

ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА

Абдыбалиев Д.А.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Abdybaliev D.A.

GEOMETRICAL STRUCTURE $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

УДК 548 (04)

Установлено, что соединения диаква-анилин-молибдат кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами:

$a=7,996\text{Å}$, $b=14,032\text{Å}$, $c=14,066\text{Å}$, $\alpha=106,5^\circ$, $\beta=102,5^\circ$, $\gamma=94,6^\circ$, $v=1044\text{Å}^3$, $z=2$, ρ (вычл)=2,54 г/см³, ρ (рент)=2,56 г/см³, пространственная группа P2₁;

In this article told about the union of the diagwa-animon molibdata and it crystallize in the tricmen singonime with the parameters:

$a=7,996\text{Å}$, $b=10,0032\text{Å}$, $c=14,66\text{Å}$, $\alpha=106,5^\circ$, $\beta=102,5^\circ$, $\gamma=94,6^\circ$, $v=1044\text{Å}^3$.

Целью настоящей статьи является исследование геометрической структуры и строения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для этого были выращены монокристаллы при комнатной температуре (25⁰ С).

Параметры элементарной ячейки триклинных кристаллов размером: (0,2·0,2·0,25)мм³ определялись фотометодом на рентгеновской камере РКоп и КФОР. Уточнялись на автоматическом дифрактометре «Sintex P2₁» (США).

Монокристаллы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют форму триклинной сингонии следующим параметром элементарной ячейки: $a=7,996 \pm 0,002\text{Å}$, $b=10,032 \pm 0,003\text{Å}$, $c=14,066 \pm 0,06\text{Å}$, $\alpha=106,510 \pm 0,01^\circ$, $\beta=102,530 \pm 0,01^\circ$ и $\gamma=94,620 \pm 0,01^\circ$, $v=1044 \pm 1,03\text{Å}^3$, $Z=2$, ρ (вычисл)=2,54 г/см³, ρ (рент)=2,56 г/см³ и пространственная группа P1.

Сбор экспериментальных, данных -производился на дифрактометре методом $\theta/2\theta$ сканирования до $2\theta=54^\circ$ (Mo K α -излучение, графитовый монохроматор).

Структура расшифровано прямыми методами с помощью программы комплекса «Рентген-75» [1].

Разностный синтез Фурье выявил все атомы водорода. Дальнейшее анизотропное уточнение производилась программами этого же комплекса методом наименьших квадратов [2].

Не водородных атомов и изотропное – атомов водорода снизило значение R-фактора до 4,9 %. Структура атомов составление согласно координат приведена на рис.1.

Обсуждение результатов

Результаты проведенного современным методом рентгеноструктурного анализа показывают, что независимая часть элементарной ячейки кристаллов, полученных вышеупомянутым способом состоит из циклического тетрамера MoO₃ состава Mo₄O₁₂ и двух молекул анилина, и такого же количества молекул воды.

В кристаллической структуре MoO₃ тетраэдра Mo₄ объединяются через мостиковые атомы кислорода в бесконечные цепочки, которые сначала сопрягаясь дают слои, а далее – трехмерные пакеты [2].

При образовании слоев координация атомов Mo увеличивается до пяти, а пакета до шести, указывая на то, что в основном устойчивом состоянии атома Mo имеет октаэдрическую координацию.

Электроннографическое исследование паров MoO₃ показало, что три тетраэдра MoO₄ объединяются через мостиковые атомы кислорода в плоское шестичленное молибден – кислородное кольцо [3].

В нашем случае циклическую молекулу образуют четыре тетраэдра Mo O₄ в которых атомы Mo лежат на одной плоскости с точностью до 0,005 Å⁰.

Атомы кислорода O (1)-O (4) также довольно хорошо лежат на плоскости, отклонение составляет $0,01 \text{ \AA}$. Эти две плоскости -параллельны – двугранный угол между ними практически не отличается от нуля ($0,6^\circ$).

Атомы молибдена на первый взгляд как бы имеют тетраэдрическую координацию, а циклическая молекула состоит из четырех тетраэдров сопряженных вершинами из кислородных мостиков.

Однако координации атомов Mo дополняются пятым и шестым лигандами и становится октаэдрической.

В качестве пятого лиганда для всех четырех атомов Mo выступает молекула воды W(1), шестым лигандам для разных атомов Mo служит разные атомы, которые показаны на рис. 1а.

Им может быть другая гидратная молекула воды W(1) связанная с первым через центр симметрии (для Mo (1)), атом кислорода O(4) для Mo(2), атом O(11) для Mo (3) или O(4), для Mo(4), второй циклической молекулы из бимолекулярного centrosymmetricного комплекса.

Следовательно, для приобретения атомами молибдена устойчивой октаэдрической координации обязательно наличие гидратной молекулы воды в центре цикла (молекула W1 выходит на $0,31 \text{ \AA}$ из плоскости атомов Mo) и второй гидратированной циклической молекулы, связанной с первой через центр симметрии.

Координационный полиэдр молекулы показано на рис 1б представляющий систему из четырех октаэдров, сопряженных общей вершиной W(1) попарно ребрами O- W(1). Центры этих октаэдров (атомы Mo) лежат на вершинах правильного квадрата, в котором расстояния Mo-Mo находится в интервале $3,21-3,28 \text{ \AA}$.

В таблице 2 представлены значение длины связей и валентных углов молибденовых октаэдров циклических тетрамера MoO_3 .

Если рассмотреть тетраэдры атомов Mo, составленных с учетом связей с атомами O (i1)-O (i2) и O(i-1)-O(i) расстояния от атомов молибдена до кислородных атомов O(i-1) и O(i) длинее, чем до двух других атомов O(i1) O(i2).

Эндоциклические углы у мостиковых атомов кислорода O(i) ($108-117^\circ$) значительно меньше соответствующего угла в MoO_3 [2]. Такое различие вполне разумно, так как в кристаллах MoO_3 тетраэдры MoO_4 связаны в бесконечную цепочку а в нашем случае для замыкания восьмичленного молибден-кислородного цикла, этот угол должен уменьшаться.

Тогда значение рассматриваемого угла циклического тримера MoO_4 должно быть еще меньше, что подтверждается величиной $102,6^\circ$ [3].

Если теперь рассмотреть октаэдры атомов молибдена, то следует обратить внимание на взаимное расположение «коротких» и «длинных» связей (табл. 2.)

В транс – положении кратким связям Mo(i)- O(i1) и Mo(i)- O(i2) находятся связи подтвержденные связи, партнерам Mo(i)-O(i2) $1,68 \text{ \AA}$ является длинная связь Mo-W(1) ($2,011$) длиной $2,40 \text{ \AA}$.

Связи цикла Mo(i) – O (i) и Mo(i)- O(i+1) близки по величине и занимают цис- положение относительно друг друга.

Суммы длин связей относящихся к транс-партнерам, близки между собой, например для Mo (i) сумма длин связей и вышеупомянутом порядке составляет $4,08$, $3,91$ и $3,90 \text{ \AA}$. Для этого атома Mo ассиметричные «координатные оси» на $0,11 \text{ \AA}$ длинее, чем симметричные.

Среднее значение расстояний Mo-O составляет $1,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$, что равняется соответствующих значению в структуре MoO_3 [2].

Вообще, очень близкие значения можно найти и в других кислородных соединениях молибдена [4-6]. Рассмотренное распределение связей вокруг молибденового атома означает, что кратчайшие связи Mo-O находится в цис – положении одна и другой.

Вполне разумно, что самые короткие связи с молибденом образуют такие атомы кислорода, которые с другими атомами ковалентно не связаны или образуют с ними лишь ослабленные связи.

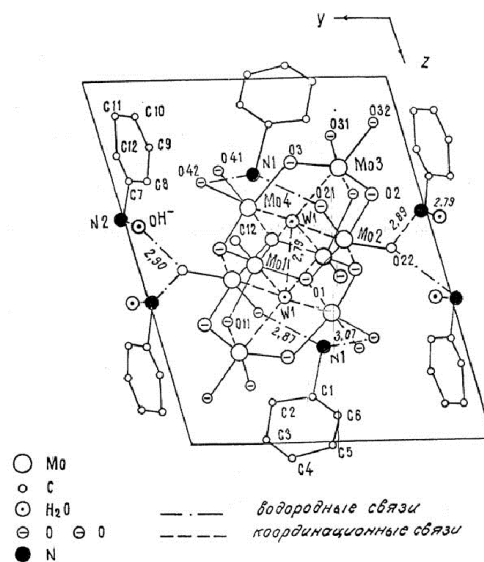


Рис.1.
Геометрическая структура диаква-анилин молибдата на плоскости "BC"

Самую короткую связь длиной $1,68 \text{ \AA}^0$ образует атом Мо с кислородом O(12), который только имеет связь с этим атомом. Связь Mo(i)-O (i1) самая длинная среди связей типа Mo(i)-O (i1) и Mo(i)-O (i2) поскольку атом O(11) связан еще с атомом Mo(3). Атомы O(1) и O(4) участвует в трех связях, что приводит к увеличению длин связей Mo(4)-O(4), Mo(2)-O(11), Mo(1)-O(1) и Mo(1)-O(4). Все это связано с общим электронным балансом молибденового комплекса.

Молекулы воды W(1) и W(1) (2, 011) центра симметричного бимолекулярного тетрамера MoO₃ связаны посредством водородных связей W(1)-HW(1)... W(1) (2, 011) длиной $2,79 \text{ \AA}^0$.

Таким образом молекула W(1) участвует всего в шести связях, из которых в пяти случаях они выступают в качестве лигандов для атомов молибдена и в одном случае образует centrosymmetricную межмолекулярную H-связь.

Геометрическая структура содержит две молекулы анилина-молекулы А и Б. Эти молекулы-плоские, отклонения атомов бензольных колец от среднеквадратичной плоскости молекул А и Б не превышает $0,017 \text{ \AA}^0$, а атомы азота N(1) и N(2) выходят не более, чем на $0,5$ и $0,8 \text{ \AA}^0$ из плоскостей соответствующих молекул (табл. 1).

В результате разностного синтеза Фурье у атома N(1) выявлено два, а у атома N(2) три атома водорода.

Длина связи C(7)-N(2) $1,52 \text{ \AA}$ в молекуле Б больше, чем длина связи C(1)-N(1) $1,48 \text{ \AA}^0$ в молекуле А. Значение $1,52 \text{ \AA}^0$ близка к нормальному значению N⁺ C(Sp²) [7].

Атом N(2) образует три H-связи: N(2)-H(14)... W(2), N(2)-H(13)... O(22), N(2)-H(15)... O(22) (2.011) длиной $2,79; 2,89$ и $2,89 \text{ \AA}^0$.

Все это свидетельствует о том, что при образовании H связи между молекулой воды W(2) и атомом азота N(2) атом водорода воды сильно смещен в сторону N(2) и реальная связь имеет вид W(2)-H(14)...N(2), т.е атомо азота N(2) протонирован.

Длина связи и валентные углы даны в молекулах А и Б обычно [4].

Упаковка молекул циклического тетрамера MoO₃ и анилина Аи Б показаны на рис.1. Молекула анилина А образует два H-связи с молибденовым комплексом: N(1)-H(11)... O(21) и N(1)-H(12)...O(12) длиной $2,87$ и $2,97 \text{ \AA}^0$ соответственно.

Молекула Б как отмечено выше имеет три водородные связи. Посредством связей N(2)-H(13)... O(22) и N(2)-H(15)...O(22) (2.121), N(2)-H(14)...O(21) молекулы анилина объединены бимолекулярными циклическими тетрамерами MoO₃ в бесконечные цепочки вдоль направления «а» и «в» (рис.1).

В результате получаются стенки из H-связей толщиной 14 \AA^0 . Стенки связаны друг с другом посредством Ван-дер-Ваальсовскими связями.

Таблица 1

Длины связей и валентные углы в октаэдра Mo1-Mo4

Расстояние в октаэдра Moi	i=1	i=2	i=3	i=4
MOi-Oi	1,950 (9)	1,887 (9)	1,911 (10)	1,994 (8)
MOi-O(i-1)	1,954 (9)	1,983 (9)	1,949 (9)	1,877(9)
MOi-Oi1	1,746 (9)	1,690 (10)	1,700 (10)	1,700(10)
MOi-Oi2	1,680 (10)	1,711 (10)	1,711 (10)	1,710(10)
MOi-W1	2,162 (9)	2,306 (9)	2,489 (9)	2,303(9)
MOI-WI (2 0II)	2,399 (9)	-	-	-
MO2-04 (2 0II)	-	2,306 (9)	-	-
MO3-0II (2 0II)	-	2,303 (9)	2,313 (9)	-
MO4-0I (2 0II)	-	-	-	2,366(9)
O(i-1)-Moi-Oi	148	-	142	146
O(i-1)-Moi-Oi1	97	147	99	102
O(i-1)-Moi-Oi2	100	99	103	101
Oi-Moi-Oi1	97	101	98	98
Oi-Moi-Oi2	103	100	105	99
Oi1-Moi-Oi2	105	100	105	106

Таблица 2

Уравнение плоскостей для молекул анилина А и Б отклонения атомов от их среднеквадратичной плоскости.

Уравнение среднеквадратичной плоскости молекул А. $0,927 X - 0,188 Y - 0,325 Z = 0,424$

Уравнение среднеквадратичной плоскости молекула В $-0,395 X - 0,873 Y - 0,285 Z = -8,796$.

Атомы	Отклонение, б (А)	Атомы	Отклонение, б (А)
С 1	-0,009	С 7	-0,014
С 2	0,010	С 8	0,016
С 3	-0,001	С 9	0,004
С 4	-0,012	С 10	-0,014
С 5	0,017	С 11	0,0017
С 6	-0,001	С 12	0,001
N1*	-0.05	N2*	-0.08

Эти атомы не включены в расчет уравнений плоскостей.

Выводы

1. Выращены из водного раствора монокристаллы диаква-анилинмолибдата.
2. Впервые современным методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура $C_6H_5NH_2N_2MoO_4 \cdot 2H_2O$.
3. Определены молекулярные и меомолекулярные, а также водородно-координационные связи атомов и молекул.

Литература

1. Андрианов В.И. и др. Многовариантный метод вычисления фаз и автоматическая расшифровка структуры не симметричных кристаллов на ЭВМ-Журнал структурной химии 1974.-т.15.с.911-916.
2. L.Kihlborg Azhiv for Kemf,21,357 (1963)
3. Егоров Н.М., Камаров С.А. Совещание по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Тезисы докладов-М.-с 176 (1971).
4. Абдыбалиев Д.А. Взаимодействие анилина с молибденовой, сульфаминовой и карбоновыми кислотами. канд.дис., -Ташкент – 1990 г. – 198 с. ил.