

УДК 543.42.23+546.75+546.88.5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. П. КАЗАНСКИЙ, М. А. ФЕДОТОВ, М. Н. ПТУШКИНА,
академик В. И. СПИЦЫН

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ В ГЕТЕРОПОЛИАНИОНАХ

Металлксислородная сфера гетерополианионов (ГПА) $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, имеющих структуру Кеггина, построена из четырех триплетов M_3O_{13} (рис. 1), образованных тремя октаэдрами MO_6 , совмещенных по ребрам. Триплеты, объединяясь по вершинам, образуют тетраэдрическую полость, которая занята атомом фосфора.

Общая симметрия ГПА — T_d (^{1, 2}). В 1973 г. рентгеноструктурным методом была доказана возможность геометрической изомерии (³). В структуре ГПА $\beta\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ один триплет повернут вокруг оси C_3 на 60° , приводя таким образом к симметрии C_{3v} . Возможность образования других изомеров предполагается также в работе (⁴).

Хорошо известно образование смешанных ГПА, когда, например, атомы молибдена в $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ замещаются на атомы вольфрама или ванадия (^{1, 2}). Общий состав смешанных ГПА соответствует формуле $\text{PMo}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}$, где $\text{M}=\text{W}$ или V при $1 < x < 12$.

Для смешанных ГПА с $x=2$, содержащих ванадий, Цигдинос (⁵) предположил существование геометрической изомерии, поскольку атомы ванадия могут занимать различные положения в координационной сфере. Рентгеноструктурный метод не позволяет локализовать атомы ванадия в структуре ГПА вследствие небольших различий в рассеивающей способности атомов ванадия, молибдена и вольфрама.

В работе (⁶) было показано, что атом фосфора довольно чувствителен к электронному окружению, которое создается атомами кислорода, связанными с атомами металла. Переход от $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ к $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ приводит к сдвигу линии я.м.р. ^{31}P в сильное поле с 4,7 к 15 м.д. (относительно 85% H_3PO_4). Было также показано, что я.м.р. ^{51}V в изо- и гетерополисоединениях (⁵⁻⁷) удобен для изучения электронного и молекулярного строения ГПА. В спектрах я.м.р. ^{51}V растворов, содержащих смешанные ГПА $\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ с $x>1$, наблюдалось несколько линий (⁸), что предполагало существование нескольких форм ГПА в растворах.

В настоящей работе сообщаются первые результаты, которые, несомненно, доказывают существование изомеров ГПА $\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ в водных растворах, полученные с помощью метода я.м.р. ^{31}P и ^{51}V высокого разрешения.

Запись спектров я.м.р. проводили на импульсном спектрометре я.м.р. высокого разрешения с Фурье-преобразованием (фирма «Bruker»). Смешанные гетерополиокислоты были синтезированы по методикам, предложенным в работах (^{5, 9}). Концентрация водных растворов составляла 0,1—0,5 М. Температура, при которой проводили измерения, $\sim 25^\circ\text{C}$. Химические сдвиги (σ м.д.) линий я.м.р. ^{31}P и ^{51}V измерялись относительно 85% H_3PO_4 и VOCl_3 соответственно. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры я.м.р. ^{31}P и ^{51}V четырех фосфорновольфрамованадиевых ГПА.

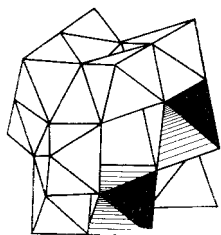


Рис. 1. Строение гетерополианиона $\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ (одного из пяти при $x=2$ возможных изомеров)

Из спектров я.м.р. ^{31}P видно (рис. 2), что линии я.м.р. в ГПА $\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ смещены в более слабое поле по отношению к исходному ГПА $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Кроме того, для ГПА с $x \geq 2$ в спектрах я.м.р. наблюдается несколько линий. Для гетерополимолибденовых аналогов ГПА наблюдается то же самое, причем средние значения химических сдвигов (мультиплетов) равны соответственно 3,5 и 2 м.д. для $\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ и $\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}^{3-}$. В исходных ГПА $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ атом фосфора находится в идеальном тетраэдрическом окружении. Введение двух атомов ванадия в структуру ГПА приводит к искажению ближайшего окружения атома фосфора — изменяются валентные углы PO_4 и длины связей. Это приводит к изменению гибридизации s - и p -орбиталей атома фосфора; причем она различна в предполагаемых изомерах. Вследствие этого линии я.м.р. ^{31}P в смешанных ГПА наблюдаются в различных полях.

Значения химических сдвигов σ я.м.р. ^{31}P в изученных ГПА* лежат в пределах 9—15 м.д. для $\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{n-}$ и 0—5 м.д. для $\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{n-}$. При полной замене атомов металла на атомы ванадия образуется ион $[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_8]^{7-}$, для которых значение σ я.м.р. ^{31}P равно 0. Таким образом, наличие нескольких линий я.м.р. ^{31}P для ГПА $\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}^{n-}$ явно свидетельствует в пользу существования изомерных форм.

Подобные изменения химических сдвигов в более широких пределах (5—15 м.д.) наблюдаются в растворах, содержащих смешанные ГПА $\text{PW}_{12-x}\text{Mo}_x\text{O}_{40}^{n-}$ при $1 < x < 11$. Здесь также для каждого значения x наблюдается несколько линий я.м.р. ^{31}P .

Наличие геометрических изомеров для смешанных ГПА подтверждается также спектрами я.м.р. ^{51}V растворов, содержащих ГПА с ванадием. Для ГПА с $x \geq 2$ в спектрах я.м.р. наблюдается также несколько линий, причем σ основной группы линий я.м.р. ^{51}V примерно соответствует ~551 м.д. для вольфрамовых ГПА (рис. 2) и 530 м.д. для молибденовых ГПА. Как и в случае я.м.р. ^{31}P , увеличение содержания V спектры я.м.р. ^{51}V усложняются и линии смещаются в сторону сильных полей. Линии, наблюдаемые в спектрах я.м.р. ^{51}V , несомненно, относятся к атомам ванадия, находящимся в сфере ГПА, поскольку величины σ значительно отличаются от σ для $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (7).

Таким образом, наличие нескольких линий в спектрах я.м.р. ^{51}V указывает на существование геометрических изомеров ГПА $\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ и на то, что с увеличением x , число изомеров увеличивается.

Полная замена атомов металла координационной сферы на атомы ванадия в ГПА $[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_8]^{7-}$ приводит к исчезновению нескольких линий и появлению одной при ~580 м.д. Уширение линии, а также смещение ее в сильное поле вызвано протонированием аниона, вследствие увеличения заряда ГПА при замене $\text{M}(6+)$ на $\text{V}(5+)$. Кроме этого на ширину линии

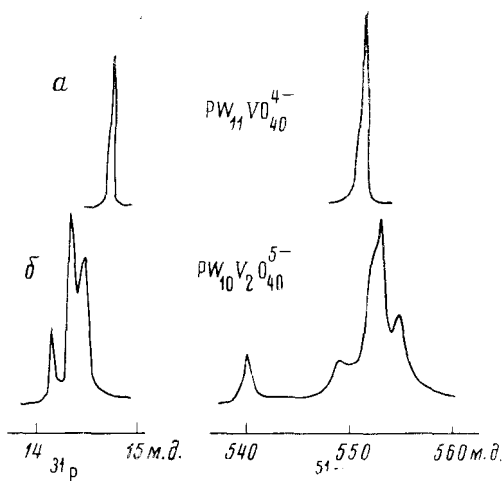


Рис. 2. Спектры я.м.р. ^{31}P и ^{51}V гетерополианионов $\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}^{4-}$, $\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$

* Аналогичные значения σ были получены Поупом и др. (10).

влияет спин-спиновое взаимодействие атомов ванадия, находящихся в структуре ГПА.

Согласно подсчетам Викили (²), ГПА $\text{PM}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$ может иметь пять изомеров двух типов (в скобках указан один триплет): $\text{P}(\text{MV}_2\text{O}_{10})(\text{M}_3\text{O}_{10})_3$ и $\text{P}(\text{M}_2\text{VO}_{10})_2(\text{M}_3\text{O}_{10})_2$. Последний тип показан на рис. 1. ГПА $\text{PM}_5\text{V}_3\text{O}_{40}^{6-}$ может иметь 11 изомеров трех типов: $\text{P}(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{M}_3\text{O}_{10})_3$, $\text{P}(\text{VM}_2\text{O}_{10})_3(\text{M}_3\text{O}_{10})$ и $\text{P}(\text{V}_2\text{MO}_{10})(\text{VM}_2\text{O}_{10})(\text{M}_3\text{O}_{10})_2$ и, наконец, для ГПА $\text{PM}_8\text{V}_4\text{O}_{40}^{7-}$ могут существовать 27 изомеров четырех типов: $\text{P}(\text{V}_2\text{MO}_{10})_2(\text{M}_3\text{O}_{10})_2$, $\text{P}(\text{V}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{VM}_2\text{O}_{10})(\text{M}_3\text{O}_{10})_2$, $\text{P}(\text{V}_2\text{MO}_{10})(\text{VM}_2\text{O}_{10})_2(\text{M}_3\text{O}_{10})$ и $\text{P}(\text{VM}_2\text{O}_{10})_4$. Последний типа ГПА может иметь девять форм и, следовательно, доля ГПА с симметричным расположением атомов ванадия среди всех изомеров $\text{PM}_8\text{V}_4\text{O}_{40}^{7-}$ составляет всего $1/27$.

В этой связи следует отметить, что в случае обезвоженной ГПК $\text{H}_7\text{PW}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ вывод о симметричной локализации четырех атомов ванадия в разных триплетах, основанный на ошибочной интерпретации спектров п.м.р. (⁸), абсолютно бездоказателен. По нашим данным, в и.-к. спектре $\text{H}_7\text{PW}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$ полоса при 1080 см^{-1} , обусловленная колебаниями PO_4 -группы (T_2) (⁴) расщеплена, вследствие понижения симметрии ближайшего окружения атома фосфора. Это также указывает на наличие нескольких геометрических форм ГПА в кристаллическом состоянии.

Основной вывод настоящей работы подтверждается в (⁹), где исследовано влияние температуры, рН, а также органических растворителей на параметры спектров я.м.р. ^{31}P и ^{51}V . Надежное отнесение наблюдаемых линий можно будет сделать лишь после того, как будут изучены зависимости от концентрации и ионной силы растворов. Основные результаты этой работы также подтверждаются я.м.р. ^{31}P и ^{51}V в смешанных $\text{BW}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}$ (где $\text{M}=\text{Mo}$ или V).

Несомненно, что использование я.м.р. ^{31}P и ^{51}V будет полезно при изучении смешанных ГПА, имеющих в своем составе три сорта атомов металла, например $[\text{PW}_{12-x-y}\text{Mo}_x\text{V}_y\text{O}_{40}]^{(3+y)-}$.

Интересные перспективы для изучения восстановленных форм $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ открывает метод я.м.р. ^{31}P . Здесь имеются два вероятных размещения введенных электронов: либо каждый атом M восстанавливается до $\text{M}(5+)$, и тогда мы должны наблюдать несколько линий я.м.р. ^{31}P для $\text{PM}_{10}\text{M}_2^{5+}\text{O}_{40}^{5-}$, так же как и для $\text{PM}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}^{5-}$, либо электроны располагаются на полностью делокализованной орбитали, охватывающей все 12 атомов.

Настоящая работа показала, что я.м.р. высокого разрешения является пока единственным методом обнаружения и доказательства изомерии в ГПА типа $\text{XM}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}$. Конечно, изучение восстановленных форм этих ГПА с помощью э.п.р. может дать дополнительную информацию о геометрической изомерии.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
23 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., т. 43, 1137 (1974).
² T. J. R. Wainley, Structure and Bonding, v. 18, 131 (1974). ³ G. A. Tsigdinos, C. J. Halleada, Inorg. Chem., v. 7, 437 (1968). ⁴ K. Yamamura, Y. Sasaki, Chem. Commun., 1973, 648. ⁵ Л. П. Казанский, В. И. Спицын, ДАН, т. 223, № 2 (1975). ⁶ Л. П. Казанский и др., Тез. докл. V Всесоюз. конф. Физические и математические методы в координ. химии, Казань, 1974. ⁷ D. P. Smith, M. T. Pope, Inorg. Chem., v. 12, 331 (1973). ⁸ Н. А. Полотебнова, Автореф. докт. дисс., Казань, 1975. ⁹ М. А. Федотов, М. Н. Птушкина, Л. П. Казанский, Тез. докл. XII Конф. по химии координ. соединений, Новосибирск 1975. ¹⁰ M. T. Pope, S. E. O'Donnel, R. A. Pappas, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1975, 22.