

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.97.42

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КИСЛОГО ГИДРАТИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ДОДЕКАВОЛЬФРАМОСИЛИКАТА С НАТРИЙКАПРОЛАКТАМОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ СОСТАВА $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

А.Ф. Степнова¹, Г.З. Казиев¹, Нгуен Ван Банг¹, В.Н. Хрусталев²,
В.А. Перминова¹, S. Holguin Quinones³,

¹Московский педагогический государственный университет, г. Москва

²Российский университет дружбы народов, г. Москва

³Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), México

Синтезирован и исследован методом РСА кислый гидратированный комплекс додекавольфрамосиликата с шестью натрийкапролактовыми фрагментами $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$. Кристаллы моноклинные, пр. гр. P21/n; параметры элементарной ячейки: $a = 13.744(2)$, $b = 11.0726(19)$, $c = 23.464(4)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90,202(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3570,7(11)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 4.100$ мг/м³, $Z = 2$.

Ключевые слова: полиметаллаты, гетерополисоєдинєния, ГПА, рентгєноструктурный анализ, поливольфраматы.

Гетерополисоєдинєния (ГПС) представляют собой уникальный класс анионных металл-кислородных кластєров, состоящих из связанных между собой фрагментов $(\text{MO})_x$, в которых М – атомы переходных металлов, находящиеся в высших степенях окисления [1-3]. Островной характер структуры, высокая симметрия изолированных многоатомных гетерополианионов (ГПА), большая поверхность при относительно небольшом отрицательном заряде приводят к уникальным физико-химическим свойствам ГПС, находящих широкое применение в промышленности при производстве различных материалов, в медицине в качестве противоопухолевых препаратов, а также в гомогенном и гетерогенном катализе [4–6]. Одним из самых распространенных структурных видов ГПС является структура Кеггина [7], имеющая общую формулу ГПА $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ и состоящая из 12 металл-кислородных октаэдров, объединенных вокруг четырехкоординированного центрального атома-комплексобразователя. Синтезировано огромное количество соединений данного типа, структура которых подробно изучена и описана [8; 9]. Настоящая работа посвящена синтезу и изучению структуры кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата с шестью

натрийкапролактовыми фрагментами состава $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (I), обладающего схожей с ГПА ряда Кеггина формулой, однако имеющего свои структурные особенности.

Экспериментальная часть

Синтез соединения I проводили при 75–80 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. К горячему раствору натриевой соли кремневольфрамовой кислоты, полученной путем сливания растворов указанной кислоты и хлорида натрия, добавляли раствор капролактама в соотношении капролактама: ГПС 6:1. Химический состав соединения I установили масс-спектральным методом (табл. 1).

Таблица 1
Химический состав соединения $(\text{H}_3\text{O})_4\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

	C	N	Na	O	Si	W	H	H ₃ O
Найдено, %	11,48	2,23	3,67	19,56	0,74	58,7	1,6	2,02
Вычислено, %	11,39	2,17	3,71	19,43	0,78	60,1	0,35	2,07

Результаты и их обсуждение

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker SMART APEX-II CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - and ω -сканирование). Учет поглощения рентгеновского излучения проведен полуэмпирическим методом с помощью программы SADABS ($T_{\text{мин}} = 0,066$; $T_{\text{макс}} = 0,077$) [10]. Основные экспериментальные и кристаллоструктурные данные и параметры уточнения соединения I представлены в табл. 2. Структура определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода катионов оксония выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{экв}}(\text{N},\text{O})$). Положения атомов водорода бензольных циклов рассчитаны геометрически и включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [11]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных параметров смещения атомов для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных, номер депонирования – CCDC 1529682. Соединение I состоит из ГПА $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, шести депротонированных капролактомовых аниона, шести катионов натрия и четырех катионов оксония (рис. 1).

Таблица 2

Кристаллографические данные структуры I

Брутто-формула	$C_{36}H_{72}N_6Na_6O_{50}SiW_{12}$
T, K	100(2)
Молекулярный вес, г/моль	3761,22
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
$a, \text{Å}$	13.744(2)
$b, \text{Å}$	11.0726(19)
$c, \text{Å}$	$c = 23.464(4)$
α , град.	90
β , град.	90.202(3)
γ , град.	90
$V, \text{Å}^3$	3570.7(11)
$\rho_{\text{выч.}}$, мг/м ³	4.100
Z	2
$F(000)$	3396
μ , мм ⁻¹	19,403
Размер кристалла, мм	0.12 x 0.08 x 0.06
Интервал углов θ , град.	1.736 – 26.998
Интервал индексов h,k,l	$-17 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 14, -29 \leq l \leq 29$
Всего отражений	45239
Независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	7758, $R(\text{int}) = 0.0449$
Кол-во уточняемых параметров	502
$Goof (F^2)$	1.018
$R_1 / wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0477/ 0.1145
R_1 / wR_2 [все данные]	0.0638/0.1209

Структура ГПА $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ имеет следующий вид: атом-комплексобразователь Si координирует вокруг себя четыре атома кислорода (O19, O20, O21 и O22), разупорядоченных по двум положениям с частичной заселенностью 50%, с образованием центрального тетраэдрического фрагмента, также находящегося в разупорядоченном состоянии с частичной заселенностью 50%. Каждый из указанных атомов кислорода, составляющих вершины центрального тетраэдра SiO_4 , связываясь с тремя атомами вольфрама, участвуют в образовании 12 сильно искаженных октаэдров WO_6 , объединенных по общим вершинам и ребрам и составляющих координационную сферу ГПА. В центре каждого октаэдра WO_6 находится атом вольфрама, образующий связь с атомами кислорода центрального фрагмента длиной порядка 2.4 Å, которая разупорядочена по двум позициям с частичной заселенностью 50 %, в *транс*-положении к которой располагается атом кислорода, образующий кратную связь с атомом

вольфрама длиной порядка 1,7 Å. Еще четыре атома кислорода образуют двойные мостиковые связи, соединяющие атомы вольфрама соседних октаэдров (табл. 3).

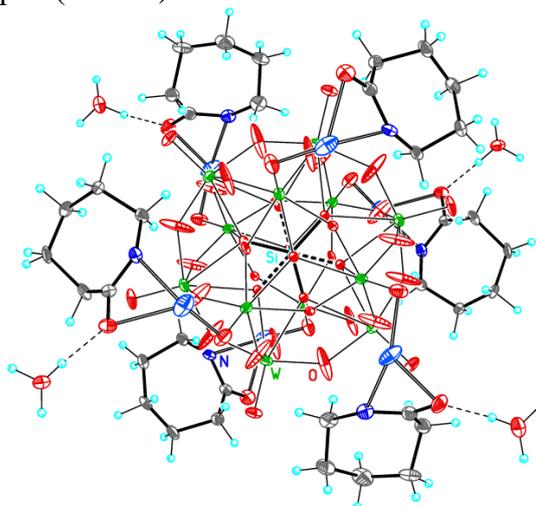


Рис. 1. Структура кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата с капролактомо-натриевыми катионами состава $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Таблица 3

Избранные межатомные расстояния (d, Å) в гетерополианионе соединения I

W(1)-O(12)	1.678(8)	Si(1)-O(20)	1.637(12)	C(7)-C(8)	1.522(14)
W(1)-O(6)	1.853(9)	Si(1)-O(20)#1	1.637(12)	C(8)-C(9)	1.549(15)
W(1)-O(1)	1.871(9)	Si(1)-O(21)#1	1.655(12)	C(8)-H(8A)	0.9900
W(1)-O(5)	1.900(9)	Si(1)-O(21)	1.655(12)	C(8)-H(8B)	0.9900
W(1)-O(3)	1.918(9)	O(7)-W(6)#1	1.950(9)	C(9)-C(10)	1.461(18)
W(1)-O(20)#1	2.385(12)	O(10)-W(3)#1	1.912(8)	C(9)-H(9A)	0.9900
W(1)-O(19)	2.406(12)	O(11)-W(5)#1	1.909(8)	C(9)-H(9B)	0.9900
W(2)-O(13)	1.684(8)	O(12)-Na(2)	2.070(9)	C(10)-C(11)	1.536(17)
W(2)-O(11)	1.854(9)	O(12)-Na(1)#2	2.216(9)	C(10)-H(10A)	0.9900
W(2)-O(2)	1.860(8)	O(13)-Na(3)#2	2.192(10)	C(10)-H(10B)	0.9900
W(2)-O(1)	1.898(9)	O(13)-Na(1)	2.200(9)	C(11)-C(12)	1.514(14)
W(2)-O(15)#1	1.905(9)	O(14)-Na(3)	2.047(10)	C(11)-H(11A)	0.9900
W(2)-O(22)#1	2.386(12)	O(14)-Na(2)#2	2.356(9)	C(11)-H(11B)	0.9900
W(2)-O(19)	2.415(12)	O(15)-W(2)#1	1.905(9)	C(12)-H(12A)	0.9900
W(3)-O(14)	1.692(8)	O(20)-W(6)#1	2.362(12)	C(12)-H(12B)	0.9900
W(3)-O(4)	1.857(10)	O(20)-W(1)#1	2.385(12)	O(25)-C(13)	1.293(12)
W(3)-O(3)	1.879(9)	O(20)-W(5)#1	2.399(12)	O(25)-Na(3)	2.242(10)
W(3)-O(10)#1	1.912(8)	O(21)-W(4)#1	2.375(12)	N(3)-C(13)	1.321(13)

W(3)-O(2)	1.916(8)	O(21)-W(3)#1	2.385(11)	N(3)-C(18)	1.452(13)
W(3)-O(21)#1	2.385(12)	O(22)-W(2)#1	2.386(12)	N(3)-Na(3)	2.182(10)
W(3)-O(19)	2.412(12)	O(23)-C(1)	1.294(13)	C(13)-C(14)	1.491(14)
W(4)-O(16)	1.701(7)	O(23)-Na(1)	2.056(9)	C(14)-C(15)	1.559(16)
W(4)-O(7)	1.839(9)	N(1)-C(1)	1.321(14)	C(14)-H(14A)	0.9900
W(4)-O(15)	1.857(9)	N(1)-C(6)	1.461(14)	C(14)-H(14B)	0.9900
W(4)-O(4)	1.909(8)	N(1)-Na(1)	2.185(10)	C(15)-C(16)	1.497(16)
W(4)-O(8)	1.940(9)	N(1)-Na(2)#2	2.937(11)	C(15)-H(15A)	0.9900
W(4)-O(22)	2.371(11)	C(1)-C(2)	1.479(16)	C(15)-H(15B)	0.9900
W(4)-O(21)#1	2.375(12)	C(2)-C(3)	1.589(17)	C(16)-C(17)	1.516(16)
W(5)-O(17)	1.719(7)	C(2)-H(2A)	0.9900	C(16)-H(16A)	0.9900
W(5)-O(8)	1.847(9)	C(2)-H(2B)	0.9900	C(16)-H(16B)	0.9900
W(5)-O(5)	1.867(9)	C(3)-C(4)	1.49(2)	C(17)-C(18)	1.531(15)
W(5)-O(11)#1	1.909(8)	C(3)-H(3A)	0.9900	C(17)-H(17A)	0.9900
W(5)-O(9)	1.936(8)	C(3)-H(3B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
W(5)-O(20)#1	2.399(12)	C(4)-C(5)	1.55(2)	C(18)-H(18A)	0.9900
W(5)-O(22)	2.412(12)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(18)-H(18B)	0.9900
W(6)-O(18)	1.703(7)	C(4)-H(4B)	0.9900	Na(1)-O(12)#2	2.216(9)
W(6)-O(10)	1.844(8)	C(5)-C(6)	1.503(17)	Na(2)-O(14)#2	2.356(9)
W(6)-O(9)	1.845(9)	C(5)-H(5A)	0.9900	Na(2)-N(1)#2	2.937(11)
W(6)-O(6)	1.910(8)	C(5)-H(5B)	0.9900	Na(3)-O(13)#2	2.192(10)
W(6)-O(7)#1	1.950(9)	C(6)-H(6A)	0.9900	O(26)-H(26A)	0.9204
W(6)-O(21)	2.359(12)	C(6)-H(6B)	0.9900	O(26)-H(26B)	0.9110
W(6)-O(20)#1	2.362(12)	O(24)-C(7)	1.250(13)	O(26)-H(26C)	0.9122
Si(1)-O(19)#1	1.594(12)	O(24)-Na(2)	2.126(10)	O(27)-H(27A)	0.9096
Si(1)-O(19)	1.594(12)	N(2)-C(7)	1.321(14)	O(27)-H(27B)	0.9182
Si(1)-O(22)#1	1.627(12)	N(2)-C(12)	1.477(13)	O(27)-H(27C)	0.9244
Si(1)-O(22)	1.627(12)	N(2)-Na(2)	2.193(10)		

#1 -x+1, -y+1, -z+1 #2 -x+1, -y, -z+1

Также в состав соединения I входят шесть ионов натрия, которые, связываясь с шестью депротонированными молекулами капролактама с образованием ионно-ковалентных связей между ионами натрия и атомами кислорода и азота молекул капролактама (средняя длина связи O-Na и O-N 2.1 Å и 2.2 Å соответственно), составляют нейтральный комплекс. Ионы натрия в соединении I находятся в тетраэдрическом окружении одного атома азота и одного атома кислорода капролактамового фрагмента и двух концевых атомов кислорода ГПА; за счет последних происходит связь между капролактамонатиевым комплексом и ГПА. Внешнесферный катион

синтезированного соединения I представлен четырьмя катионами оксония, которые образуются за счет протонирования молекул воды. Связь между ГПА и внешнесферными катионами осуществляется за счет электростатического взаимодействия, а также за счет образования водородных связей с участием атомов кислорода молекул воды, атомов кислорода молекул капролактама и периферийных атомов кислорода гетерополианиона.

Таблица 4

Параметры водородных связей в кристалле соединения I [\AA и $^\circ$]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(26)-H(26A)...O(17)#3	0.92	1.82	2.742(11)	177.4
O(26)-H(26C)...O(18)#4	0.91	1.88	2.727(10)	154.2
O(26)-H(26B)...O(25)	0.91	1.67	2.535(11)	156.7
O(27)-H(27A)...O(16)#5	0.91	1.83	2.684(11)	155.7
O(27)-H(27C)...O(23)	0.92	1.57	2.453(12)	158.6
O(27)-H(27B)...O(24)#6	0.92	1.64	2.510(13)	155.7

#3 $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ #4 $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ #5 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ #6 $x-1, y, z$

Список литературы

1. Никитина, Е.А. Гетерополисоединения. М.: Госхимиздат, 1962. 326 с.
2. Dolbecq A., Dumas E., Mayer C.R., Mialane P. // Chem. Rev. 2010. V. 110, № 10. P. 6009–6048.
3. Pope M.T., Müller A. // Angew. Chem. 1991. V. 30, № 1. P. 34–48.
4. Порай-Кошиц М.А. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М: Наука, 1974. 231 с.
5. Кожевников И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 5. С. 510–528.
6. Rhule J.T., Hill C.L. // Chem. Rev. 1998. V.98. P. 327–357.
7. Keggin J.F. // Proc. Roy. Soc. 1934. V.144a. P.75.
8. Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Дороватовский П.В. и др.// Журн. общ. хим. 2016. Т. 86, № 7. С. 1164–1169.
9. Казиев Г.З., Кириченко О.А., Сташ А.И. и др.// Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, № 4. С.708–715.
10. Sheldrick G.M. // SADABS (Version 2.03). Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
11. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3.
12. Groom C. R., Allen F. H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURE OF
HYDRATED COMPLEX OF DODECATUNGSTENSILICATE WITH
SODIUM AND CAPROLACTAM FRAGMENTS COMPOSITION**



**A.F. Stepnova¹, G.Z. Kaziev¹, B.V. Nguyen¹, V.N. Khrustalev²,
S. Holguin Quinones³, V.A. Perminova¹**

¹Moscow state pedagogical University, Moscow

²Russian peoples Friendship University, Moscow

³Universidad Autonoma Metropolitana (Azcapotzalco), Mexico

The hydrated complex of acid dodecatungstosilicate with sodium and caprolactam fragments $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Na}_6(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO})_6][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ was synthesized and investigated by X-ray diffraction method. The crystals are monoclinic, space group P21/n; $a = 13.744(2)$, $b = 11.0726(19)$, $c = 23.464(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.202(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3570.7(11)$ Å³, $\rho_{\text{calcd}} = 4.100$ мг/м³, $Z = 2$.

Keywords: *polymetalates, heteropoly compounds, Keggin's structure, X-ray diffraction*

Об авторах:

СТЕПНОВА Анна Фёдоровна – старший преподаватель кафедры общей химии, Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Институт биологии и химии, e-mail: sofar_annas@mail.ru.

КАЗИЕВ Гарри Захарович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии, МПГУ, Институт биологии и химии.

НГУЕН Ван Банг – аспирант кафедры общей химии, МПГУ, Институт биологии и химии.

ХРУСТАЛЁВ Виктор Николаевич – доктор химических наук, заведующий кафедрой "Неорганическая химия" Российский университет дружбы народов.

QUINONES Saul Holguin – Profesor de Universidad Autonoma Metropolitana, México.

ПЕРМИНОВА Виктория Алексеевна – студентка, МПГУ, Институт биологии и химии.

Поступила в редакцию 25 сентября 2017 г.