

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Н.В. Куратьева^{1,2}, С.П. Храненко¹, С.А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы", Новосибирск

Статья поступила 28 января 2013 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и проведена интерпретация ИК спектра. Проведен кристаллохимический анализ строения комплексных катионов и декавольфрамат-анионов, а также их упаковки в структуре.

Ключевые слова: декавольфрамат, кобальт, комплексная соль, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.

Изучение систем с участием полиоксоанионов W(VI) востребовано возможностью их применения в различных областях науки и техники [1, 2]. Основной проблемой при исследовании солей с полиоксоанионами является идентификация и характеристика их структур [3]. Обычно соединения с полиоксоанионами получают осаждением из подкисленных растворов, в которых могут существовать несколько их форм ввиду медленного установления равновесия. В связи с этим необходимо подтверждение соответствия между строением выделенной формы и строением комплексных частиц в растворе. Особенно важным для получения достоверных результатов является выделение кристаллических фаз, пригодных для структурных исследований.

Выделение соли полиоксо соединения из раствора обычно достигается внесением в него определенных катионов. Ими могут быть как неорганические, так и органические катионы. Выбор катиона имеет важное значение для идентификации формы полиоксоаниона и выделения его из реакционной смеси. Специфику катионного эффекта можно использовать для идентификации анионных форм полиоксоанионов в водных растворах.

С достаточно устойчивыми в водных растворах оксоанионами W(VI), такими как декавольфрамат-ион $(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}$, синтезирован ряд солей с неорганическими [4—6] и органическими катионами [7, 8]. В то же время в литературе весьма ограничены сведения по выделению и исследованию аналогичных систем с катионами металлов переходной группы. В настоящей работе синтезирован и исследован методами ИК спектроскопии, дифрактометрии поли- и монокристаллов декавольфрамат хлоропентаамминкобальта(III) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$, синтезированный по стандартной методике [9], $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ЧДА и HNO_3 ХЧ. Мольное отношение реагирующих ионов в реакции брали из соотношения $\text{Co}^{3+}:\text{WO}_4^{2-} = 1:5$. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 ммоль, 1,649 г) растворяли в 10 мл

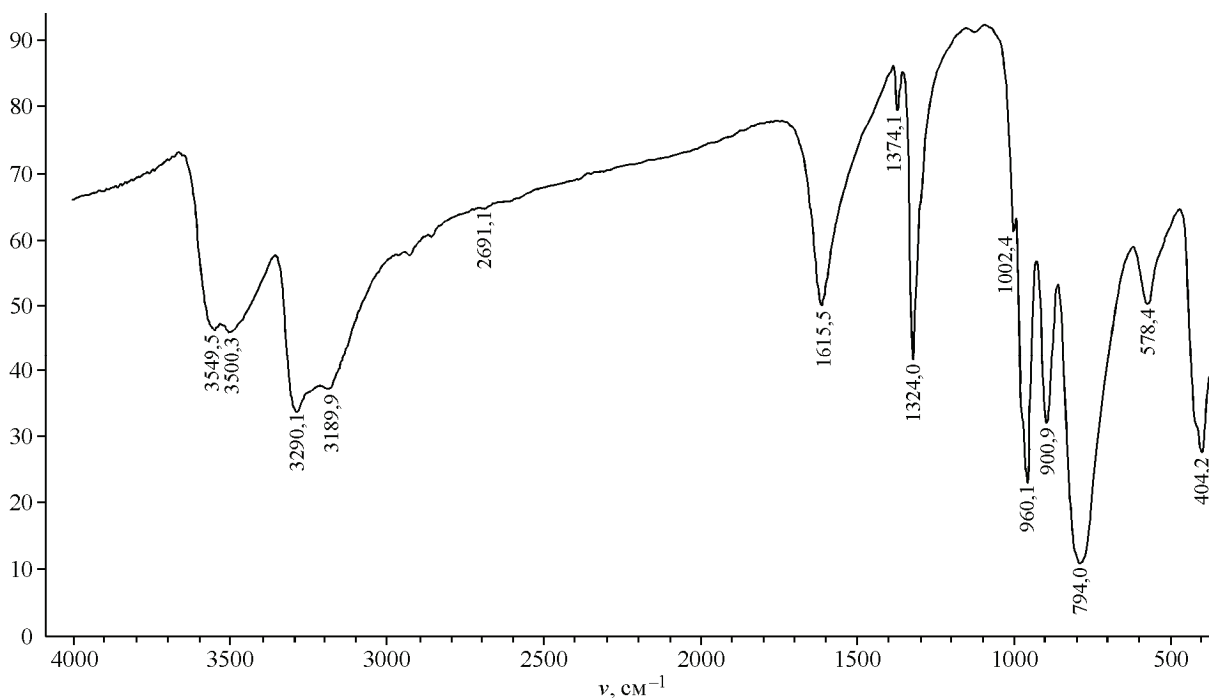


Рис. 1. ИК спектр $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

H_2O , нейтрализовали раствор 4М азотной кислотой до $\text{pH} = 2,2 \div 2,4$ и разбавляли этот раствор до 50 мл дистиллированной водой. Этот раствор вносили при перемешивании в горячий раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ (1 ммоль, 0,250 г) в 250 мл воды ($T = 70^\circ\text{C}$). При смешивании растворов выделялся мелкодисперсный бледно-розовый аморфный осадок, который постепенно переходил в мелкокристаллический продукт более яркого цвета. Реакционную смесь без разделения оставляли на 2 суток, после чего твердую фазу отсасывали на стеклянном фильтре, промывали сначала водой до отрицательной реакции на Cl^- , затем ацетоном и высушивали на воздухе до постоянного веса. Выход продукта 95 %.

В ИК спектре (рис. 1) выделенного соединения (спектрометр FTS-200, таблетка KBr, область $400\text{—}3800\text{ см}^{-1}$) наблюдаются полосы поглощения с максимумами $404, 578, 794, 901, 960, 1324, 1374, 1616, 3190, 3290, 3500, 3550\text{ см}^{-1}$. В области $400\text{—}960\text{ см}^{-1}$ ИК спектр подобен спектрам известных декавольфраматов [1, 10—12]. Это позволяет считать, что поглощение в декавольфраматах характерично и его вполне можно использовать для идентификации данного типа соединений. Полоса с максимумом 960 см^{-1} соответствует колебанию концевой связи $\text{W}=\text{O}$. Полосы поглощения в области $400\text{—}890\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям разного типа мостиковых групп W—O—W . Полосы поглощения в области $1250\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ соответствуют поглощению катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и кристаллизационной воды, что согласуется с литературными данными [13].

Рентгенодифрактометрическое исследование продуктов синтеза проведено на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение, геометрия Брэгга—Брентано, комнатная температура). Установлено, что вначале выпадает рентгеноаморфный порошок, а кристаллический продукт появляется лишь при медленном испарении маточного раствора. На рис. 2 представлена дифрактограмма продукта, полученного при кристаллизации в течение 1 месяца. Анализ расположения наиболее интенсивных отражений по методике, описанной в работах [14, 15], указал на наличие в структуре объемного фрагмента. Его эффективный диаметр был оценен исходя из значений межплоскостных расстояний наиболее интенсивных дифракционных отражений, они указаны на рис. 2. Рассматривая среднее значение как высоту тетраэдра, соответствующего плотнейшей укладке шарообразных (в первом приближении) фрагментов, их диаметр

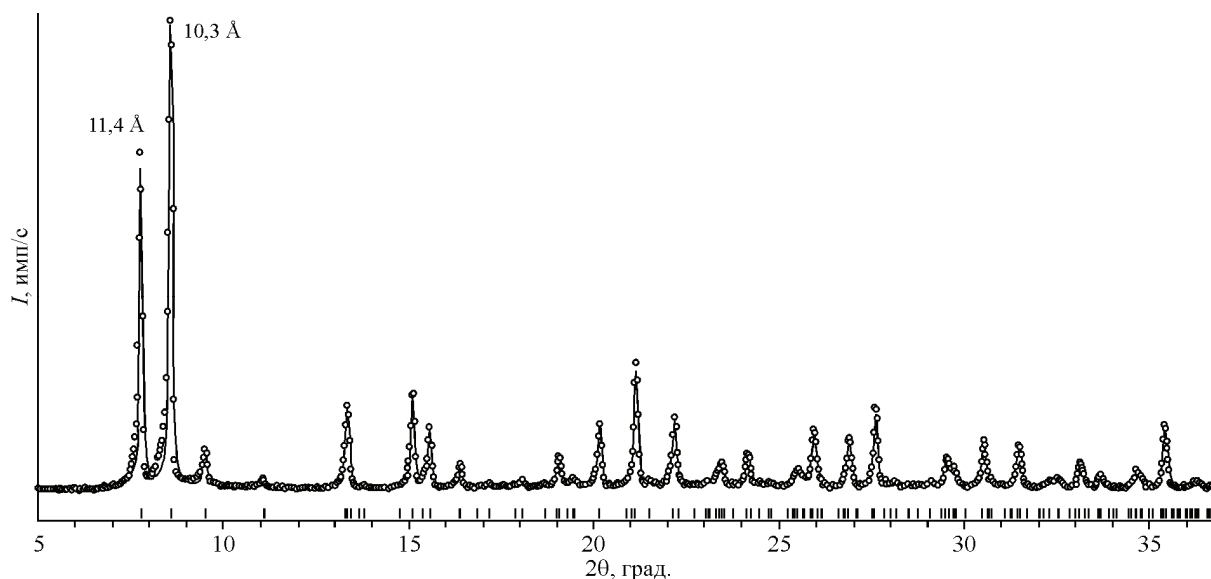


Рис. 2. Дифрактограмма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Кружками показаны экспериментальные значения, сплошная кривая построена в результате полнопрофильного уточнения, проведенного по данным исследования монокристалла. Вдоль горизонтальной оси даны штрихи, указывающие положения дифракционных отражений. Показаны межплоскостные расстояния, использованные для оценки размеров аниона

$D \approx d_{\text{ср}}/0,8 \approx 10,8 \text{ \AA}$. Такая оценка дала основание для предположения о возможном образовании одного из поливольфрамат-анионов. С целью изучения его строения был поставлен ряд опытов, в которых реакцию смесь оставляли на кристаллизацию в течение двух-трех месяцев. В результате удалось получить микронные монокристаллы, позволившие провести полное рентгеноструктурное исследование.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла с размерами $0,05 \times 0,02 \times 0,01$ мм проведен на автоматическом дифрактометре Bruker X8 APEX (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Структура решена прямым методом и уточнена в анизотропном (изотропном — для атомов водорода) приближении. Установлено, что на формульную единицу приходится 4 молекулы кристаллизационной воды. Таким образом, состав изученного монокристалла — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Атомы водорода аминогрупп локализованы экспериментально и уточнены в приближении жесткого тела, а принадлежащие молекулам воды не локализованы. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [16], результаты приведены в таблице. Координаты и тепловые параметры атомов депонированы в банк структурных данных ICSD [17] под номером 425705. По полученным кристаллоструктурным данным было проведено индентифицирование дифрактограммы, лишних отражений не обнаружено, что указывает на однофазность синтезированного продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Кристаллическая структура построена из комплексных катионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, декавольфрамат-анионов $(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}$ и молекул кристаллизационной воды. Основные геометрические характеристики комплексного катиона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (см. таблицу) не отличаются от известных в литературе, например, в структурах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$ [18], $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{ReO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [19] и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [17, № 22142].

На рис. 3 представлено строение centrosymmetric декавольфрамат-аниона $(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}$, показана нумерация атомов и эллипсоиды их тепловых колебаний. Согласно [20], такое строение можно охарактеризовать как олигомерно-блочное. Два блока W_5O_{18} сопряжены через вершины четырех октаэдров. В результате общий вид аниона можно описать эллипсоидом враще-

Кристаллоструктурные характеристики $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Брутто-формула	$\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{H}_{38}\text{N}_{10}\text{O}_{36}\text{W}_{10}$
Молекулярный вес	2781,66
Температура, К	296(2)
$a, b, c, \text{Å}$	8,0279(6), 10,9884(8), 12,0597(7)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	70,625(2), 86,911(2), 83,203(2)
$V, \text{Å}^3$	996,41(12)
Пр. группа	$P\bar{1}$
Z	1
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,396
Интервал $2\theta, \text{град.}$	2,56—26,37
Число измер. / независ. рефлексов	7254 / 3977
Число независ. рефлексов с $I \geq 2\sigma(I)$	3164
$R_{\text{интегр}}, \%$	3,82
Полнога сбора ($2\theta \leq 25,25$), %	97,9
$R_1 (wR_2), \%$	4,52 (5,98)
$R_1 (wR_2)$ для $I \geq 2\sigma(I), \%$	2,95 (5,60)
S по F^2	0,926
Интервал $\text{Co—N}, \text{Å}$	1,952(8)—1,970(8)
$\text{Co—Cl}, \text{Å}$	2,265(3)
Интервал $\angle \text{N—Co—N}, \text{град.}$	88,0(4)—92,0(4)
Интервал $\angle \text{N—Co—Cl}, \text{град.}$	87,1(3)—91,9(3)
$\angle \text{N—Co—Cl}, \text{град.}$	176,1(3)
Интервал $\text{W—O}, \text{Å}$	1,686(7)—2,341(6)

ния с осями $8 \times 11,8 \text{ Å}$, что хорошо коррелирует с первичной оценкой. Геометрия декавольфра-мат-аниона хорошо изучена. Можно отметить, что все известные к настоящему времени структуры содержат только органические катионы [21: AWAJAK, BUAMDW10, EYUPEU, EZIHUR, FUSFAA, FUSFEE, HUSDAI, IKILUJ, IQREN, KOB DUB, LAPJUH, LATGET, LATHIY, NOMTUF, QUGNAH, REVLOU, REZYUR, RUYKAX, VAKYIQ, XEKHAX]. В базе данных для неорганических соединений [17] сведения о строении декавольфра-мат-аниона отсутствуют, таким образом, наша структура представляет большой интерес с точки зрения интерпретации ИК спектра (см. рис. 1), так как наличие органических катионов обычно приводит к экранированию области колебаний W—O .

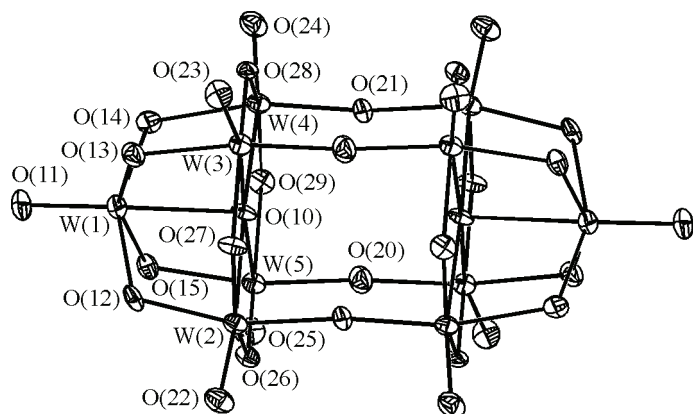
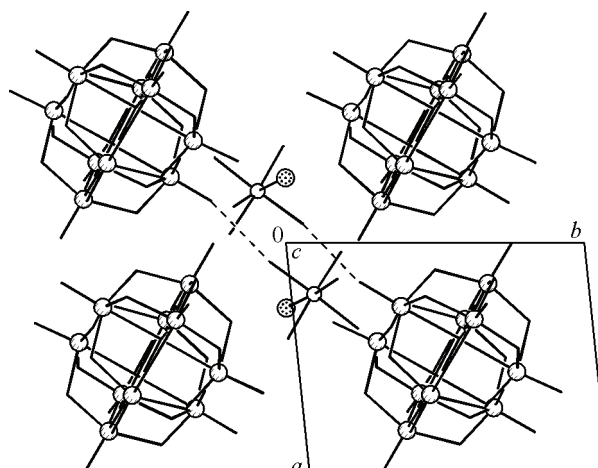


Рис. 3. Строение декавольфра-мат-аниона $(\text{W}_{10}\text{O}_{32})^{4-}$.

Основные межатомные расстояния (Å): $\text{W}(1)—\text{O}(11)$ 1,711, $\text{W}(1)—\text{O}(12—15)$ 1,883—1,951, $\text{W}(2—5)—\text{O}(12—15)$ 1,925—1,998, $\text{W}(2—5)—\text{O}(22—25)$ 1,685—1,708, $\text{W}(2—5)—\text{O}(26—29)$ 1,894—1,935, $\text{W}(2—5)—\text{O}(10)$ 2,285—2,341, $\text{W}(1)—\text{O}(10)$ 2,282, $\text{W}(2—5)—\text{O}(20—21)$ 1,863—1,923

Рис. 4. Вид кристаллической структуры $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2(\text{W}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в направлении оси Z . Молекулы кристаллизационной воды не показаны. Штриховыми линиями показаны кратчайшие контакты $\text{N} \dots \text{O}$ 3,02 Å



Расстояния $\text{W}—\text{O}$ лежат в широком интервале 1,685—2,341 Å (см. рис. 3): в кратчайших (1,685—1,711 Å) участвуют концевые атомы кислорода O(11), O(22)—O(26), в наиболее длинных связях $\text{W}—\text{O}$ (2,282—2,341 Å) участвует O(10), координирующий сразу 5 атомов вольфрама. Можно выделить три типа мостиковых атомов кислорода: O(12)—O(15), O(26)—O(29) и O(20)—O(21), длины связей с их участием лежат в интервале 1,863—1,951 Å.

Упаковка декавольфрамаат-анионов в направлении оси Z показана на рис. 4. Заметно меньшие по размеру комплексные катионы и молекулы кристаллизационной воды располагаются в пустотах. На рисунке показаны наиболее короткие межионные контакты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lorente L., Martinez M.A., Arrieta J.M. et al. // *Thermochim. Acta.* – 1986. – **98**. – P. 89 – 97.
- Yamase T., Takabayashi N., Kaji M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1984. – N 5. – P. 793.
- Mohs T.R., Yap G.P.A., Rheingold A.L., Maata E.A. // *Inorg. Chem.* – 1995. – **34**. – P. 9.
- Пон М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллы. (Пер. с англ. Под ред. Э.М. Юрченко) – Новосибирск: Наука СО РАН, 1990.
- Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Пицюга В.Г. // *Журн. неорганической химии.* – 1986. – **31**, № 10. – С. 2542 – 2545.
- Белоусова Е.Е., Кривобок В.И., Розанцев Г.М., Земскова О.В. // *Журн. неорганической химии.* – 2005. – **50**, № 8. – С. 1371 – 1376.
- Fuchs J. // *Z. Naturforsch.* – 1973. – **B286**, N 78. – S. 389.
- Fuchs J., Hartl H., Schiller W., Gerlach U. // *Acta Crystallogr.* – 1975. – **B32**. – P. 740.
- Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. Ред. Г. Брауэр (пер. с нем.) – М.: Мир, 1985.
- Розанцев Г.М., Лысенко О.Н., Белоусова Е.Е. // *Журн. неорганической химии.* – 2000. – **45**, № 10. – С. 1761 – 1767.
- Birkholz E., Fuchs J., Schiller W. et al. // *Z. Naturforsch.* – 1971. – **26B**, N 4. – S. 365 – 366.
- Guo Y., Hu C., Wang X. et al. // *Chem. Materials.* – 2001. – N 13. – P. 4058 – 4064.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966.
- Подберезская Н.В. / Кристаллохимическое исследование упаковок структурообразующих фрагментов в кристаллах неорганических и координационных соединений. Дис. в форме науч. докл. ... д.х.н. – ИНХ СО РАН: Новосибирск, 2000.
- Громилов С.А., Борисов С.В. // *Журн. структурной химии.* – 2003. – **44**, № 4. – С. 724 – 742.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N1. – P. 112 – 122.
- Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, Release 2011, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein—Leopoldshafen, Germany, 2011.*
- Шушарина Е.А., Храненко С.П., Плюснин П.Е., Кардаш Т.Ю., Громилов С.А. // *Журн. структурной химии.* – 2011. – **52**, № 5. – С. 946 – 951.
- Байдина И.А., Филатов Е.Ю., Макотченко Е.В., Смоленцев А.И. // *Журн. структурной химии.* – 2012. – **53**, № 1. – С. 117 – 123.
- Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. / Итоги науки и техники. Серия: Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1984. – **18**. – С. 3 – 63.
- Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 3-1. – P. 380 – 388.