

Л. П. КАЗАНСКИЙ, академик В. И. СПИЦЫН

ПРОТОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭНЕРГИЯ 1s-ЭЛЕКТРОНОВ КИСЛОРОДА ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ

Рентгеноэлектронная спектроскопия (р.э.с.) позволяет непосредственно определить энергию связи внешних и внутренних электронов в атомах и молекулах (¹, ²). Использование метода р.э.с. для изучения распределения электронной плотности в неорганических соединениях получает сейчас широкое распространение, поскольку $E_{св}$ выбиваемых электронов дает полезную информацию о взаимодействии рассматриваемого атома с его окружением. В общем случае наблюдается практически линейная зависимость $E_{св}$ от формального заряда на атоме, причем большая энергия связи соответствует меньшей электронной плотности на данном атоме.

В настоящей работе проведено измерение связи энергии O1s-электронов гетерополикомплексов: сложных анионов общей формулы $XM_{12}O_{40}^{n-}$, где $X=P^{5+}$, Si^{4+} , B^{3+} , H_2^{2+} и $M=Mo$, W , V в высших степенях окисления. Работ, посвященных систематическому изучению рентгеноэлектронных спектров окисных систем, довольно мало (³, ⁴). При рентгеноэлектронном исследовании окисных систем встречаются с некоторыми трудностями, поскольку выбиваемые электроны выходят лишь из поверхностного слоя, который может содержать адсорбированные молекулы H_2O , O_2 или CO_2 (⁴). Это может приводить к различного рода искажениям фотоэлектронной линии O1s. Кроме этого при сравнительном исследовании окислов следует учитывать различия в кристаллическом строении, поскольку это может иногда сильно влиять на энергию O1s-уровня из-за потенциала Маделунга кристаллической решетки (⁵). Тем не менее в работе (⁴) были выявлены некоторые закономерности для большого числа окислов различных элементов.

В этой связи гетерополианионы (ГПА) представляют довольно удобную модель для различного рода сравнительных исследований, поскольку они имеют одинаковое строение, небольшой заряд, распределенный по большой сфере ($r=5 \text{ \AA}$) и ГПА в кристаллическом состоянии располагаются достаточно далеко друг от друга (⁶). Поэтому вклад от потенциала Маделунга будет незначительным и постоянным и можно полагать, что энергия O1s-электронов будет определяться лишь атомами кислорода координационной сферы ГПА. Поскольку многие свойства ГПА зависят от распределения электронной плотности, то измерение энергии O1s-представляет несомненный интерес. Ранее (⁷) были измерены энергии связи Mo 3d_{5/2}- и W 4f_{7/2}-электронов в ГПА. Было также изучено влияние атомов, входящих в координационную сферу ГПА, на центральный атом (фосфор).

Калиевые соли гетерополикислот были синтезированы по известным методикам (⁸). $K_7PW_{11}O_{39}$, $K_8SiW_{11}O_{39}$ получены, как указано в работе (⁹). Анализ соединений проводился на центральный атом, металл и калий стандартными методами. По предварительным данным измерение отношений площадей по линиям K 2p, Mo 3d_{5/2} O1s, W 4f_{7/2} позволяет оценить соотношение числа атомов калия, металла и кислорода, входящих в координационную сферу. Замена калия на натрий практически не влияет на энергию связи O1s- и Mo 3d_{5/2}- или W 4f_{7/2}-электронов. Это вызвано, вероятно, тем, что кристаллическая решетка определяется в основном большим ГПА.

Рентгеноэлектронные спектры снимались на спектрометре VIEE-15 с Al-анодом в вакууме $\sim 10^{-6}$ тор. Энергия O1s-линии стандартизована по

линии $C1s$ от оседающих паров диффузионного масла. Энергия $C1s$ уровня принималась равной 285,0 эв. Точность измерений положения линии $O1s$ -электронов была в пределах 0,2—0,3 эв. Ширина линии $O1s$ -электронов не превышала 2,3—2,5 эв. В табл. 1 приведены значения энергии связи $O1s$ -электронов в изученных гетерополикомплексах.

Известно, что кристаллические ГПС содержат большое число молекул воды, часть из которых имеет цеолитный характер ⁽¹⁰⁾. Эта вода удаляется особенно легко при незначительном нагревании. По нашим данным кристаллические ГПС теряют большую часть воды в вакууме 10^{-6} тор, причем и.к спектры указывают на сохранение строения ГПА. Присутствие не-

Таблица 1

Энергия связи $O1s$ -электронов (в эв) *

№№ п.п.	Соединение	$E_{св}$	№№ п.п.	Соединение	$E_{св}$
1	$K_3[PW_{12}O_{40}]$	531,42	10	$K_3[PMo_{12}O_{40}]$	531,11
2	$K_4[SiW_{12}O_{40}]$	531,22	11	$K_4[SiMo_{12}O_{40}]$	531,02
3	$K_5[BW_{12}O_{40}]$	531,20	12	$K_4[GeMo_{12}O_{40}]$	531,07
4	$K_6[H_2W_{12}O_{40}]$	531,13	13	$K_4[PMo_{11}VO_{40}]$	531,04
5	$K_7[PW_{11}O_{39}]$	531,07	14	$K_8[CeMo_{12}O_{40}]$	530,65
6	$K_8[SiW_{11}O_{39}]$	530,91	15	$K_2[Mo_8O_{26}]$	530,81
7	$K_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$	530,70	16	$K_8[Mo_7O_{24}]$	530,72
8	$K_2[WO_4]$	530,41	17	$K_2[MoO_4]$	530,38
9	$K_4[PW_{11}VO_{40}]$	531,21	18	$(NH_4)_7[PV_{12}O_{40}H_8]$	530,52

* Среднее значение из двух-трех измерений.

больших количеств воды серьезно не влияет на положение $O1s$ -линии. Это подтверждается тем, что энергия $O1s$ -электронов остается практически постоянной для соединений, обезвоженных в вакууме и при температуре $150^\circ C$. Нагревание образцов до $450—500^\circ C$ приводит к разложению ГПА и вследствие этого энергия $O1s$ и $Mo\ 3d_{5/2}$ или $W\ 4f_{7/2}$ принимает значения для MoO_3 или WO_3 .

В ГПА искаженные октаэдры MO_6 (локальная симметрия C_{4v}), образующие координационную сферу вокруг центрального атома, смещены по ребрам и вершинам. Мостики $M—O—M$ имеют несколько различный характер, поскольку они имеют разные углы 115 и 167° . Формально связи металлы—поверхностные атомы кислорода можно разбить на три группы:

$M \cdots O \cdots M$ (12), $M \equiv O$ (12) и $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ M \quad \quad M \end{array}$ (12). Исходя из этих схем в первом

и втором случаях вследствие благоприятного $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -взаимодействия должен происходить значительный перенос электронной плотности с атомов кислорода на атомы металла. Поэтому в третьем случае атомы кислорода будут обладать несколько большим отрицательным зарядом. Это подтверждается расчетами зарядов в димерных оксокомплексах молибдена ⁽¹⁴⁾, хотя расчетные значения зарядов для двух типов атомов кислорода довольно близки. Во всех изученных ГПА наблюдается одна линия, практически совпадающая по ширине с линией $O1s$ для простых молибдатов и вольфраматов, для которых известно, что все четыре связи идентичны. Поэтому можно полагать, что в ГПА эффективные отрицательные заряды на атомах кислорода имеют примерно одинаковую величину.

Следует упомянуть, что по данным рентгеноэлектронных спектров заряд на атомах кислорода в мостиковых и концевых связях в кислородных соединениях кремния (пироксен) ⁽¹²⁾ и фосфора (P_2O_5) ⁽⁴⁾ различны, причем на мостиковых атомах накапливается больший отрицательный заряд. С другой стороны мостиковый атом кислорода, соединяющий два ато-

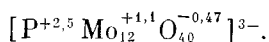
ма углерода (в эфирах), имеет меньший отрицательный заряд, чем атом кислорода в кето-группе (¹³). Выравнивание зарядов на атомах кислорода в соединениях d^0 -элементов, по-видимому, происходит за счет интенсивного $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -переноса. Отсутствие расщепления $O1s$ линии наблюдалось также и для $Cr_2O_7^{2-}$. В этом отношении метод р.э.с. уступает методам я.м.р. ^{17}O и колебательной спектроскопии, которые позволяют довольно четко различать мостиковые и концевые атомы кислорода.

Сравнение изоструктурных ГПА молибдена и вольфрама указывает на то, что заряды на атомах кислорода в молибденовых ГПА несколько выше, что соответствует более слабому взаимодействию в связях $Mo-O$. Это хорошо согласуется с уменьшением силовых постоянных связей $M-O$ в ряду $W > Mo > V$ (⁷), а также с большей протоноакцепторной способностью гетерополимолибдатов (¹⁴). Кроме того кислоты, имеющие структуру Кеггина, являются сильными кислотами, в то время как $H_8SeMo_{12}O_{42}$ в водных растворах протонируется, что согласуется с меньшими энергиями связи $O1s$ электронов. Самой большой склонностью к протону обладает ГПА $[PV_{12}O_{40}H_8]^{7-}$, восемь протонов которого прочно связаны с атомами кислорода. Это согласуется с несколько меньшим ионным радиусом и высокой основностью ГПА.

Рассмотрим, как влияет центральный атом или внутренний тетраэдр HO_4^{n-} на положение $O1s$ -уровня. Согласно данным спектров к.р. (⁷) увеличение заряда ГПА приводит к значительному ослаблению связи $M=O$, т.е. наблюдается транс-влияние атомов кислорода HO_4^{n-} через атом металла на концевые атомы кислорода. Это должно приводить к меньшему $p_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -переносу и, следовательно, накоплению отрицательного заряда на атомах кислорода, что хорошо проявляется в последовательном сдвиге $O1s$ -линии в сторону меньших значений (табл. 1, соединения №№ 1–7). Такого же рода корреляции между энергией связи $O1s$ -электронов и сродством к протону обнаружена для большого ряда органических соединений, содержащих кето- и эфирную группу (¹³).

Интересно также проследить, как меняются заряды на атомах кислорода в соединениях, которые получаются при постепенном подкислении MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} . Эти анионы существуют лишь в щелочных растворах. Как следует из значений энергии $O1s$, которые могут быть несколько завышены вследствие противоиона, атомы кислорода будут присоединять протон. Одна связь $M-O$ будет сильно ослаблена, и, как известно, при этом заряд на атомах металла повышается (^{3, 7}) и, если ионный радиус металла позволяет, этот повышенный заряд несколько компенсируется за счет увеличения координационного числа до 6, причем достройка идет атомами кислорода других тетраэдров. Поскольку число атомов кислорода, приходящееся на атом металла, возрастает в структурах, которые образуются при постепенном подкислении ($MoO_4^{2-} \rightarrow Mo_7O_{24}^{6-} \rightarrow Mo_8O_{26}^{4-}$; $WO_4^{2-} \rightarrow H_2W_{12}O_{42}^{10-} \rightarrow H_2W_{12}O_{40}^{6-}$), то это приводит к уменьшению отрицательного заряда на атомах кислорода. Поэтому можно полагать, что чем больше область устойчивости смещается в сторону меньших значений pH, тем больше снижается эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода в соединении. По всей видимости изменения зарядов такого рода на атомах кислорода будут характерны для реакций полимеризации ионов металла.

Чтобы оценить заряды на атомах кислорода в ГПА, мы воспользовались известными зависимостями E_{cr} от эффективного заряда q . Из данных по энергиям связи $P\ 2p$ и $Mo\ 3d_{5/2}$ (⁷), в простых анионах и ГПА, а также расчетных значений эффективных зарядов в PO_4^{3-} и MoO_4^{2-} (¹⁵), экстраполяцией получаем следующие величины зарядов на атомах в ГПА:



Мы пренебрегли разностью между зарядами мостиковых и концевых атомов кислорода, но согласно сказанному выше, эти различия незначительны и не будут сильно влиять на оцениваемую величину.

Проведенное рентгеноэлектронное исследование ГПА, имеющих в своем составе различные центральные атомы и атомы металла, образующие координационную сферу, показало, что атомы кислорода имеют небольшой эффективный отрицательный заряд, и что он несколько увеличивается с ростом основности ГПА. Кроме этого ГПА молибдена имеют больший отрицательный заряд на атомах кислорода. Это подтверждает то небольшое различие в протонно-акцепторной способности ГПА молибдена и вольфрама, которое известно из данных других методов. Небольшие заряды на атомах кислорода показывают, что ГПА обладают незначительной склонностью к образованию водородной связи (¹⁴) и вследствие этого ГПА с малой основностью в водных растворах практически не гидратированы. Сочетание низкого отрицательного заряда и большого ионного радиуса ГПА несомненно будет приводить к разрушению водородных связей в водных растворах.

В заключение авторы выражают признательность В. И. Нефедову за предоставленную возможность провести рентгеноэлектронное исследование.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Зигбан и др., Электронная спектроскопия, М., «Мир», 1971. ² В. И. Нефедов, Строение и химическая связь, М., ВИНТИ, 1973. ³ G. C. Allen, M. T. Curtis et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 1675; 1974, 1526; 1974, 1725. ⁴ В. И. Нефедов и др., ЖНХ, т. 20, 2307 (1975). ⁵ C. S. Fadley et al., J. Chem. Phys., v. 48, 3779 (1968). ⁶ Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим. т. 43, 1137 (1974). ⁷ Л. П. Казанский, В. И. Спицын, Тез. докл. Всесоюз. совещ. по химии твердого тела, Свердловск, 1975. ⁸ P. Souchay, Ions Mineraux Condensés, Masson et Cie, Paris, 1969. ⁹ C. M. Tourne et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 32, 3875 (1970). ¹⁰ H. T. Evans, Persp. Struct. Chem., v. 4, 3 (1973). ¹¹ D. H. Brown et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1105, 2243. ¹² L. I. Yin, S. Ghose, I. Adler, Science, v. 173, 633 (1971). ¹³ T. X. Carrol, S. R. Smith, T. D. Thomas, J. Am. Chem. Soc., v. 97, 659 (1975). ¹⁴ L. Barsca, M. T. Pope, J. Phys. Chem., v. 79, 66 (1975). ¹⁵ В. И. Спицын, Г. В. Ионова и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 540.