

УДК 541.49:546.77

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАМОЛИБДЕНОДИКОБАЛЬТАТА(II) АММОНИЯ СОСТАВА $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **Г.З. Казиев¹, О. Сауль Киньонес², А.Ф. Степнова¹, В.Н. Хрусталёв^{3,4},
А. де Ига², Н.А. Панурина¹**¹Московский педагогический государственный университет, Россия

E-mail: gkaziev@mail.ru

²Автономный университет Метрополитана Аскапоцалько, Мексика³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия⁴Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Статья поступила 7 апреля 2014 г.

Синтезирован и исследован рентгеноструктурным, ИК спектроскопическим и термогравиметрическим методами октамолибденодикоальтат(II) аммония состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 8,62923(9)$, $b = 9,4795(10)$, $c = 12,2071(13)$ Å, $\alpha = 104,326(2)$, $\beta = 109,910(2)$, $\gamma = 100,820(2)^\circ$, $V = 868,18(16)$ Å³, $\rho_{(\text{выч.})} = 3,071$ г/см³, $Z = 1$, пространственная группа $P-1$. Проведен ИК спектроскопический и термогравиметрический анализ.

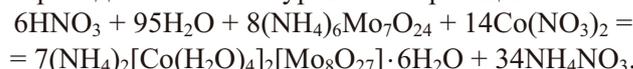
DOI: 10.15372/JSC20150513

Ключевые слова: синтез, гетерополисоединения, октамолибденодикоальтат(II), PCA, ИК спектроскопия, TGA.

Гетерополисоединения (ГПС) составляют большую группу многоосновных кислот и солей. Основной структурной единицей полианиона является октаэдр MO_6 , где М (молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, тантал) находится в центре искаженного октаэдра, образованного атомами кислорода. Все октаэдры соединяются между собой общими вершинами, ребрами или гранями. Более подробно строение ГПС представлено в работах [1–5]. Интерес к подобным соединениям связан с их высокой каталитической активностью [6–8], а расширение области их использования требует разработок новых методов синтеза, а также современного подхода к изучению их строения и физико-химических свойств. Нами разработан метод синтеза и впервые синтезирован и исследован рентгеноструктурным, ИК спектроскопическим и термогравиметрическим методами октамолибденодикоальтат(II) аммония состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \times [\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединения проводили согласно уравнению реакции:



К 100 мл подкисленного азотной кислотой до pH 2 раствора, насыщенного при 80 °С парамолибдатом аммония, прибавляли эквивалентное количество нитрата кобальта. Смесь поместили в автоклав и нагревали при температуре 300 °С в течение 6 ч. После охлаждения раствор

Т а б л и ц а 1

Кристаллоструктурные данные соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I)

Брутто-формула	$\text{Co}_2\text{H}_{36}\text{Mo}_8\text{N}_2\text{O}_{41}$
M	1605,69
Температура, К	100(2)
Размеры кристалла, мм	0,20×0,20×0,15
Форма кристалла	Призма
Длина волны λ , Å	0,71073
Сингония; пр. гр.	Триклинная; $P-1$
Z	1
a, b, c , Å	8,6292(9), 9,4795(10), 12,2071(13)
α, β, γ , град.	104,326(2), 109,910(2), 100,820(2)
V , Å ³	868,18 (16)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	3,071
$F(000)$	768
μ , мм ⁻¹	3,849
$2\theta_{\text{max}}$, град.	60
Число измер. / независ. отражений	11374 / 5009
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4201
Число уточняемых параметров	250
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0563
wR_2 (все данные)	0,1380
GOOF	1,008
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0,513 / 0,596

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (d , Å) в соединении $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Связь	d	Связь	d	Связь	d
Mo(1)—O(7)	1,712(4)	Mo(2)—O(1)	2,163(4)	Mo(4)—O(12)	1,8992(5)
Mo(1)—O(8)	1,737(4)	Mo(2)—O(2)	2,317(4)	Mo(4)—O(5)	2,009(4)
Mo(1)—O(6)#1	1,906(4)	Mo(3)—O(11)	1,698(4)	Mo(4)—O(6)	2,149(4)
Mo(1)—O(3)	1,936(4)	Mo(3)—O(4)	1,767(4)	Mo(4)—O(2)	2,258(4)
Mo(1)—O(1)	2,239(4)	Mo(3)—O(2)	1,877(4)	Co(1)—O(15)	2,013(5)
Mo(1)—O(4)	2,294(4)	Mo(3)—O(1)#1	1,969(4)	Co(1)—O(18)	2,077(5)
Mo(2)—O(9)	1,717(5)	Mo(3)—O(6)	2,138(4)	Co(1)—O(8)#2	2,083(4)
Mo(2)—O(10)	1,738(5)	Mo(3)—O(1)	2,423(4)	Co(1)—O(17)	2,088(6)
Mo(2)—O(5)	1,872(4)	Mo(4)—O(13)	1,711(5)	Co(1)—O(14)	2,105(5)
Mo(2)—O(3)	2,031(4)	Mo(4)—O(14)	1,728(4)	Co(1)—O(16)	2,137(5)

помещали в эксикатор над P_2O_5 . Через несколько дней в растворе появились кристаллы светло-желтого цвета. Кристаллы отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали.

Химический состав синтезированного соединения установлен масс-спектральным, а наличие кристаллизационной воды термогравиметрическим методом. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I приведены в табл. 1 и 2. Cif-файлы депонированы в неорганическом банке структурных данных ICSD № CSD 427414.

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединения I измерены на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD ($T = 100$ К, λMoK_α -излучение,

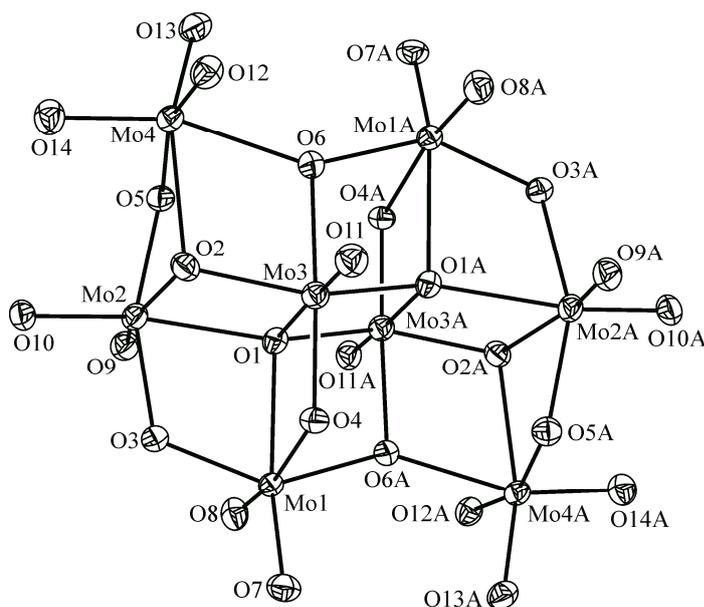


Рис. 1. Структура полианиона $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$

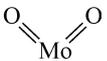
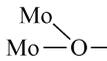
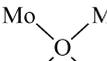
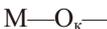
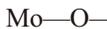
графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование). Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [9]. Основные кристаллоструктурные данные представлены в табл. 1. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристалл содержит 6 сольватных молекул воды в независимой части элементарной ячейки, одна из которых разупорядочена по двум положениям с заселенностями 0,6:0,4. Атомы водорода катиона аммония и сольватных молекул воды выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными (модель "наездника") и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экр}}(\text{O},\text{N})$) параметрами. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [10].

Структурная единица кристалла **I** состоит из полианиона $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$, показанного на рис. 1, двух внешнесферных катионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, двух катионов NH_4^+ и шести молекул воды (рис. 2). Изополианион построен из восьми искаженных октаэдров MoO_6 , совмещенных по ребрам. Каждый из октаэдров MoO_6 имеет различное количество кратных, наиболее коротких, концевых металл-кислородных связей. Атомы Mo(3) и Mo(3A) — по одному, со средним расстоянием $\text{Mo}=\text{O}_{\text{к}}$, равным 1,70 Å, и четыре (Mo(1), Mo(2), Mo(1A), Mo(2A)) — по два концевых атома кислорода, со средним расстоянием $\text{Mo}=\text{O}_{\text{к}}$, равным 1,71 и 1,73 Å соответственно. В структуре шесть мостиковых фрагментов $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, два из которых Mo1A—O4A—Mo3A, Mo1—O4—Mo3 имеют изогнутый, а четыре Mo1A—O3A—Mo2A, Mo2A—O5A—Mo4A, Mo1—O3—Mo2, Mo2—O5—Mo4 почти линейный характер. Можно также отметить образование двух молибден-кислородных мостиковых связей, в которых координационное число (КЧ) атомов кислорода O(1) и O(1A) равно четырем, и четырех атомов кислорода O(2), O(2A), O(6), O(6A) с КЧ, равным трем.

Впервые получен полианион, в структуре которого находятся атомы молибдена Mo(4), Mo(4A) с тремя концевыми атомами кислорода, два из которых O(13), O(14) имеют кратный характер со средним расстоянием $\text{Mo}=\text{O}_{\text{к}}$, равным 1,71, 1,73 Å, и атом кислорода O(12), связывающий атомы молибдена Mo(4) и Mo*(4A) двух соседних полианионов, образуя полимерную цепочку $[-[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]-\text{O}(12)-[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^*-]_n$. Расстояния металл-кислородных связей равны $\text{Mo}(4) \leftarrow \overset{1,8995(2)\text{Å}}{\text{O}(12)} \leftarrow \overset{1,8995(5)\text{Å}}{\text{Mo}^*(4\text{A})}$. Разность перекрытия между суммой ионных радиусов молибдена и кислорода ($R(\text{Mo}^{6-}) = 0,68 \text{ Å}$, $R(\text{O}^{2-}) = 1,36 \text{ Å}$) [11] и среднего значения

Т а б л и ц а 3

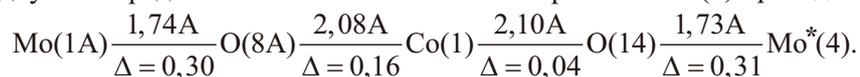
Типы и средние значения металл-кислородных связей (Å) полианиона $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n^{6-}$

Тип связи	Количество	$r(\text{Mo}-\text{O})$, (Å)	Тип связи	Количество	$r(\text{Mo}-\text{O})$, (Å)	Тип связи	Количество	$r(\text{Mo}-\text{O})$, (Å)
	14	1,695		4	2,003		2	2,363
	2	1,687		6	1,924			

ных мостиковых атомов кислорода O(1), (1A) и, как следствие, образуется новый полианион-мономер $[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]_n^{6-}$ (см. рис. 3).

На рис. 4 представлена упаковка структурной единицы в кристалле синтезированного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Внешнесферные катионы кобальта Co(1) Co(1A), каждый из которых образует искаженную октаэдрическую координацию с участием четырех атомов кислорода молекул воды и двух концевых атомов O(14) и O(8A), также образуют две мостиковые ковалентные связи с атомами молибдена Mo(1A) и Mo*(4) двух соседних полимолибдатов. Разность значений (Δ) между суммами ионных радиусов и средних значений их межатомных расстояний (Å) приведены на схеме:



Это указывает на определенную степень ковалентности данных связей (см. рис. 3). В структуре реализуется сложная трехмерная сетка межмолекулярных водородных связей с участием шести молекул воды и двух молекул аммония. Связь между полианионом и внешнесферными

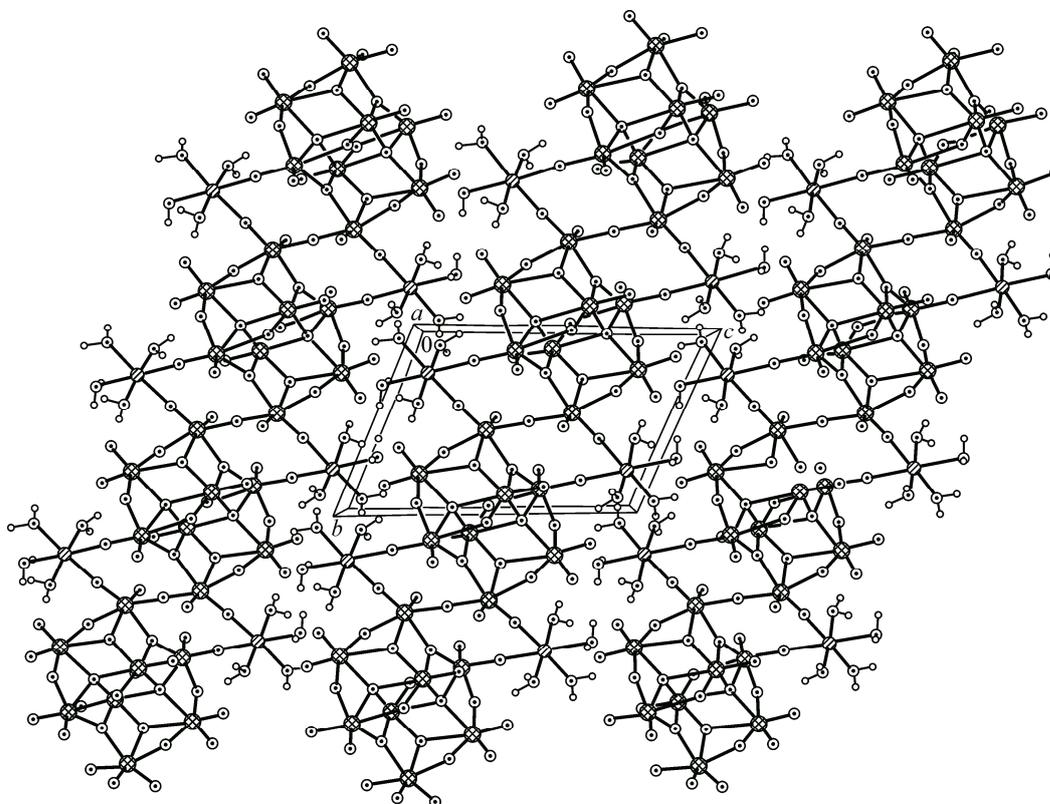


Рис. 4. Упаковка структурных единиц в кристалле соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

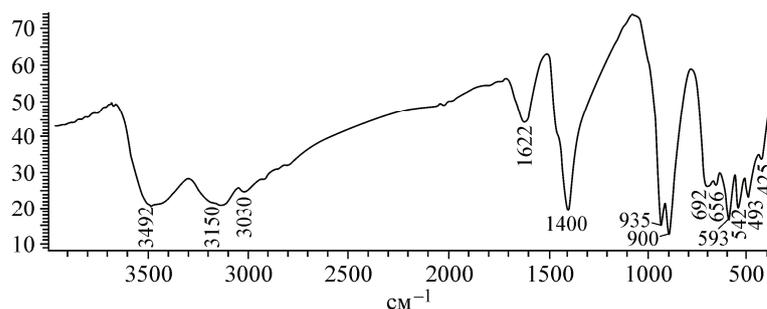


Рис. 5. ИК спектр соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

катионами аммония осуществляется посредством электростатического взаимодействия и водородных связей (см. рис. 4).

ГПС являются сложными координационными соединениями с множеством различных металл-кислородных связей, каждая из которых обладает характерной колебательной энергией. По этой причине отнесение полос поглощения в ИК спектрах представляет большие трудности и проводится в предположении групповых колебаний.

ИК спектры соединения **I** записывали на спектрофотометре Perkin-Elmer в интервале 200—4000 см^{-1} , в таблетках KBr.

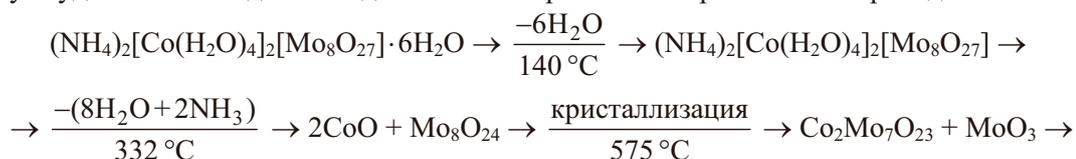
В ИК спектре синтезированного соединения (рис. 5) можно выделить несколько групп полос, относящихся к колебаниям концевых и мостиковых металл-кислородных связей. Согласно литературным данным [13], колебания концевых (кратных) связей $\text{Mo}=\text{O}$ группировки *цис*- MoO_2 проявляются в виде дублета в области 900—1000 см^{-1} . В нашем случае это 900 (ν_{as}) и 935 (ν_{as}) см^{-1} . Колебания различных типов молибден-кислородных мостиковых связей лежат в области поглощения 400—600 см^{-1} . Широкая интенсивная полоса в области 956—690 см^{-1} относится, очевидно, к колебаниям мостиковых связей $\text{Co}-\text{O}-\text{Mo}$, объединяющих два полианиона.

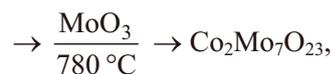
Фундаментальным частотам колебаний связей $\text{N}-\text{H}$ фрагмента NH_3 -групп в комплексах [14] соответствуют полосы поглощения симметричных и асимметричных деформационных колебаний в области 1370 и 1630 см^{-1} , а также валентные колебания в области 3030—3500 см^{-1} . Кроме того, в ИК спектре присутствуют полосы при 1640 и 3000—3550 см^{-1} , характеризующие колебания воды и гидроксильных групп, они частично накладываются на полосы поглощения NH_3 -групп.

Исследование термического разложения ГПС является актуальным вследствие применения этих соединений в качестве катализаторов при повышенных температурах.

Термогравиметрический анализ синтезированного соединения проводили на установке Паулик—Эдей—Паулик в области температур 20—1000 °С. Скорость нагревания составляла 10 град./мин, навеска 100 мг. Эталон — прокаленный оксид алюминия.

ТГА соединения **I** показало наличие трех эндотермических и одного экзотермического эффектов. Первый эндотермический эффект при 140 °С соответствует удалению шести молекул воды. Второй при 330 °С обусловлен совместной потерей четырех молекул воды и двух молекул аммония, координированных вокруг атома кобальта, что приводит к полному разрушению комплекса, образованию смеси оксидов молибдена и кобальта. Экзотермический эффект при 575 °С отвечает кристаллизации продуктов разложения ГПС с образованием оксомолибденди-кобальтата состава $\text{Co}_2\text{Mo}_7\text{O}_{23}$ и оксида молибдена MoO_3 . Эндоэффект в области 780 °С соответствует удалению оксида молибдена. Схема термического разложения приведена ниже:





что подтверждено рентгенофазовым и ИК спектральным методами анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никитина Е.А.* Гетерополисоединения. – М.: Госхимиздат, 1962.
2. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990.
3. *Молчанов В.Н., Татьяна И.В., Казанский Л.П., Торченкова Е.А.* Исследование свойств и применение гетерополиоксокислот в катализе. – Новосибирск, 1978. – С. 120 – 123.
4. *Спицын В.И., Торченкова Е.А., Казанский Л.П.* // Итоги науки и техники. Сер. неорганической химии. – М.: ВИНТИ, 1984. – **10**. – С. 65.
5. *Сергиенко В.С., Порай-Кошиц М.А.* // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1985. – **19**. – С. 79.
6. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1984. – **18**. – С. 49.
7. *Ольгин Киньонес С., Казиев Г.З., Бельский В.К. и др.* // Журн. неорганической химии. – 2001. – **46**, № 7. – С. 1076.
8. *Parshall G.W.* Homogeneous Catalysis. – New York: Wiley Interscience, 1980.
9. *Sheldrick G.M.* // SADABS, v. 2.03, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2003.
10. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
11. *Боккий Г.Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
12. *Казиев Г.З., Дутов А.А., Ольгин Киньонес С., Бельский В.К., Заводник В.Е., Карамнов М.А.* // Журн. структурной химии. – 2003. – **44**, № 5. – С. 960 – 962.
13. *Казанский Л.П., Голубев А.М.* Химия соединений Мо(VI) и W(VI). – Новосибирск: Наука, 1979.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1966.