

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.46:546.14:546.786

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СОЛИ
(CH₃NH₃)₄[(Mg(H₂O)₅)₂(H₆W₁₂O₄₂)]Br₂·8H₂OА. В. Анюшин^{1,2}, А. И. Смоленцев¹, М. Н. Соколов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: anjushin@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 13 мая 2016 г.

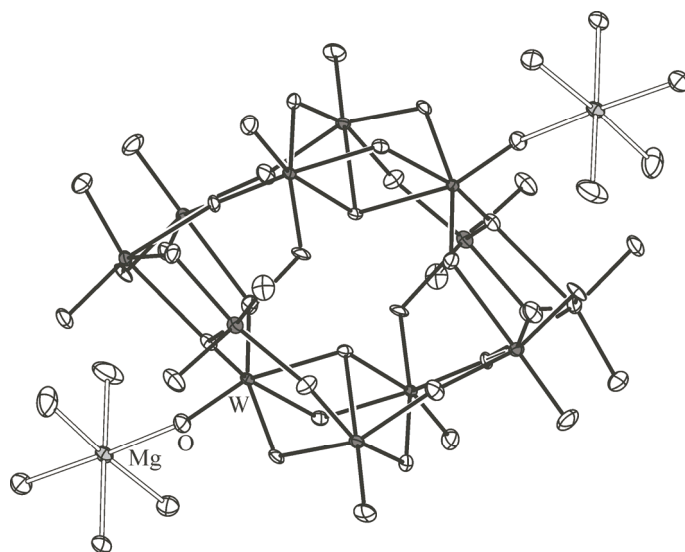
Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определена кристаллическая структура соли (CH₃NH₃)₄[(Mg(H₂O)₅)₂(H₆W₁₂O₄₂)]Br₂·8H₂O (**1**), полученной при взаимодействии Li₂WO₄·H₂O и Mg(NO₃)₂·6H₂O в присутствии MeNH₃Br. Кристаллографические характеристики: триклинная сингония, пространственная группа *P*-1, $a = 10,8280(4)$, $b = 12,4866(5)$, $c = 12,6201(5)$ Å, $\alpha = 108,501(1)$, $\beta = 111,542(1)$, $\gamma = 91,139(1)^\circ$, $V = 1486,98(10)$ Å³, $Z = 1$, C₄H₆₆Br₂Mg₂N₄O₆₀W₁₂, $d_x = 3,959$ г/см³, $T = 150$ К, $R_1 = 0,030$ для 9914 $F_0 > 4\delta(F)$ до $2\theta_{\max} = 66,6^\circ$. Структура содержит четырежды протонированный анион [H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻, координированный двумя катионами {Mg(H₂O)₅}²⁺ с терминальными атомами кислорода. Кристаллическая структура также содержит не связанные с [H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻ ионы CH₃NH₃⁺ и Br⁻. Катионы Mg²⁺ находятся в октаэдрическом окружении, длины связей Mg—O(H₂O) и Mg—O(W) равны 2,102(5)÷2,044(5) и 2,071(5) Å соответственно.

DOI: 10.15372/JSC20170322

Ключевые слова: полиоксометаллаты, паравольфрамат Б, магний, кристаллическая структура.

Полиоксометаллаты (ПОМ) принадлежат к широкому классу полиядерных металл-оксидных комплексов с разнообразной структурой, что обеспечивает обширный спектр физических и химических свойств. ПОМ являются объектом активного изучения в таких областях, как материаловедение, фотохимия и катализ [1–3]. Известно множество примеров гибридных материалов — производных ПОМ структур типа Кеггина (например, [PW₁₂O₄₀]³⁻) и Доусона (например, [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻). ПОМ со структурой парадекавольфрамата [H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻ и их производные изучены значительно хуже. Большинство комплексов с [H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻, полученных до настоящего времени, являются смешаннокатионными солями, которые можно считать координационными полимерами [4–8]. В настоящее время известно лишь несколько примеров Mg²⁺-содержащих солей паравольфрамата Б [H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻, таких как (NH₄)₂[Mg₄(H₂O)₁₈(H₂W₁₂O₄₂)]×10H₂O и Mg₅[H₂W₁₂O₄₂].38H₂O [9, 10]. В данной работе мы сообщаем о получении и рентгеноструктурном исследовании новой смешаннокатионной Mg²⁺-содержащей соли аниона паравольфрамата Б: (CH₃NH₃)₄[(Mg(H₂O)₅)₂(H₆W₁₂O₄₂)]Br₂·8H₂O (**1**).

Экспериментальная часть. Раствор Li₂WO₄·H₂O (1,571 г, 6,0 ммоль) в 10 мл воды добавляли к раствору Mg(NO₃)₂·6H₂O (0,256 г, 1,0 ммоль) в 10 мл воды, pH устанавливали равным



Структура аниона $[\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$ в соединении **1**
(эллипсоиды атомных смещений 70%-й вероятности)

8,5 добавлением LiOH. К полученному раствору добавляли избыток $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (1,120 г, 10,0 ммоль) в 10 мл воды, после чего реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 10 дней. Выпавшие бесцветные кристаллы состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4[(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5)_2(\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42})]\text{Br}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ были отфильтрованы, их структура установлена методом РСА. Выход 3,11 г (88 %). Вычислено, %: С 1,36, Н 1,88, N 1,58, Br 4,51. Найдено, %: С 1,39, Н 1,93, N 1,61, Br 4,48.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллическая структура соединения **1** была установлена по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с использованием излучения молибденового анода и графитового монохроматора ($T = 150(2)$ К, MoK_α , $\lambda = 0,71073$ Å). Кристаллографические параметры: $\text{C}_4\text{H}_{66}\text{Br}_2\text{Mg}_2\text{N}_4\text{O}_{60}\text{W}_{12}$, $M = 3545,25$, триклинная сингония, пространственная группа $P-1$, $a = 10,8280(4)$, $b = 12,4866(5)$, $c = 12,6201(5)$ Å, $\alpha = 108,5010(10)$, $\beta = 111,5420(10)$, $\gamma = 91,1390(10)^\circ$, $V = 1486,98(10)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{выч}} = 3,959$ г/см⁻³, $\mu = 24,590$ мм⁻¹. Размеры кристалла: 0,10×0,10×0,02 мм. Всего зафиксировано 23975 рефлексов при θ 1,74÷33,30°, 11415 из них независимые ($R_{\text{int}} = 0,0298$) и 9914 — наблюдаемые ($I \geq 2\sigma(I)$). Окончательные R -факторы составляют: $R_1 = 0,0314$, $wR_2 = 0,0744$ для 9914 наблюдаемых рефлексов, $R_1 = 0,0388$, $wR_2 = 0,0768$ для всех 11415 независимых рефлексов. Определенный по F^2 S -фактор составил 1,022. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по $|F^2|$ в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [11]. Атомы водорода катионов CH_3NH_3^+ помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены в приближении жесткого тела. Положения атомов водорода в ионе $[\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{6-}$ и молекулах воды не уточнены. Степень протонирования аниона $[\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{6-}$ установлена исходя из принципа электронейтральности. Файл в формате CIF, содержащий полную структурную информацию, депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1470664; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Результаты и их обсуждение. Независимая часть элементарной ячейки содержит два катиона CH_3NH_3^+ , половину centrosymmetric аниона $[(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5)_2\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$ (см. рисунок), анион Br^- и четыре молекулы H_2O . Анион $[(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5)_2\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$ является продуктом координации двух катионных фрагментов $\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{2+}$ и протонированного паравольфрамат-аниона $[\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$. Катионы магния находятся в октаэдрическом окружении атомов О пяти молекул воды и терминального атома О паравольфрамата. Таким образом, полиэдры катионов Mg^{2+} яв-

ляются слабо искаженными октаэдрами. Длины связей W—O в анионе $[(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5)_2\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$ имеют типичные значения для паравольфрамат-анионов [4—10]: W = O 1,722(4)÷1,772(4) Å (ср. 1,74(2) Å); W— μ_2 -O 1,776(4)÷2,240(4) Å (ср. 2,0(1) Å); W— μ_3 -O 1,878(4)÷2,353(4) Å (ср. 1,74(2) Å); W— μ_3 -O(H) 2,212(4)÷2,269(4) Å (ср. 2,25[3] Å). Значения длин связей и углов в фрагменте $\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\}^{2+}$ также типичны для аквакомплексов Mg^{2+} и составляют Mg—O(H₂O) 2,102(5)÷2,044(5) Å, Mg—O(W) 2,071(5) Å и Mg—O—W 165,9(3)°. Кроме того, примечательно, что образование связи Mg—O(W) не приводит к значимому удлинению соответствующей связи W=O.

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. Am. 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. Peresykina E.V., Virovets A.V., Adonin S.A. et al. // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**, N 2. – P. 295.
8. Cui K., Li F., Xu L. et al. // *CrystEngComm.* – 2013. – **15**. – P. 4721.
9. Evans H.T. Jr. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – **105**. – P. 4838.
10. Li J., Wang R.-J., Torardi C.C. // *Acta Cryst. C.* – 1999. – **C55**. – P. 1388.
11. Bruker AXS Inc. APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Madison, Wisconsin, USA, 2004.