

УДК 541:49'546:286'775'276

ХИМИЯ

Е. Н. ДОРОХОВА, Л. П. КАЗАНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИНЕЙ МОЛИБДЕНОКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком И. П. Алимариным 12 III 1976)

Структура гетерополианионов (ГПА) представляет собой трехмерный каркас, состоящий из искаженных октаэдров MO_6 (¹⁻³) (образующих полость, которая занята гетероатомом) и сохраняющийся при восстановлении (⁴).

Авторами данной работы получена синяя молибденокремневая кислота (СМКК) эфиратным методом с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Выделен темно-синий мелкокристаллический продукт (выход 83%) — «гетерополисинь» (ГПС). Полученное соединение проанализировано на содержание кремния и молибдена гравиметрическими методами после окисления навески бромом. Перманганатометрическое потенциометрическое титрование показало, что ГПС представляет собой продукт присоединения двух электронов. Потенциометрическим титрованием раствора ГПС ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М) раствором гидроокиси натрия (0,2 М) установлено, что ГПС является шестисосновой кислотой, причем диссоциация по первым четырем ступеням идет хорошо, а по двум последним труднее. Анализ позволяет приписать полученному соединению формулу $\text{H}_6[\text{SiMo}_{10}^{\text{VI}}\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_{40}] \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$. Эти данные совпадают с результатами по титрованию ГПС, полученной электролитически (⁵). Различие в диссоциации протонов легко объясняется возрастанием отрицательного заряда ГПА на две единицы при сохранении размеров аниона.

Это различие должно проявляться для синей кислоты в кристаллическом состоянии. Однако данные п.м.р., полученные для двухэлектронной ГПС в (⁶), указывали на то, что все протоны находятся в виде OH^- -групп, далеко отстоящих от протонов молекул воды ($r_{\text{H-H}} > 2,5 \text{ \AA}$), т. е. соединению следовало бы приписать формулу $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это предполагает довольно прочную связь всех протонов с ГПА. В спектре п.м.р. полученного нами соединения (спектр записан при 80° К в условиях жесткой решетки) обнаруживаются три максимума (рис. 1). Сравнение этого спектра со спектром п.м.р. желтой МКК $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$ и ее соли $\text{Na}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ показывает, что форма кривой поглощения обусловлена примерно тремя-четырьмя ионами гидроксония H_3O^+ (или его трехводным гидратом) и молекулами воды. Узкий синглет соответствует двум-трем «изолированным» протонам ($r_{\text{H-H}} \sim 2,5 \text{ \AA}$), которые образуют OH^- -группы с атомами кислорода ГПА. Следует отметить, что спектр п.м.р. выделенного нами продукта напоминает (см. (⁷)) спектры $\text{H}_8[\text{UMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, в которой часть протонов образуют OH^- -группы, а остальные протоны входят в состав ионов гидроксония.

Мы не можем объяснить различия в спектрах п.м.р. продуктов, полученных нами, и представленных в (⁶). Однако наши результаты в большей степени согласуются со всей совокупностью литературных данных. Кроме того, в и.-к. спектрах СМКК наблюдается плечо при 1700 см^{-1} ,

которое соответствует деформационным колебаниям H_3O^+ и таким образом подтверждает наш вывод о наличии ионов гидроксония в восстановленной ГПК. То же самое можно ожидать для других восстановленных ГПК, например, $\text{H}_5[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В (6) предполагается, что протоны локализируются у неподеленных атомов кислорода. Однако это утверждение противоречит общепринятым взглядам на природу «илового» атома кислорода, который не склонен к связующим процессам вследствие большого s -характера sp -гибридной орбитали этого атома кислорода. Трудно представить и локализацию протонов внутри ГПК, как это предполагается (8) для исходных ГПК, поскольку в этом случае должна образоваться симметричная водородная связь с тремя атомами кислорода (9). Такое положение протона будет крайне неустойчивым, поскольку оно требует совмещения трех потенциальных ям на достаточно больших расстояниях

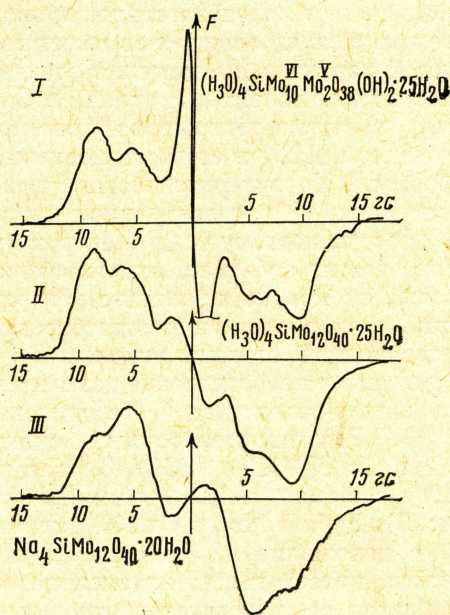


Рис. 1

Рис. 1. Спектр п.м.р. синей молибденокремневой кислоты (I), желтой молибденокремневой кислоты (II) и ее натриевой соли (III)

Рис. 2. Спектр э.п.р. синей молибденокремневой кислоты при 80° К

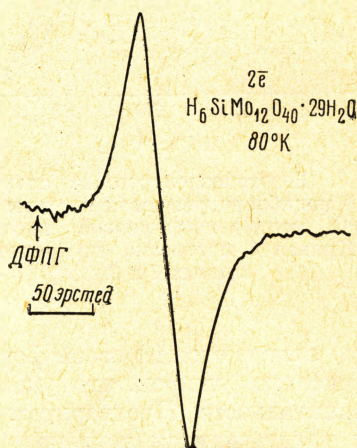


Рис. 2

О—О. Наиболее вероятным местом локализации прочно связанных протонов будут угольные мостиковые атомы кислорода, образующие поверхность ГПА (вследствие меньшего $p_\pi-d_\pi$ -взаимодействия) (ср. с работой (10)).

Протонирование ГПА приводит к различного рода изменениям в спектрах. В спектре поглощения СМКК в видимой области наблюдается сдвиг максимума с 800 нм при $\text{pH} < 2$ до 695 нм при $\text{pH} 9$, что, несомненно, обусловлено различной степенью протонирования ГПА. Для выяснения влияния связанного с анионом протона на делокализацию введенных электронов были сняты спектры э.п.р. кристаллической ГПС и ее растворов (спектрометр э.п.р. «Брукер» ES-10). При 80° К наблюдается полностью изотропная линия с $\langle g \rangle = 1,945$ (рис. 2). Значение $\langle g \rangle$ -фактора совпадает со значением $\langle g \rangle$, полученным для двухэлектронной сини в растворах (11). Согласно данным э.п.р. (11) в двухэлектронной сини электроны на ~60% спарены. Это подтверждается также измерением магнитной восприимчивости СМКК (0,6 м.Б.) при комнатной температуре.

Несмотря на то, что в кристаллической СМКК анион протонирован, спектр э.п.р. указывает на эквивалентность атомов молибдена в структуре. Мы также не наблюдали различий в спектрах э.п.р. растворов СМКК при различных рН, т. е. для протонированной и непротонированной форм. По всей видимости, такая нечувствительность линий э.п.р. определяется достаточно большим временем жизни электрона на отдельном атоме молибдена. Время жизни возбужденного состояния в электронных переходах намного меньше и они более чувствительны к различного рода изменениям в электронной структуре ГПА.

Формально по данным э.п.р. продукты восстановления МКК можно отнести к соединениям со смешанной валентностью металла ($5+$ и $6+$): изотропная линия, отсутствие с.т.с. от нечетных изотопов молибдена, эквивалентность атомов молибдена (ср. спектр э.п.р. (^{12}) для $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ при 6°K). Причем по классификации Дая (^{13}) СМКК следовало бы отнести к классу IIIA. Однако другие методы указывают на то, что электроны

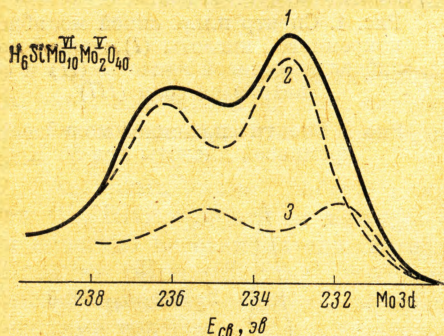


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры синей молибденокремневой кислоты (1), желтой молибденокремневой кислоты (2). Кривая 3 построена по разности кривых 1 и 2

локализуются на отдельных атомах молибдена и, следовательно, природа делокализации электронов имеет тепловой характер (осцилляция электронов по эквивалентным атомам). Сняты рентгеноэлектронные спектры исходной МКК и ее восстановленной формы. Характеристическое время микроакта в фотоэлектронном методе 10^{-18} сек., поэтому если электрон выбивается из орбитали, охватывающей все 12 атомов, то и рентгеноэлектронный спектр должен соответствовать усредненной степени окисления (^{14}) (см. однако теоретические данные для смешанно-валентных соединений (^{15})). Рентгеноэлектронный спектр МКК и СМКК (ESCA-3, вакуум 10^{-8} тор, анод AlK_{α} , подложка Au-сетка) отличаются по своей форме (рис. 3). Дублет Mo_{3d} в СМКК искажен и несколько уширен, что указывает на наложение на основной дублет дополнительного. Предварительная оценка интегральных интенсивностей двух налагающихся друг на друга дублетов соответствует соотношению 10:2. Это, а также разность в положении дублетов ($\Delta E_{\text{св}} \sim 1,1$ эВ) соответствует тому, что в структуре ГПС имеются два атома молибдена в степени окисления $5+$ и 10 атомов в степени окисления $6+$.

Наличие атомов молибдена в разной степени окисления (а не усредненной) подтверждается также у.-ф. спектрами СМКК, в которых полоса при 310 нм, обусловленная переходами $\text{O} \rightarrow \text{M}$ в каждом октаэдре координационной сферы ГПА, уменьшается примерно на $1/6$ по интенсивности. Если бы электроны располагались на полностью делокализованной орбитали, то эта полоса исчезла бы, поскольку этот перенос происходил бы при большей энергии ($>8000 \text{ см}^{-1}$) за счет взаимодействия возбуждаемого электрона с уже введенным при восстановлении. Представляет интерес проследить за изменениями в рентгеноэлектронных спектрах ГПС с различной степенью окисления и сравнить их с рентгеноэлектронными спектрами бронз типа Na_xMo_3 , в которых предполагается полная делокализация электронов по всей кристаллической структуре при достаточно больших x .

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Строение синих форм не зависит от способа получения; в двухэлектронной ГПС не образуется полностью делокализованной орбитали и делокализация объясняется тепловым характером; протонирование не влияет на делокализацию

электронов, но влияет на распределение электронной плотности; прочно связанные протоны размещаются у мостиковых атомов кислорода, а другие образуют четыре иона гидроксония, что позволяет приписать СМКК формулу $(\text{H}_3\text{O})_4\text{H}_2[\text{SiMo}_{10}^{\text{VI}}\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_{40}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 II 1976

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. T. Evans, *Perspect. Struct. Chem.*, v. 4, 3 (1971). ² Л. П. Казанский, Е. А. Торченко, В. И. Спицын, *Усп. хим.*, т. 41, 1337 (1974). ³ М. А. Порай-Кошиц, Л. О. Автомян, *Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена*, М., «Наука», 1974. ⁴ И. П. Алимарин, З. Ф. Шахова, Р. К. Моторкина, *ДАН*, т. 106, 61 (1956). ⁵ R. Massart, *Ann. chim.*, v. 4, 285 (1969). ⁶ H. Marsmann, H. Hahn, *Zs. Naturforsch.*, v. 21, 188 (1966). ⁷ А. М. Голубев, Л. П. Казанский и др., *ДАН*, т. 209, 1340 (1973). ⁸ В. Ф. Чузаев, *Автореф. докт. дисс.*, М., 1975. ⁹ T. J. R. Weakley, *Struct. Bonding*, v. 18, 177 (1974). ¹⁰ A. Perloff, *Inorg. Chem.*, v. 9, 2228 (1970). ¹¹ P. Rabette, C. Ropars, J. P. Grievet, *C. R.*, v. 265C, 153 (1967). ¹² R. A. Prados, P. T. Meikljohn, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 96, 1261 (1974). ¹³ M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, v. 10, 247 (1967). ¹⁴ W. L. Jolly, *Coord. Chem. Rev.*, v. 13, 47 (1974). ¹⁵ N. S. Hush, *Chem. Phys.*, v. 10, 361 (1975).