коренев¹, Е.В. Пересыпкина¹,
В.П. Федин^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 9 апреля 2010 г.

Нагреванием $[\text{HBW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ с $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ в присутствии избытка вольфрамата на воздухе с последующей кристаллизацией в присутствии CsCl получена и структурно охарактеризована двойная соль состава $\text{Cs}_8[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}][\text{RhCl}_6] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, для которой методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура. Структура ионная, в ней присутствуют катионы Cs^+ , анионы $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ со структурой Кеггина и октаэдрические анионы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

Ключевые слова: гетерополивольфраматы, бор, родий, двойные соли, кристаллическая структура.

Полиоксометаллаты (ПОМ) активно изучаются в качестве катализаторов разнообразных процессов, особое место среди которых занимают реакции окисления. Во многих вариантах таких реакций ПОМ используется в комбинации с металлом платиновой группы (Pd, Ru, Rh, Ir). Известны как гомогенные, так и гетерогенные варианты процессов окисления в двухкомпонентных системах ПОМ — комплекс металла платиновой группы. Детали процессов окисления в таких системах до сих пор мало изучены, а данные о составе и структурах твердых фаз, которые могут быть выделены оттуда, практически отсутствуют [1]. На наш взгляд, хорошо охарактеризованные индивидуальные кристаллические двойные соли на основе ПОМ и комплексов платиновых металлов являются не только удобными предшественниками катализаторов, но и сами могут служить гетерогенными катализаторами, учитывая высокую термическую стабильность ПОМ. В настоящей работе мы сообщаем о получении и кристаллической структуре двойной соли состава $\text{Cs}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}][\text{RhCl}_6] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Экспериментальная часть. К раствору $\text{K}_8\text{H}[\text{BW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [2] (0,20 г, 0,06 ммоль) добавляли 0,04 г K_2WO_4 (0,12 ммоль), доводили pH с помощью соляной кислоты до 2,5 и добавляли 0,03 г (0,06 ммоль) $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3]. Смесь выдерживали сутки при 60 °С. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавляли 0,20 г (1,20 ммоль) CsCl , раствор снова нагревали до 85 °С до растворения первоначально выпавшего осадка и выдерживали до тех пор, пока цвет раствора изменился на розовый. При охлаждении до комнатной температуры получены монокристаллы **1** розового цвета.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов

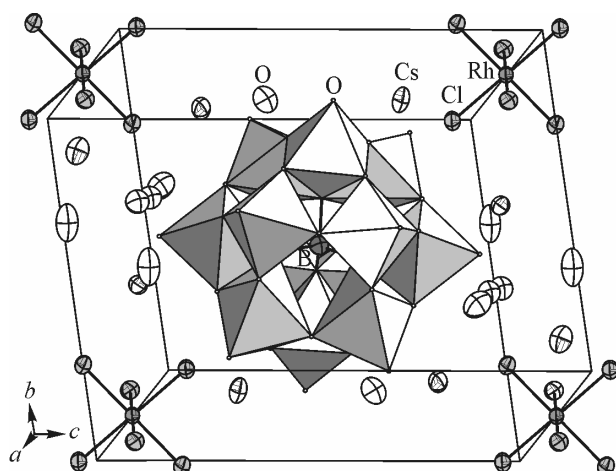
* E-mail: caesar@niic.nsc.ru

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для **1**

Брутто-формула	$H_{11}BCl_6Cs_8O_{45,5}RhW_{12}$
Мол. масса	4334,99
Температура, К	150,0(2)
Излучение (λ , Å)	MoK $_{\alpha}$ (0,71073)
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$P\bar{1}$
a, b, c , Å	11,0369(4), 11,3538(4), 13,7899(4)
α, β, γ , град.	96,2900(10), 110,5680(10), 114,5530(10)
V , Å ³	1403,76(8)
Z	1
d_x , г/см ³	5,128
μ , мм ⁻¹	30,247
$F(000)$	1855
Размеры кристалла, мм	0,15×0,13×0,11
Область сбора данных по θ , град.	2,25—32,54
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 20$
Измер. / независ. отражений	16504 / 7741 ($R_{int} = 0,0288$)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	6155
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	359
GOOF	1,027
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0,0528
wR_2 (все отражения)	0,1162
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-4,383 / 2,945

до $2\theta = 55^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [4]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [5]. Остаточные пики электронной плотности находятся на атомах вольфрама, что вызвано объективными сложностями при учете поглощения. Гидратные молекулы воды частично разупорядочены, и атомы водорода на них не были локализованы. CIF файл с полной информацией по структуре **1** депонирован в ICSD (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, fax: (+49)7247-808-666; e-mail crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером 421606. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в таблице.

Результаты и их обсуждение. Двойная соль **1** выделена при попытке получить комплекс аниона $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$ с Rh(III) в качестве гетерометалла. При этом учитывалась способность иона $[BW_{13}O_{46}]^{11-}$, который получается *in situ* из лакунарного кеггиновского комплекса $[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ и вольфрамата [6], эффективно координировать гетерометаллы, например, Sn(IV) [7]. Однако в наших условиях произошло превращение $[HBW_{11}O_{39}]^{8-}$ в $[BW_{12}O_{40}]^{10-}$, одновременно Rh(II) окисляется в Rh(III), который в присутствии хлорид-ионов образует $[RhCl_6]^{3-}$. В результате в присутствии ионов Cs^+ выделена смешанная по аниону соль **1**. Кристаллическая структура представляет собой упаковку крупных анионов кеггиновского типа $[\alpha-BW_{12}O_{40}]^{5-}$ и октаэдрических анионов $[RhCl_6]^{3-}$, в пустотах которой находятся катионы цезия и частично разупорядоченные гидратные молекулы воды (см. рисунок). Крупные анионы $[\alpha-BW_{12}O_{40}]^{5-}$ и $[RhCl_6]^{3-}$ упакованы по искаженному ГЦК-закону. Длины связей Rh—Cl в centrosymmetric октаэдре $[RhCl_6]^{3-}$ варьируют в узком интервале 2,344(3)—2,355(3) Å, валентные углы находятся в пределах 89,37(13)—90,63(13)°, что указывает на отсутствие сколько-нибудь значи-



Вид кристаллической структуры $\text{Cs}_8[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}][\text{RhCl}_6] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (эллипсоиды 50%-й вероятности). Показана одна из двух равновероятных ориентаций тетраэдра $\{\text{BO}_4\}$.

Длины связей, Å: В—О 1,448(16)—1,604(18), W=O 1,675(12)—1,696(10), W—O_В 2,305(17)—2,488(18), W—O_W 1,840(16)—1,926(15). Валентные углы, град.: O—W—O 84,1(7)—102,2(8) и 159,2(8)—161,1(8), W—O—W 134,4(7)—136,7(8), W—O_В—W 90,1(6)—95,5(7)

тельного искажения октаэдра и согласуется со структурными параметрами анионов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в других солях [8, 9]. Длины связей и углы в структуре изолированного аниона $[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ имеют обычные значения [10, 11]. В кристалле этот кеггиновский анион находится в центре инверсии, что обуславливает разупорядоченность тетраэдрического окружения атома бора по двум позициям. Разупорядоченные атомы кислорода расположены по вершинам псевдо-куба, образованного наложением двух тетраэдров $\{\text{BO}_4\}$. Эту разупорядоченность можно представить как наложение двух ориентаций α -изомера. Причиной является наличие 8 треугольных граней в кубооктаэдрическом "каркасе" из атомов вольфрама, которое допускает равноценное размещение тетраэдра BO_4 по треугольным граням двумя разными способами. Валентные углы O—B—O лежат в интервале 105,9(9)—114(1)°.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований 09-03-93105.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill C.L., Prosser-Mc.Cartha C.M. // *Coord. Chem. Rev.* – 1995. – **143**. – P. 407.
2. Tézé A., Michelon M., Hervé G. et al. // *Inorg. Chem.* – 1997. – **36**. – P. 505.
3. Winkhaus G., Ziegler P. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1967. – **350**. – P. 51.
4. Sheldrick G.M. SADABS, Program for empirical X-ray absorption correction, Bruker-Nonius, 1990.
5. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. (2003) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
6. Leclerc-Laronze N., Marrot J., Hervé G. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2007. – **13**. – P. 7234.
7. Reinoso S., Dickman M., Matei M.F. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 4383.
8. Reiss G.J. // *Z. Krystallogr.* – 2002. – **217**. – P. 550.
9. Treiber U., Zwilling M., Schweda E. // *Z. Naturforsch. B.* – 1986. – **41**. – P. 1.
10. Fletcher H., Allen C.C., Burns R.C. et al. // *Acta Cryst. Ser. C.* – 2001. – **57**. – P. 505.
11. Yamase T., Ishikawa E.J. // *Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1996. – P. 1619.