

УДК 546.881:548.33

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ **П.А. Абрамов^{1,2}, М.Н. Соколов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: abramov@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 18 августа 2016 г.

Диффузия паров ацетона в раствор $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ при pH 9,5 приводит к кристаллизации комплекса $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (**1**), состав и строение которого были определены методом рентгеноструктурного анализа. Благодаря координации катиона натрия к треугольной грани аниона возникает возможность локализовать места протонирования аниона в силу невозможности разупорядочения и образования сильных водородных связей между анионами.

DOI: 10.26902/JSC20170719

Ключевые слова: гексаниобат, натрий, рентгеноструктурный анализ.**ВВЕДЕНИЕ**

Полиоксометалаты (ПОМ) представляют собой обширный класс неорганических соединений, обладающих уникальной реакционной способностью, обширным структурным многообразием и практически неограниченными возможностями для модификации [1–5]. Среди всех многочисленных представителей этого класса соединений особенно выделяются полиниобаты и политанталаты, которые существуют в щелочных водных растворах в виде оксо- или оксогидроксокомплексов [6]. При pH 7–14 ниобий и тантал формируют классические анионы Линдквиста $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, которые представляют собой октаэдры из фрагментов $\{\text{MO}_6\}$, связанных между собой таким образом, что пять из шести атомов кислорода являются общими (рис. 1, а).

При более высоких значениях pH в жестких условиях эти анионы способны перестраиваться в гигантские полиниобаты. Изучение поведения этих объектов до сих пор носит поверхностный характер и касается в основном химии ниобия [6]. Благодаря тому, что ниобий обладает диагональным сходством с титаном, ПОМ на основе ниобия (и тантала) могут служить перспективными катализаторами фоторазложения воды по аналогии с процессами, протекающими на поверхности диоксида титана [7, 8]. Гексаниобаты и гексатанталаты демонстрируют уникальную особенность — явление аномальной растворимости, т.е. для этих полиоксометалатных анионов характерно увеличение растворимости при увеличении размера катиона, поэтому наибольшей растворимостью обладают их цезиевые соли [6]. Это связано с особенностями прямой координации ионов щелочных металлов к гексаниобатам и гексатанталатам. В данном исследовании удалось выделить и охарактеризовать новую натриевую соль дважды протонированного гексаниобата, в структуре которой только один катион натрия координирован к аниону $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ был получен по методике, описанной в работе [9].

Синтез 1: 0,1 г $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (0,078 ммоль) растворили в 4 мл дистиллированной воды при 90 °С, к полученному раствору медленно при перемешивании добавили 0,1 М HCl до pH 9,5. Охлажденный раствор поместили на ночь в пары ацетона при 2 °С, что приводит к образованию бесцветных кристаллов комплекса $\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ **1**, состав и строение которых были определены методом РСА.

РСА. Строение соединения **1** установлено методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 100 К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ω - и ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [10]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELX 2014/7 [11] в программе ShelXle [12]. Часть атомов водорода молекул кристаллизационной воды и оба протона аниона $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ локализованы на основании структурных данных, характеристики водородных связей приведены в табл. 1. Остальные атомы водорода разупорядоченных молекул воды добавлены в формулу из геометрических соображений без уточнения.

CIF-файл, содержащий полную информацию по исследованной структуре, был депонирован в ISDB (Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) под номером CSD 431742. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры некоторых водородных связей в кристаллической структуре комплекса **1**

D—H	$d(\text{D—H}) \text{ \AA}$	$d(\text{H} \dots \text{A}) \text{ \AA}$	$\angle \text{DHA}$, град.	$d(\text{D} \dots \text{A}) \text{ \AA}$	A	Код симметрии
O13—H2	0,657	2,032	171,81	2,683	O20	$[-x+1, -y+2, -z+1]$
O14—H1	0,671	2,121	169,18	2,783	O12	$[-x+1, -y+2, -z+1]$
O9W—H18W	0,785	2,115	164,39	2,879	O12	$[x-1, y+1, z]$
O8W—H16	0,807	2,017	164,78	2,803	O4	
O7W—H13	0,677	2,302	168,09	2,968	O14	$[-x, -y+3, -z+1]$
O7W—H14	0,765	2,158	172,44	2,918	O19	$[x-1, y+1, z]$
O5W—H11	0,900	2,018	171,01	2,910	O17	
O4W—H9	0,779	2,332	164,20	3,089	O17W	$[-x-1, -y+3, -z+1]$
O4W—H10	0,744	2,051	161,78	2,768	O6	$[-x, -y+3, -z+1]$
O3W—H7	0,776	2,001	175,21	2,775	O19	$[-x, -y+2, -z+1]$
O3W—H8	0,745	2,028	171,19	2,767	O20	$[x-1, y, z]$
O1W—H3	0,774	2,103	164,90	2,857	O5	$[-x, -y+2, -z+1]$
O1W—H4	0,824	1,975	153,85	2,739	O3W	$[-x, -y+2, -z+1]$
O20W—H32	0,906	1,932	172,30	2,832	O16	$[x-1, y+1, z]$
O20W—H31	0,710	2,135	158,30	2,807	O11W	$[x-1, y, z]$
O21W—H34	0,722	2,335	158,29	3,018	O9	$[x, y, z+1]$
O21W—H33	0,520	2,319	155,17	2,799	O15W	$[-x, -y+3, -z+1]$
O19W—H30	0,960	1,973	159,90	2,893	O11	$[x-1, y+1, z]$
O17W—H27	0,841	1,978	160,03	2,783	O19	$[x-1, y+1, z]$
O14W—H24	0,705	2,057	163,24	2,739	O10	$[-x, -y+3, -z]$
O14W—H23	0,840	1,971	165,04	2,791	O11	$[x-1, y+1, z]$
O11W—H21	0,852	1,918	174,87	2,768	O2	

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для соединения 1

Соединение	$\text{Na}_{10}[\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$
Код ICSD	431742
Брутто-формула	$\text{H}_{104}\text{Na}_{12}\text{Nb}_{12}\text{O}_{88}$
Мол. масса	2903,63
Температура, К	100,0(2)
Излучение λ , Å	0,71073
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> -1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	11,7841(5), 12,6099(5), 15,1236(6)
α , β , γ , град.	83,057(2), 89,694(2), 64,061(2)
<i>V</i> , Å ³	2003,25(14)
<i>Z</i>	1
μ , мм ⁻¹	1,85
Размер кристалла, мм	0,20×0,12×0,08
Область сбора данных по θ , град.	2,3—27,6
Интервалы индексов отражений	$-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$
Измер. / независ. отражений	27762 / 9213 ($R_{\text{int}} = 0,038$)
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	7433
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	161
GOOF	1,03
R_1 (по $ F ^2$ для отражений с $I \geq 2\sigma(I)$)	0,034
wR_2 (по $ F ^2$ для всех отражений)	0,081
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	−0,90 / 1,55

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным методом получения различных солей шестиядерного аниона $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ является сплавление пентоксида ниобия и гидроксида щелочного металла. Полученный плав экстрагируют водой и кристаллизуют продукты в различных условиях в зависимости от типа катиона [13, 14]. Хотя натриевые и калиевые соли были известны уже давно, в случае лития строение $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ было определено только в 2014 г. [15]. Для ПОМ ниобия и тантала характерно явление аномальной растворимости, т.е. кристаллизация комплекса происходит лучше в сочетании небольшой катион (Na^+) — крупный анион, а не в более типичном случае крупного катиона ($\text{K}^+ - \text{Cs}^+$) и крупного аниона, характерного, например, для ПОМ металлов шестой группы [6]. Причина такого поведения кроется в координации катионов щелочных металлов к полиоксоанионам в растворе. Система $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ — щелочной металл в твердой фазе является классическим примером увеличения ионной ассоциации при движении по таблице сверху вниз, когда большие, слабо гидратированные ионы (Cs^+) образуют ионные ассоциаты не через молекулы воды, а напрямую [6, 14]. Рассматривая только непосредственную координацию ионов щелочного металла к граням $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ посредством связывания с тремя кислородными лигандами граней ("шапочная координация"), можно обнаружить, что $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ координирует два катиона Li^+/Na^+ , четыре катиона K^+ , а катионы Rb/Cs^+ занимают все восемь доступных позиций. В растворе методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) было показано, что в растворе АОН ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) заряд гексаниобатов полностью скомпенсирован за счет образования ассоциатов $\text{A}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]$ [16].

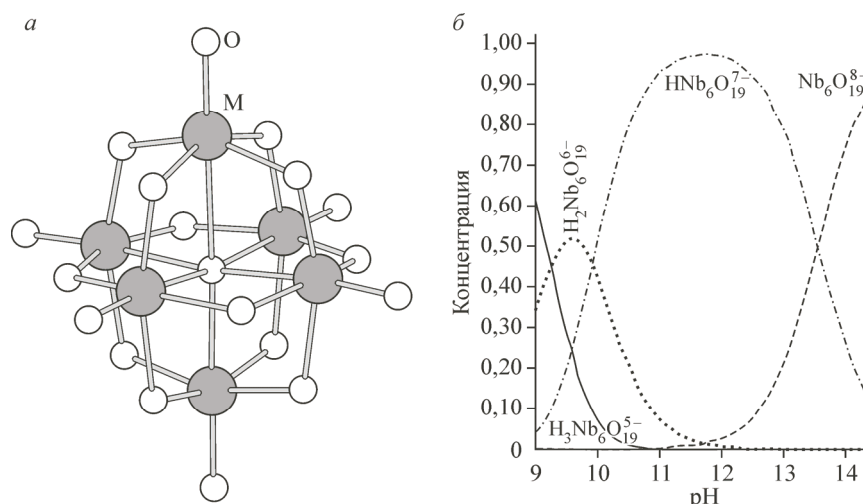


Рис. 1. Структура полиядерного оксоаниона $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M = Nb, Ta$) типа Линдквиста (а); распределение протонированных форм в растворе для $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ (б)

В связи с высокой плотностью заряда гексаниобат обладает другой особенностью — склонностью к протонированию в твердой фазе и в растворе (рис. 1, б). При растворении соли гексаниобата в чистой воде pH возрастает до 12 за счет протонирования молекулами воды и высвобождения гидроксид-ионов, что говорит о высокой основности гексаниобата. Показано, что в растворах калиевой соли гексаниобат присутствует в виде $[H_3Nb_6O_{19}]^{5-}$ (pH = 8), $[H_2Nb_6O_{19}]^{6-}$ (pH = 10), $[HNb_6O_{19}]^{7-}$ (pH = 12) и $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ (pH = 14) [17]. Для гексатанталата также была показана возможность существования в виде трех протонированных форм $[HTa_6O_{19}]^{7-}$, $[H_2Ta_6O_{19}]^{6-}$ и $[H_3Ta_6O_{19}]^{5-}$ [18]. Однако в случае гексатанталата было показано, что даже в растворе Nb_4OH этот анион присутствует в виде $[H_2Ta_6O_{19}]^{6-}$ [19].

В структуре описанного ранее $Na_7H[Nb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$ [20] имеется четыре независимые позиции катионов натрия (рис. 2), три из которых имеют непосредственную координацию к гексаниобату. В структуре выделенного в данном исследовании комплекса **1** присутствует несколько особенностей, не наблюдаемых ранее. Основной структурной единицей кристаллической упаковки этого комплекса является димер $\{Na(H_2O)_2(H_2Nb_6O_{19})\}_2^{10-}$, в котором каждый катион натрия координирован тремя кислородными лигандами треугольной грани $\{Nb_3O_3\}$ аниона Линдквиста и тремя молекулами кристаллизационной воды. Две из них выполняют мостиковую функцию, связывая катионы натрия, а третья является терминальной.

Относительно оси Na—Na гексаниобатные анионы находятся в *транс*-ориентации (рис. 3). Образование таких димерных структур ранее наблюдалось только в случае катиона лития в структуре $Li_8[Nb_6O_{19}] \cdot 15,5H_2O$, но анионы в этой соли находились в *цис*-ориентации относительно оси Li—Li [15]. Следующей особенностью является двойное протонирование аниона $[Nb_6O_{19}]^{8-}$, причем позиции обеих гидроксогрупп можно легко локализовать, проанализировав расстояния Nb—O и бли-

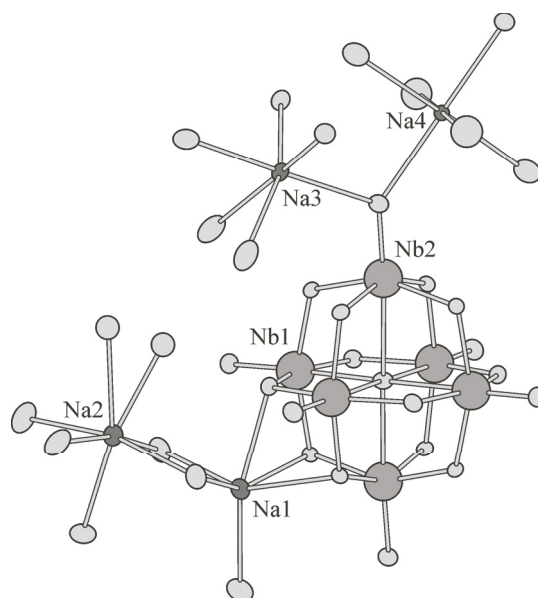


Рис. 2. Независимые позиции катионов натрия в кристаллической структуре $Na_7H[Nb_6O_{19}] \cdot 15H_2O$

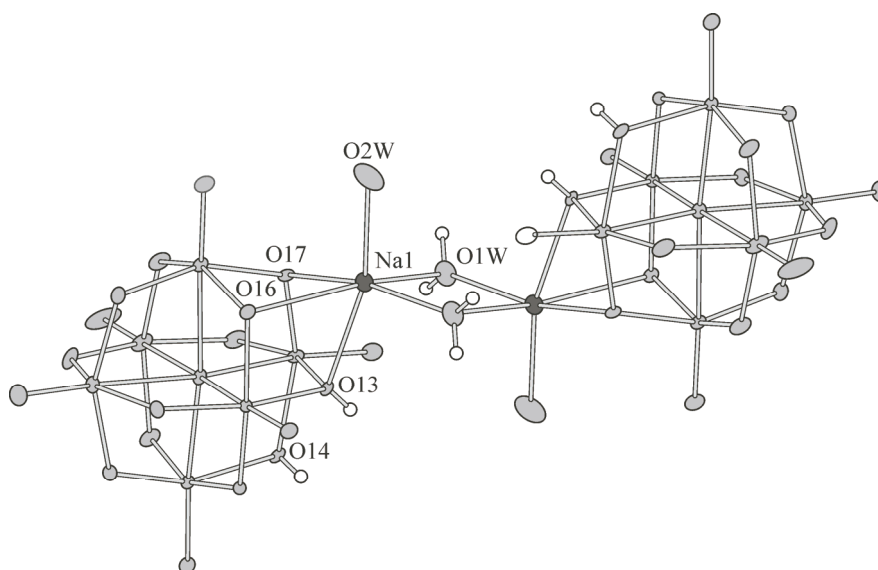


Рис. 3. Строение димера $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ в кристаллической структуре комплекса **1**

жайшее окружение мостиковых оксидных лигандов. Типичная длина связи Nb—O составляет 1,7—1,9 Å, в то время как ее удлинение до расстояния, превышающего 2,0 Å, свидетельствует о протонировании с образованием фрагмента Nb—OH. Соответственно, в структуре комплекса **1** длины связей М—О в предполагаемых местах протонирования равны: $d(\text{Nb1—O13}) = 2,152(3)$; $d(\text{Nb4—O13}) = 2,126(3)$; $d(\text{Nb2—O14}) = 2,140(3)$; $d(\text{Nb4—O14}) = 2,129(3)$ Å. Кроме того, протонирование вызывает появление дополнительных укороченных контактов с молекулами кристаллизационной воды или соседними анионами, как это и происходит в структуре комплекса **1** (рис. 4), $d(\text{O13—O20}) = 2,683(3)$; $d(\text{O14—O12}) = 2,783(3)$ Å. В кристаллической структуре ком-

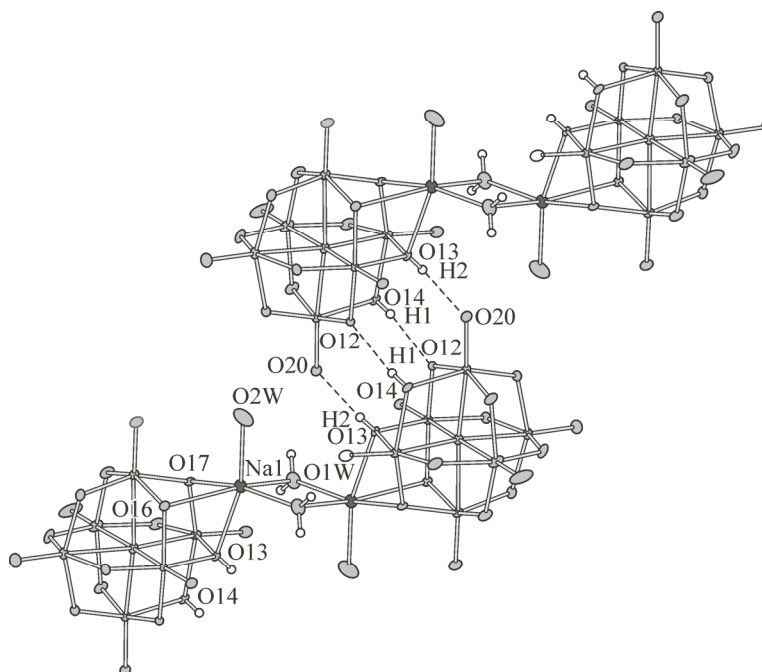


Рис. 4. Образование водородных связей между протонированными анионами $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ в кристаллической структуре комплекса **1**

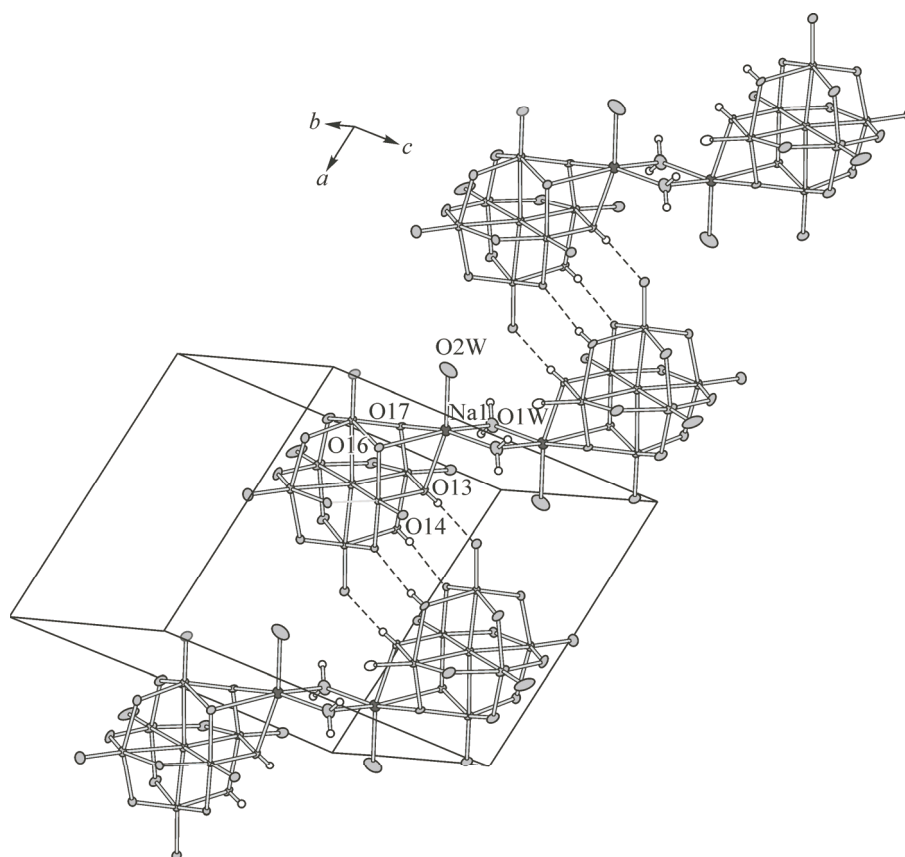


Рис. 5. Образование цепочек из анионов $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ за счет водородных связей в кристаллической структуре комплекса **1**

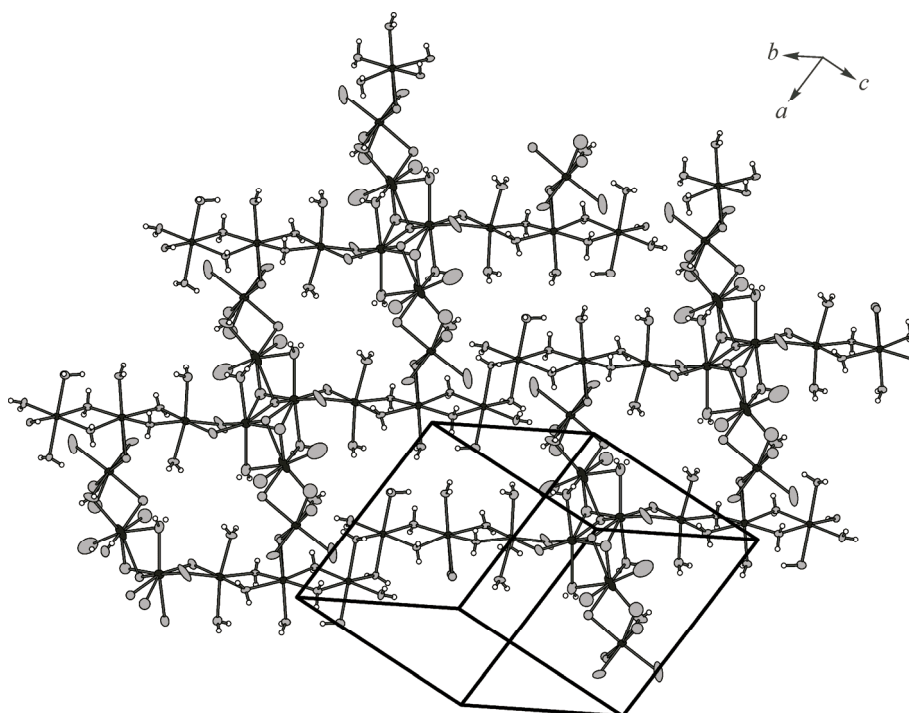


Рис. 6. Слои из катионов натрия и молекул кристаллизационной воды в кристаллической структуре комплекса **1**

плекса **1** удалось локализовать оба протона напрямую из данных РСА эксперимента. Укороченные контакты между протонированными гексаанионами $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ ранее наблюдались только в структурах $\text{Cs}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_6[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [14]. Недавно М. Найман с соавторами удалось показать существование димеров протонированных анионов Линдквиста в растворе методом малоуглового рассеяния [21]. Стоит отметить, что в случае однократного протонирования гексаниобата натрия или калия локализовать положение гидроксогруппы прямым методом не удалось, но в литературе имеются обширные исследования этих структур методами ЯМР [22].

Образование водородных связей между соседними димерами $\{\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})\}_2^{10-}$ приводит к возникновению бесконечных анионных цепочек в кристаллической структуре комплекса **1** в кристаллографическом направлении [100] (рис. 5).

Наконец, еще одной особенностью полученной структуры является отсутствие координации других катионов натрия к высокозарядному аниону $[\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{6-}$, что является крайне нетипичным для химии полиоксониобатов и танталатов. Для сравнения, в известной структуре натриевой соли $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ анион окружен шестью катионами. В кристаллической структуре **1** катионы объединяются в бесконечные цепочечные структуры за счет мостиковых молекул кристаллизационной воды (рис. 6), которые связаны с анионными цепочками только посредством водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 14-13-00645.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Izarova N.V., Pope M.T., Kortz U. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – **51**. – P. 2.
2. Lv H., Geletii Y.V., Zhao C. et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7572.
3. Cronin L., Müller A. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7333.
4. Cadot E., Sokolov M.N., Fedin V.P. et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – **41**. – P. 7335.
5. Walsh J.J., Bond A.M., Forster R.J., Keyes T.E. // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – **306**. – P. 217.
6. Nyman M. // *Dalton Trans.* – 2011. – **40**. – P. 8049.
7. Huang P., Qin C., Su Z.-M. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – **134**. – P. 14004.
8. Li S., Liu S., Liu S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – **134**. – P. 19716.
9. Abramov P.A., Abramova A.M., Peresypkina E.V. et al. // *J. Struct. Chem.* – 2011. – **52**. – P. 1012.
10. Bruker. SADABS Bruker AXS Inc. – Madison, Wisconsin, USA, 2001.
11. Sheldrick G.M. // *Acta Cryst.* – 2015. – **C71**. – P. 3.
12. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Cryst.* – 2011. – **44**. – P. 1281.
13. Anderson T.M., Rodriguez M.A., Bonhomme F. et al. // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 4517.
14. Nyman M., Alam T.M., Bonhomme F. et al. // *J. Clust. Sci.* – 2006. – **17**. – P. 197.
15. Hou Y., Fast D.B., Ruther R.E. et al. // *J. Solid State Chem.* – 2015. – **221**. – P. 418.
16. Antonio M.R., Nyman M., Anderson T.M. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – **48**. – P. 6136.
17. Black J.R., Nyman M., Casey W.H. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – **70**. – P. A53.
18. Balogh E., Anderson T.M., Rustad J.R. et al. // *Inorg. Chem.* – 2007. – **46**. – P. 7032.
19. Matsumoto M., Ozawa Y., Yagasaki A. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2011. – **14**. – P. 115.
20. Goiffon A., Philippot E., Maurin M. // *Rev. Chim. Min.* – 1980. – **17**. – P. 466.
21. Fullmer L.B., Molina P.I., Antonio M.R., Nyman M. // *Dalton Trans.* – 2014. – **43**. – P. 15295.
22. Alam T.M., Nyman M., Cherry B.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – **126**. – P. 5610.