

УДК 543.5:54-328

doi:10.20998/2413-4295.2018.45.27

СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО–ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ 18–МОЛІБДОДИФОСФАТУ
ТА ЙОГО ВІДНОВЛЕНИХ ФОРМГ. О. ПЕТРУШИНА^{1*}, А. Б. ВИШНІКІН², К. Є. ВАРЛАН³¹ кафедра хімії, Дніпровський державний аграрно–економічний університет, Дніпро, УКРАЇНА² кафедра аналітичної хімії, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, Дніпро, УКРАЇНА³ кафедра хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук, Дніпровський національний університет ім. О. Гончара, Дніпро, УКРАЇНА

*e-mail: petrushyna.h.o@dsau.dp.ua

АНОТАЦІЯ У деяких роботах стабільність гетерополікомплексу структури Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ у водних розчинах поставлена під сумнів. Тому дослідження стійкості водних розчинів цієї речовини є актуальним. З цієї метою проведено синтез 18-молібдодифосфату. Було підтверджено, що синтез з використанням фракційного осадження дозволяє отримати цю речовину без додаткових операцій очищення. Це спрощує синтез і збільшує вихід речовини. Елементний аналіз синтезованої речовини підтвердив формулу отриманої солі $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$. В ІЧ-спектрі синтезованого 18-молібдодифосфату спостерігаються основні характерні смуги коливань атомів при 1076, 950, 770–780 і 870 cm^{-1} . У ЯМР-спектрі на ядрах ^{31}P спостерігається смуга з хімічним зсувом при $-2,84$ м.ч., що збігається з літературними даними. Зареєстровані спектри ЯМР 18-молібдодифосфату на ядрах ^{14}N вказують на присутність у молекулі амонієвої солі неоднорідних іонів NH_4^+ . Це явище можна пояснити асиметричним розподілом негативного заряду на атомах Оксигену внаслідок хірального викривлення молекули. Синтезовані дво- і чотириелектронні продукти відновлення 18-молібдодифосфату. Для підтвердження їх індивідуальності зареєстровані ЯМР-спектри їх водних розчинів на ядрах ^{31}P . У спектрі двоелектронної гетерополісини спостерігається зміщення основного сигналу у слабке поле ($-1,0$ м.ч.). Це пояснюється тим, що приєднання двох електронів до молекули 18-молібдодифосфату відбувається в одній з двох половинок молекули, скоріш за все, у поясі з шести октаєдрів MoO_6 , а їх делокалізація відбувається на пояс MoO_6 другої половинки. Коли концентрація відновника була збільшена, у спектрі спостерігалися два сигнали: менш інтенсивний при $-1,0$ м.ч. (двоелектронна гетерополісинь) і більш інтенсивний при $-3,9$ м.ч. (чотириелектронна гетерополісинь). У ЯМР-спектрах на ядрах ^{31}P твердої гетерополісини зі збільшенням числа приєднаних до аніону електронів відбувається зміщення однієї смуги у більш сильне поле і менш виражене зміщення іншої смуги у більш слабку область.

Ключові слова: 18–молібдодифосфат; гетерополікомплекс структури Доусона; гетерополісинь; ІЧ-спектроскопія; ЯМР-спектроскопія.

SYNTHESIS AND PHYSICO–CHEMICAL RESEARCH
OF 18–MOLIBDOPHOSPHATE AND ITS REDUCED FORMSG. PETRUSHYNA¹, A. VYSHNIKIN², K. VARLAN³¹ Department of Chemistry, Dnipro State Agrarian and Economic University, Dnipro, UKRAINE² Department of Analytical Chemistry, Oles Gonchar Dnipro National University, Dnipro, UKRAINE³ Department of Chemistry and Chemical Technology of High–Molecular Compounds, Oles Gonchar Dnipro National University, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT There are works that doubt the stability of the Wells–Dawson type heteropoly complex $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ in aqueous solutions. Therefore, investigate of the aqueous solutions stability of this substance is relevant. For this purpose, the synthesis of 18–molybdodiphosphate was carried out. It has been confirmed that synthesis with the use of fractional deposition allows obtaining this substance without additional purification operations. It simplifies synthesis and increases the yield of matter. Elemental analysis of the synthesized substance confirmed the formula of the resulting salt $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$. In the IR spectrum of synthesized 18–molybdophosphate, the main characteristic bands of oscillations of atoms are observed at 1076, 950, 770–780 and 870 cm^{-1} . In the spectrum on ^{31}P nuclei, a band with a chemical shift at -2.84 p.p.m. is observed, which coincides with the literature data. Registered NMR spectra of 18–molybdophosphate on ^{14}N nuclei indicate the presence in the molecule of ammonium salt of inhomogenous NH_4^+ ions. This phenomenon can be explained by the asymmetric distribution of a negative charge on Oxygen atoms due to chiral distortion. Two– and four–electronic recovery products were synthesized. NMR ^{31}P spectra of their aqueous solutions were registered to confirm their individuality. In the NMR ^{31}P spectrum of a two–electron heteropoly blue, the shift of the main signal in a weak field (-1.0 p.p.m.) is observed. This is confirmed by the fact that the joining of two electrons to the molecule of 18–molybdophosphate occurs in one of the two halves of the molecule, most likely, is a belt of six octahedra MoO_6 , and their delocalization occurs on the MoO_6 belt of the second half. When the reducing agent concentration was increased in the ^{31}P NMR spectrum is observed two signals with chemical displacements -1.0 p.p.m. (two–electron heteropoly blue) and more intense at -3.9 p.p.m. (four–electron heteropoly blue). In ^{31}P NMR spectra of solid heteropoly blue with an increase in the number of attached to the anion electrons, there is a displacement of one band in a stronger field and a less pronounced displacement of the other band in more weak region.

Keywords: 18–molybdophosphate; Wells–Dawson type heteropoly complex; heteropoly blue; IR spectroscopy; NMR spectroscopy.

Вступ

Загальна формула гетерополіаніонів (ГПА) структури Доусона (18–ГПА) має вигляд

$[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$, де X^{n+} є центральними атомами, такими як Фосфор(V), Арсен(V), Сульфур(VI), які оточені групою атомів лігандів М (М – W(VI), Мо(VI)

або обидва, $V(V)$), кожен з яких складає MO_6 октаедри. Структура Доусона є похідною структури Кеггіна $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, з якої видалено один триплет з утворенням $[X^{n+}M_9O_{34}]^{m-}$, об'єднання двох таких залишків продукують ГПА структури Доусона. ГПА утворюють кислоти та солі з неорганічними (H^+ , лужні метали тощо) або органічними катіонами, природа яких впливає на розчинність солей. 18-ГПА знайшли широке застосування як каталізатори окиснення органічних і неорганічних молекул киснем, пероксидом, реакцій епоксидування та гідратування у гомогенних та гетерогенних водних фазах тощо [1], як аналітичні реагенти [2–5]. Окрім цього вони можуть окиснюватись або відновлюватись під дією зовнішнього потенціалу, видимого або УФ-випромінювання, вступати у реакції окиснення органічних та неорганічних речовин [1]. При цьому відбувається зміна забарвлення розчинів із залежністю інтенсивності від концентрації відновника. 18-ГПА здатні до зворотнього реокиснення зі збереженням структури. Це дозволяє використовувати їх окиснені та відновлені форми як red-ox реагенти для визначення як відновників, так і окисників органічного та неорганічного походження. Відомо, що 18-молібдодифосфат-аніон (18-МДФК) є більш сильним окисником, ніж 18-вольфрамодифосфат [1]. Тому він є перспективним аналітичним реагентом. Відомий синтез цієї речовини [6] дає достатньо невеликий вихід чистого продукту, що спонукає до пошуку методів його покращення.

Відомо, що амонійна сіль 18-молібдодифосфату добре розчинна та стабільна у багатьох органічних розчинниках, таких як метанол, етанол, 2-пропанол, ацетонітрил [7]. Амонійна сіль 18-МДФК добре розчинна у воді, проте автори роботи [8] стверджують, що у водному розчині 18-МДФК розкладається практично миттєво на $P_{12}O_{40}^{3-}$, молібдат-іони та $H_xP_{11}O_{39}^{(7-x)-}$, що підтверджують ЯМР-спектрами на ядрах ^{31}P . В той же час автори робіт [7, 9–10] свідчать про існування та задовільну стабільність 18-МДФК у водних розчинах. Тому актуальним є вирішення питання стабільності 18-МДФК у водних розчинах, структури та властивостей його відновлених форм.

Дослідження Поупа показали, що 18-МДФК може приймати до шести електронів у нейтральному або кислому середовищі [9–10]. У результаті відновлення утворюється декілька відновлених продуктів, відомих як гетерополісині відповідно їх синьому забарвленню. Оскільки термін «гетерополісинь» є загальноновживаним в усьому світі [9], вважаємо можливим використання його для позначення відновлених продуктів ГПА.

Процес відновлення залежить від рН розчину, оскільки аніон протонується під час відновлення [1], яке збільшує від'ємну густину заряду ГПА. Також рН розчину впливає і на спектрофотометричні характеристики: при протонізації двоелектронної гетерополісині (18-МДФС-2) максимум смуги

поглинання зміщується гіпсохромно від $\lambda = 820$ нм при рН 5,0 до $\lambda = 760$ нм при рН 2,0 [4]. Зміна потенціалу 18-МДФК зі зміною рН дає можливість варіювати його окисно-відновні властивості, що дозволяє використовувати його для селективного визначення великого кола відновників [5].

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу умов синтезу на вихід 18-МДФК та методами елементного аналізу, ЯМР- та ІЧ-спектроскопії підтвердження його структури і чистоти, а також дослідження його стабільності у водних розчинах; синтезування дво- і чотириелектронних продуктів відновлення та дослідження отриманих солей методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії.

Викладення основного матеріалу

Амонійну сіль 18-молібдодифосфату $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ синтезували за методикою [6], модифікованою нами. Для усунення забруднюючих домішок синтезували 18-МДФК з використанням фракційного осадження. До розчину 100 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 400 мл води додавали при перемішуванні 20 мл 88,5% H_3PO_4 і 80 мл 37,3% HCl . Утворений жовтий розчин кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 8 годин. Після закінчення кип'ятіння розчину і окиснення його 3% H_2O_2 (розчин стає зеленого кольору внаслідок часткового відновлення 18-МДФК) при перемішуванні в гарячий розчин насиченого жовтого кольору вносили порціями твердий амонію хлорид до тих пір, поки не закінчилося осадження порошокподібного осаду світло-жовтого кольору (амонію 12-молібдофосфату). Для цього достатнім є 10 г амонію хлориду. Відфільтровували осад і продовжували вносити у фільтрат твердий NH_4Cl до насичення (температура розчину $25^\circ C$), одержали дрібнокристалічний осад яскраво-жовтого кольору – $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$. Важливим є контроль повного розчинення NH_4Cl , для цього можна трохи підігріти розчин ($\approx 45\text{--}50^\circ C$). Осад сушили на повітрі.

0,01 М розчин АК (х.ч.) готували розчиненням точної наважки речовини у свіжо прокип'яченій дистильованій воді. Внаслідок швидкого окиснення АК при контакті з повітрям, новий розчин готували кожену годину.

Для одержання відновленого до чотириелектронної гетерополісині 18-молібдодифосфату – $H_4P_2Mo_{14}^{VI}Mo_4^{VO}_{62}^{6-}$ (18-МДФС-4) змішували 10 мл 0,01 М 18-МДФК та 10 мл 0,01 М гідрозин сульфату, підкислювали 5 мл 5 М H_2SO_4 і доводили об'єм до 50 мл, нагрівали на водяній лазні протягом 20 хв. Гідрозин при цьому окислюється до N_2 . Для отримання твердої речовини 18-МДФК осаджували у вигляді гуанідинієвої солі.

Стандартний 0,1 М розчин калію ортофосфату готували з наважки двічі перекристалізованого та висушеного на протязі 2 годин препарату $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Препарати натрію молібдату $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.» попередньо очищували. Для цього 250 г препарату розчиняли приблизно в 400 мл гарячої води та фільтрували. Для осадження натрію молібдату додавали близько 300 мл етанолу, відфільтровували і висушували на повітрі.

ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-спектрометрі NICOLET "Impract-400" з фур'є-перетворювачем.

Спектри ЯМР на ядрах ^{31}P та ^{14}N вимірювали у лабораторії Інституту металофізики НАН України ім. Г.В. Курдюмова (м. Київ) на спектрометрі AVANCE 400 (Bruker, Німеччина) з використанням імпульсної послідовності у режимі накопичення. Хімічні зсуви (δ , м.ч.) визначали відносно зовнішнього еталону (85% H_3PO_4 та 1 М NH_4NO_3 , 300 К, при реєстрації спектрів ЯМР на ядрах ^{31}P та ^{14}N відповідно). Автори щиро дякують с.н.с. Трачевському В.В. за допомогу у реєстрації ЯМР-спектрів.

Для хімічного елементного аналізу 18-МДФК використали методики визначення:

1) Фосфору у вигляді жовтого 12-молібдобісмутфосфату з астрафоксином S [11]. У мірну колбу на 25 мл вносять аліквоту 10^{-4} М розчину ГПА у $8 \cdot 10^{-3}$ М NaOH , 1 мл 2,5 М розчину сульфатної кислоти, 0,7 мл 0,1 М розчину натрій молібдату та поступово 1,5 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М розчину астрафоксину S при постійному перемішуванні. Об'єм розчину доводять до позначки, перемішують та вимірюють світлопоглинання при $\lambda = 570$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 5 см.

2) Молібдену у вигляді комплексу з фенілфлуороном [12]. У мірну пробірку наливають 1 мл 0,5 М розчину сульфатної кислоти, 0,5 мл 2% розчину неолу, 0,5 мл $4 \cdot 10^{-4}$ М спиртового розчину фенілфлуорону та аліквоту 10^{-4} М розчину ГПА у $8 \cdot 10^{-3}$ М NaOH . Об'єм розчину доводять до позначки 6 мл, перемішують та вимірюють світлопоглинання при $\lambda = 515$ нм у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см.

3) Фосфору стандартною методикою за відновленням 12-молібдофосфатом [13]. До аліквоти аналізованого розчину (~ 1 мл 10^{-4} М розчину ГПА після розкладання NaOH) додають 5 мл 0,5 М H_2SO_4 , 7 мл 0,01 М Na_2MoO_4 , 0,5 мл 1% АК і 0,5 мл 10^{-3} М $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$, доводять загальний об'єм до 25 мл і вимірюють світлопоглинання через 5–7 хвилин ($\lambda = 720$ нм, $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$ л $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

4) кількість кристалогідратної води визначали за втратою маси після висушування у сушильній шафі при 200 °С до постійної маси.

Обговорення результатів

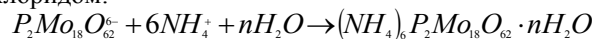
1. Синтез 18-молібдодифосфату

$(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезували за методикою [6]. Ця методика синтезу є основною і у

більшості робіт для одержання 18-МДФК використовують її варіації [7–8, 10, 14–17]. У результаті запропонованих методик синтезу неможливо отримати чисту речовину, оскільки разом з 18-МДФК утворюється також у невеликій кількості 12-молібдофосфат-аніона (12-МФК). Домішки осаджувача – амонію хлориду також можуть забруднювати синтезовану речовину. Під час перекристалізації речовини переосадженням із водного розчину зменшується її вихід. Використання 1,4-діоксана як осаджувач при перекристалізації речовини неприпустимо, оскільки даний розчинник відновлює 18-МДФК під дією сонячного світла [7]. Для усунення забруднюючих домішок синтезували 18-МДФК з використанням фракційного осадження, методика якого наведена в експериментальній частині. Синтез протікає згідно рівняння реакції:



Осадження 18-МДФК проводили амоній хлоридом:



При використанні цього методу синтезу вихід 18-МДФК є 40–43 г, на відміну від стандартної методики (25 г) [6].

У літературних джерелах відсутні дані про те, які фактори впливають на утворення 12-МФК під час синтезу 18-МДФК. Проте можна припустити, що на це впливає співвідношення вихідних речовин. При однакових умовах приготування 18-МДФК та використанні 17 мл концентрованої ортофосфатної кислоти вихід 18-МДФК та 12-МФК становить 41,3 і 10 г, а при використанні 20 мл – 43,4 і 8,7 г відповідно, а при додаванні 15 мл 18% ортофосфатної кислоти утворюється переважно 12-МФК.

Для підтвердження формули та структури синтезованої амонійної солі 18-молібдодифосфату було проведено елементний аналіз, одержані ІЧ-спектри та спектри ЯМР на ядрах ^{31}P .

2. Елементний аналіз 18-МДФК

При визначенні кристалогідратної води у структурі $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ втрата ваги речовини склала 0,5%, що за розрахунком складає 14 молекул води на 1 молекулу 18-молібдодифосфату. Після прожарювання речовина стає бурого кольору. При стоянні на повітрі вага наважки поступово збільшується (через 20 хв втрата ваги становить 0,36%, а через 24 год – лише 0,05%), колір при цьому змінюється на жовто-зелений внаслідок приєднання молекул води з повітря до молекули 18-МДФК.

Для підтвердження формули синтезованого ГПА було проведено елементний аналіз. Молібдат-іони визначали за його реакцією з фенілфлуороном [12], фосфат-іони – за реакцією його ГПА з барвником астрафоксином S [11] та у вигляді гетерополісині [13]. Дані аналізу наведені у табл. 1.

Результати хімічного аналізу 18-МДФК підтверджують чистоту отриманої речовини та її формулу: $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 1 – Результати хімічного аналізу синтезованого амоній 18-молібдодифосфату

Компонент	Теоретичний вміст, %	Знайдено ($C_{\text{сер}} \pm \Delta$), %
Mo	55,3	55,2±0,8
P	2,0	2,1±0,2
P	2,0	2,2±0,2

3. ІЧ-спектроскопія 18-молібдодифосфату

ІЧ-спектроскопія широко використовується в хімії гетерополікомплексів для виявлення типу або структурних особливостей ГПА. Найбільш характерною є ділянка спектра 1000–400 cm^{-1} . На ділянці 1000–600 cm^{-1} проявляються асиметричні коливання метал-оксигенових зв'язків: кінцевих $\text{Me}=\text{O}$, місткових лінійних $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ та кутикових $\text{Me}/\text{O}/\text{Me}$ у вигляді характеристичного триплету. При зниженні симетрії ГПА внаслідок зміни його структури спостерігаються характерні розщеплення смуг триплету [10].

В ІЧ-спектрі синтезованого 18-МДФК (рис. 1) спостерігаються смуги коливань тетраедра PO_4 (1076 cm^{-1}) та подвійних зв'язків $\text{Mo}=\text{O}$ (950 cm^{-1}), місткових лінійних $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ (770–780 cm^{-1}) і кутикових $\text{Mo}/\text{O}/\text{Mo}$ (870 cm^{-1}), які співпадають з наведеними у літературних джерелах (табл. 2).

Спектр 1 на рис. 1 є доказом того, що в результаті синтезу 18-МДФК додатково утворюється 12-МФК, який є основним забруднювачем синтезованої речовини при використанні традиційного синтезу 18-МДФК. При перекристалізації 18-МДФК з використанням 1,4-діоксану в якості співсаджувача синтезований 18-МДФК поступово набуває зеленого кольору внаслідок фотокаталітичного відновлення 1,4-діоксаном з участю сонячного світла. Тому краще уникати використання 1,4-діоксану при перекристалізації 18-МДФК.

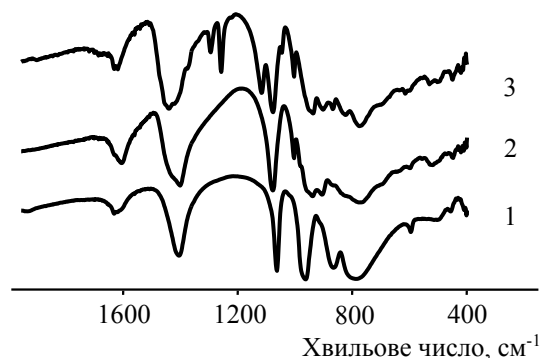


Рис. 1 – ІЧ-спектри 12-МФК (1), та синтезованого 18-МДФК: не перекристалізований (2), перекристалізований з 1,4-діоксаном (3).

Таблиця 2 – Віднесення частот характеристичних смуг поглинання в ІЧ-спектрах синтезованих ГПА та відомих з літературних даних

18-МДФК				12-МФК		Віднесення до коливань	
Синтез*	[8]	[18]	[19]	[20]	Синтез*		[19]
1605	1600				1630		NH_4^+
1400	1400				1400		
1076	1075	1080	1075	1080	1060	1063	$\nu(\text{P}-\text{O})$ [19, 18, 8]
1003	1001	1001	1002	1000			
980			980				
950			955		960	965 (955)	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ кінцеві [19, 8, 20]
937	932	930	938	925			$\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$ [18]
905	900	900	902	900			
870	860		870	870	865	880	$\nu(\text{Mo}/\text{O}/\text{Mo})$ кутові [8, 20]
820	820	820	825	820			$\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_p)$ [18]
770–780	761		776	780	790	805 (780)	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ місткові [8, 20], $\nu_{\text{as}}(\text{Mo}-\text{O}_p)$ [18]
700		700	700				$\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ [20]
630	630	630	635	630			$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ [18]
600	600	600	596	600	595	612 (592)	$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ [19, 18, 8]
520	520	500–520	520	520	510	505	$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$ [19]
450	450	420–460		450	455	464	

* речовини, отримані з використанням модифікованої методики синтезу

4. ЯМР дослідження структури 18-молібдодифосфату

У спектрі на ядрах ^{31}P (рис. 2.) чітко виявлені три смуги, хімічні зсуви яких є $-1,56$, $-2,17$ та найінтенсивніша при $-2,84$ м.ч. Площі цих смуг мають співвідношення 1:3:27. Дві слабкі смуги можна віднести до домішок, а третю інтенсивну – до 18-молібдодифосфату. Згідно з літературними даними положення сигналів в спектрах ЯМР на ядрах ^{31}P залежить від розчинника, а у водних розчинах від ступеня протонування ГПА [14].

Авторами [14] одержаний спектр водного розчину 18-МДФК з основною смугою, хімічний зсув якого $-2,8$, що співпадає з нашими даними. Ствердження авторів [8] про миттєвий розклад 18-МДФК в водному розчині не може бути вірним, оскільки автори не вимірювали спектри в діапазоні, в якому спостерігається хімічний зсув на ядрах ^{31}P (від $-2,8$ до $-3,4$ у водному розчині [14]).

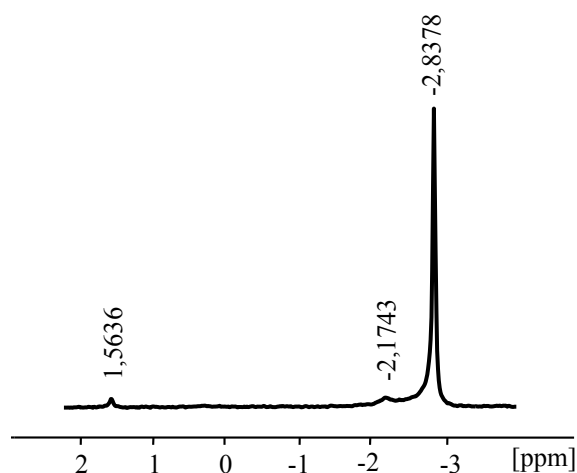


Рис. 2 – ЯМР-спектр водного розчину 18-МДФК на ядрах ^{31}P

У літературних джерелах нами не було знайдено даних про ЯМР-спектри 18-МДФК на ядрах ^{14}N . Зареєстровані нами ЯМР-спектри 18-МДФК на ядрах ^{14}N вказують на присутність у молекулі амонійної солі нерівноцінних іонів NH_4^+ (рис. 3.).

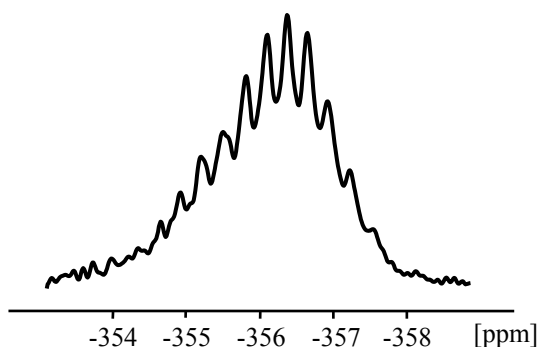


Рис. 3 – ЯМР-спектр ^{14}N розчину 18-МДФК у D_2O

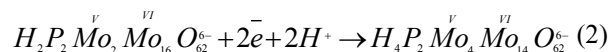
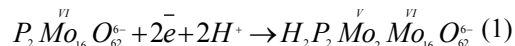
Це явище можна пояснити несиметричним розподілом від'ємного заряду на атомах Оксигену за рахунок хірального викривлення. Це корелює з даними дослідження авторів [9–10] щодо несиметричності гетерополіаніону $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, на відміну від вольфрамового аналога. У тетраедрах центральних атомів Р довжини зв'язків Р–О для двох PO_4 груп відрізняються. Це обумовлене більшою лабільністю зв'язків О–Мо–О, що призводить до так званого «хірального» викривлення за рахунок деформування зв'язків О–Мо–О [9–10]. Це пояснює і той факт, що 18-МДФК відновлюється ступінчасто з приєднанням послідовно по 2 електрона.

При електрохімічному відновленні одноелектронні хвилі 18-МДФК у водних розчинах не спостерігаються навіть у нейтральному середовищі, в якому можна спостерігати одноелектронні хвилі 18-вольфрамомодифосфату [1].

Таким чином, результати елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ^{31}P ЯМР підкреслюють достатню чистоту синтезованого 18-МДФК та підтверджують його структуру та достатню стабільність у водних розчинах.

5. Дослідження відновлення 18-МДФК та структури його відновлених форм.

Для підтвердження індивідуальності синтезованих 18-МДФС–2 (1) та 18-МДФС–4 (2) зареєстрували спектри ЯМР ^{31}P їх водних розчинів. При відновленні електрони приймають іони-ліганди ГПА (Mo(VI) , W(VI) , V(V)), змінюючи ступінь окиснення:



Якщо вони всі ідентичні, електрони делокалізовані на кисневому каркасі іона-ліганда при кімнатній температурі (внутрішньо молекулярний електронний перенос) [9].

Згідно спектроскопічних досліджень відновлення 18-ГПА відбувається в одному з екваторіальних атомів вольфраму або молібдену [9]. Про відновлення молібдену в одному з екваторіальних «поясів» стверджують також автори [14]. У спектрі ЯМР ^{31}P двоелектронної гетерополісині 18-МДФК спостерігається зміщення основного сигналу у слабке поле від $-2,8$ м.ч. для 18-МДФК до $-1,0$ м.ч. для 18-МДФС–2 (рис. 4). Це підтверджує той факт, що приєднання двох електронів до молекули 18-МДФК відбувається в одній з двох «половинок» молекули, скоріше за все, це пояс з шести октаедрів MoO_6 , а їх делокалізація відбувається на MoO_6 поясу другої половинки. Це підтверджує і характер спектра, який свідчить про рівноцінність атомів Фосфору. При підвищенні концентрації відновника у спектрі ЯМР ^{31}P спостерігаються два сигнали з хімічними зсувами $-1,0$ м.ч. та більш інтенсивна при $-3,9$ м.ч. (рис. 4, крива 3), які можна віднести до резонансу двох типів атомів:

найбільш інтенсивна – у молекулі 18-МДФС-4 (-3,9 м.ч.), інша – у молекулі 18-МДФС-2 (-1,0 м.ч.).

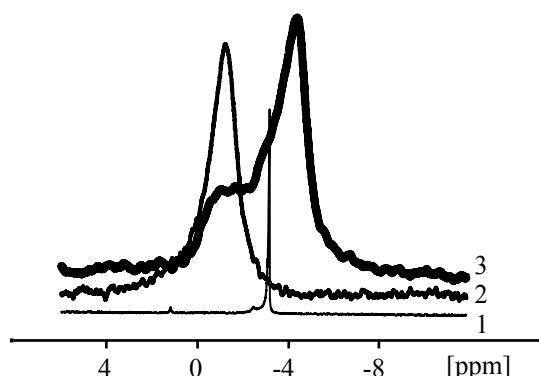


Рис. 4 – ЯМР-спектри на ядрах ^{31}P водних розчинів 18-МДФК (1), 18-МДФС-2 (2) і 18-МДФС-4 (3)

При відновленні 18-МДФК у ^{31}P ЯМР-спектрах їх солей у твердому стані (рис. 5) зі збільшенням кількості приєднаних електронів до аніону спостерігається зміщення однієї смуги у більш сильне поле (від +21 для 18-МДФК до +30 для 18-МДФС-4) та менш виражене зміщення іншої смуги у більш слабку область (-14, -17 та -19 для 18-МДФК, 18-МДФС-2 та 18-МДФС-4 відповідно).

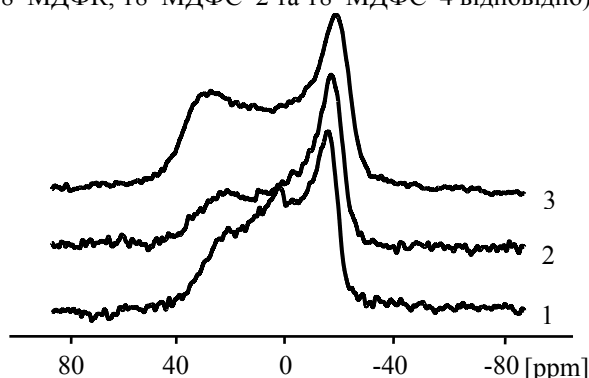


Рис. 5 – ЯМР-спектри на ядрах ^{31}P речовин у твердому стані: амонійна сіль 18-МДФК (1), гуанідинієві солі 18-МДФС-2 (2) і 18-МДФС-4 (3)

Можна припустити, що подібне зміщення смуг двох нерівноцінних атомів Фосфору за рахунок хірального викривлення молекули (рис. 5, крива 1) пов'язане з підвищенням електронної густини поблизу атомів P внаслідок відновлення кільцевих атомів Молибдену одного з поясів з шести MoO_6 та осциляції приєднаних електронів на дзеркально розташовані атоми Mo(V) другого кільця.

Висновки

Для усунення забруднюючих домішок синтезували 18-МДФК з використанням фракційного

осадження, що дозволило збільшити вихід продукту майже удвічі та отримати сіль достатньої чистоти без перекристалізації. Методами елементного аналізу, ЯМР- та ІЧ-спектроскопії підтвердили, що добре розчинна амонійна сіль 18-молібдодифосфату є стабільною у водних розчинах, а також підтвердили формулу синтезованої солі $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, її структуру та чистоту.

ЯМР-спектри на ядрах ^{14}N підтверджують, що більша лабільність зв'язків O-Mo-O призводить «хірального» викривлення молекули 18-МДФК. Спектри відновлених продуктів 18-МДФК на ядрах ^{31}P підтверджують той факт, що приєднання двох електронів до молекули 18-МДФК відбувається в одній з двох «половинок» молекули, скоріше за все у «поясі» з шести октаєдрів MoO_6 , а їх делокалізація відбувається на MoO_6 «поясу» другої половинки.

Список літератури

1. **Briand, L. E.** The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds. A review of their properties and applications / **L. E. Briand, G. T. Baronetti, H. J. Thomas** // *Applied Catalysis, ser. A.* – 2003. – V. 256, № 1–2. – P. 37–50. – doi:10.1016/S0926-860X(03)00387-9.
2. **Zhang, L.** Fabrication and electrochemical determination of L-cysteine of a composite film based on V-substituted polyoxometalates and Au@2Ag core-shell nanoparticles / **L. Zhang, L. Ning, Z. Zhang** [et al.] // *Sensors and Actuators, ser. B.* – 2015. – V. 221. – P. 28–36. – doi:10.1016/j.snb.2015.06.070.
3. **Ammam, M.** Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon / **M. Ammam, E. B. Easton** // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, № 7. – P. 2847–2855. – doi:10.1016/j.electacta.2010.12.072.
4. **Vishnikin, A. B.** Determination of Ascorbic Acid with Wells-Dawson Type Molybdophosphate in Sequential Injection System / **A. B. Vishnikin, H. Sklenařova, P. Solich** [et al.] // *Analytical Letters.* – 2011. – V. 44, № 1–3. – P. 514–527. – doi:10.1080/00032719.2010.500789.
5. **Vishnikin, A. B.** Highly sensitive sequential injection determination of p-aminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect / **A. B. Vishnikin, M. K. Al-Shwaiyat, G. A. Petrushina** [et al.] // *Talanta.* – 2012. – V. 96. – P. 230–235. – doi:10.1016/j.talanta.2012.02.049.
6. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 6. / Под ред. **Г. Брауэра.** – Москва: Мир, 1986. – 360 с.
7. **Papaconstantinou, E.** Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18-molybdodiphosphate / **E. Papaconstantinou, D. Dimotikali, A. Politou** // *Inorg. Chem. Acta.* – 1980. – V. 46. – P. 155–158. – doi:10.1016/S0020-1693(00)90521-8.
8. **Briand, L. E.** Stability of the phospho-molybdic Dawson-type ion $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ in aqueous media / **L. E. Briand, G. M. Valle, H. J. Thomas** // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12, № 2. – P. 299–304. – doi:10.1039/B106769A.
9. **Поуп, М. Т.** Гетерополи- и изополиметаллаты / **М. С. Поуп.** – Новосибирск: Наука, 1990. – 227 с.

10. **Papaconstantinou, E.** Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18–molybdodiphosphates / **E. Papaconstantinou, M. T. Pope** // *Inorg. Chem.* – 1967. – V. 6, № 6. – P. 1152-1155. – doi:10.1021/ic50052a019.
11. **Vishnikin, A. B.** Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium / **A. B. Vishnikin** // *J. Molec. Liquids.* – 2005. – V. 54. – № 1. – P. 51-55. – doi:10.1016/j.molliq.2004.07.012.
12. **Назаренко, В. А.** Взаимодействие молибдена(VI) с триоксифлуоронами в присутствии поверхностно-активных веществ / **В. А. Назаренко, М. М. Новосёлова, Ю. М. Чернобережский** [и др.] // *Журн. аналит. химии.* – 1980. – Т. 35, № 12. – С. 2331-2340.
13. **Федоров, А. А.** Аналитическая химия фосфора / **А. А. Федоров, Ф. В. Черняховская, А. С. Вернидуб**, [и др.]. – М.: Наука, 1974. – 218 с.
14. **Barrows, J. N.** Stabilization and magnetic resonance characterization of the oneelectron heteropoly blue derivative of the molybdophosphate $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$. Slow intramolecular proton exchange of the twoelectron blue in acetonitrile solution / **J. N. Barrows, M. T. Pope** // *Inorg. Chim. Acta.* – 1993. – V. 213, № 1-2. – P. 91-98. – doi:10.1016/S0020-1693(00)83818-9.
15. **Zhou, M.** Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified / **M. Zhou, L. Guo, F. Lin** [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V. 587, № 1. – P. 124-131. – doi:10.1016/j.aca.2007.01.017.
16. **Ammam, M.** Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1–butyl–3–methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon / **M. Ammam, E. B. Easton** // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, № 7. – P. 2847-2855. – doi:10.1016/j.electacta.2010.12.072.
17. **Arendt, E.** Taking advantage of a priori unwanted catalysts modifications / **E. Arendt, E.M. Gaigneaux** // *Applied Catalysis, ser. A.* – 2014. – V. 474. – P. 51–58. – doi:10.1016/j.apcata.2013.08.032.
18. **Wery, A. S. J.** Tert–Butylammonium phosphomolybdates. Synthesis, crystal structure, thermal behaviour and electrochemical properties / **A. S. J. Wery, J. M. Gutierrez–Zorrilla, A. Luque** [et al.] // *Polyhedron.* – 1997. – V. 16, № 15. – P. 2589-2597. – doi:10.1016/S0277-5387(97)00008-9.
19. **Buckley, R. I.** Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues / **R. I. Buckley, R. J. H. Clark** // *Coordination Chem. Rev.* – 1985. – V. 65. – P. 167-218. – doi:10.1016/0010-8545(85)85025-6.
20. **Himeno, S.** A voltammetric study on the one–electron redox processes of the Dawson–type heteropolymolybdate complexes / **S. Himeno, K. Maeda, T. Osakai** [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1993. – V. 66, № 1. – P. 109-113. – doi:10.1246/bcsj.66.109.
- polyoxometalates and Au@2Ag core–shell nanoparticles. *Sensors and Actuators, B*, 2015, **221**, 28–36, doi:10.1016/j.snb.2015.06.070.
3. **Ammam, M., Easton, E. B.** Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1–butyl–3–methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(7), 2847-2855, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.072.
4. **Vishnikin, A. B., Sklenařova, H., Solich, P., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P.** Determination of Ascorbic Acid with Wells–Dawson Type Molybdophosphate in Sequential Injection System. *Analytical Letters*, 2011, **44**(1–3), 514-527, doi:10.1080/00032719.2010.500789.
5. **Vishnikin, A. B., Al–Shwaiyat, M. K., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., Andruch, V., Bazel, Ya. R., Sklenarova, H., Solich, P.** Highly sensitive sequential injection determination of p–aminophenol in paracetamol formulations with 18–molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect. *Talanta*, 2012, **96**, 230-235, doi:10.1016/j.talanta.2012.02.049.
6. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu: v 6–ti t. T. 6. Pod red. **G. Brauera** [Guide to inorganic synthesis: in 6 volumes. Vol. 6. Ed. **Brouwer, G.**]. Moscow: Mir, 1986, 360.
7. **Papaconstantinou, E., Dimotikali, D., Politou, A.** Photochemistry of heteropoly electrolytes. The 18–molybdodiphosphate. *Inorg. Chim. Acta*, 1980, **46**, 155-158, doi:10.1016/S0020-1693(00)90521-8.
8. **Briand, L.E., Valle, G. M., Thomas, H. J.** Stability of the phospho–molybdic Dawson–type ion $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ in aqueous media. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**(2), 299-304, doi:10.1039/B106769A.
9. **Pope, M. T.** Geteropoli– i izopolimetallaty [Heteropoly– and isopolyoxometalates]. Novosibirsk: Nauka, 1990, 232 p.
10. **Papaconstantinou, E., Pope, M. T.** Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18–molybdodiphosphates. *Inorg. Chem.*, 1967, **6**(6), 1152-1155, doi:10.1021/ic50052a019.
11. **Vishnikin, A. B.** Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium. *J. Molec. Liquids*, 2005, **54**(1), 51-55, doi:10.1016/j.molliq.2004.07.012.
12. **Nazarenko, V. A., Novosyolova, M. M., Chernoberezhskiy, Yu. M., Golikova, E. V., Antonovich, V. P.** Vzaimodeystvie molibdena(VI) s trioksisfluoronami v prisutstvii poverhnostno–aktivnyih veschestv [Interaction of molybdenum (VI) with trioxyfluorones in the presence of surfactants]. *Zhurnal analiticheskoy himii [Journal of Analytical Chemistry]*, 1980, **35**(12), 2331-2340.
13. **Fedorov, A. A., Chernyahovskaya, F. V., Vernidub, A. S., Ananevskaya, M. P., Zamaraev, V. P.** Analiticheskaya himiya fosfora [Analytical chemistry of phosphorus]. Moscow: Nauka, 1974, 218.
14. **Barrows, J. N., Pope, M. T.** Stabilization and magnetic resonance characterization of the oneelectron heteropoly blue derivative of the molybdophosphate $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$. Slow intramolecular proton exchange of the twoelectron blue in acetonitrile solution. *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **213**(1–2), 91-98, doi:10.1016/S0020-1693(00)83818-9.
15. **Zhou, M., Guo, L., Lin, F., Liu, H.** Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified. *Anal. Chim. Acta*, 2007, **587**(1), 124-131, doi:10.1016/j.aca.2007.01.017.
16. **Ammam, M., Easton, E. B.** Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1–butyl–3–

References (transliterated)

1. **Briand, L. E., Baronetti, G. T., Thomas, H. J.** The state of the art on Wells–Dawson heteropoly–compounds. A review of their properties and applications. *Applied Catal., A*, 2003, **256**(1–2), 37-50, doi:10.1016/S0926-860X(03)00387-9.
2. **Zhang, L., Ning, L., Zhang, Z., Li, Sh., Yan, H., Pang, H., Ma, H.** Fabrication and electrochemical determination of L–cysteine of a composite film based on V–substituted

- methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ immobilized on glassy carbon. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(7), 2847-2855, doi:10.1016/j.electacta.2010.12.072.
17. **Arendt, E., Gaigneaux, E. M.** Taking advantage of a priori unwanted catalysts modifications. *Applied Catalysis, ser. A*, 2014, **474**, 51-58, doi: 10.1016/j.apcata.2013.08.032.
18. **Wery, A. S. J., Gutierrez-Zorrilla, J. M., Luque, A., Ugalde, M., Roman P.** Tert-Butylammonium phosphomolybdates. Synthesis, crystal structure, thermal behaviour and electrochemical properties. *Polyhedron*, 1997, **16**(15), 2589-2597, doi:10.1016/S0277-5387(97)00008-9.
19. **Buckley, R. I., Clark, R. J. H.** Structural and electronic properties of some polymolybdates reducible to molybdenum blues. *Coordination Chem. Rev.*, 1985, **65**, 167-218, doi:10.1016/0010-8545(85)85025-6.
20. **Himeno, S., Maeda, K., Osakai, T., Saito, A., Hori T.** A voltammetric study on the one-electron redox processes of the Dawson-type heteropolymolybdate complexes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**(1), 109-113, doi:10.1246/bcsj.66.109.

Відомості про авторів (About authors)

Петрушина Галина Олександрівна – кандидат хімічних наук, Дніпровський державний аграрно-економічний університет, доцент кафедри хімії, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0001-5508-5193; e-mail: petrushyna.h.o@dsau.dp.ua.

Galyna Petrushyna – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Dnipro State Agrarian and Economic University, Associate Professor of Chemistry Department; Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0001-5508-5193; e-mail: petrushyna.h.o@dsau.dp.ua.

Вишнікін Андрій Борисович – доктор хімічних наук, професор, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, завідувач кафедри аналітичної хімії, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0003-0148-7845; e-mail: vishnikin@hotmail.com.

Andrey Vyshnikin – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Oles Gonchar Dnipro National University, Head of Analytical Chemistry Department; Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0003-0148-7845; e-mail: vishnikin@hotmail.com.

Варлан Костянтин Єлисейович – кандидат хімічних наук, доцент, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, завідувач кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук, м. Дніпро, Україна; ORCID: 0000-0001-7888-2777; e-mail: konstvarlan@meta.ua.

Konstantin Varlan – Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Docent, Oles Gonchar Dnipro National University, Head of Chemistry and Chemical Technology of High-Molecular Compounds Department, Dnipro, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7888-2777; e-mail: konstvarlan@meta.ua.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Петрушина, Г. О. Синтез та фізико-хімічне дослідження 18-молибдодифосфату та його відновлених форм / **Г. О. Петрушина, А. Б. Вишнікін, К. Є. Варлан** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 192-199. – doi:10.20998/2413-4295.2018.45.27.

Please cite this article as:

Petrushyna, G., Vyshnikin, A., Varlan, K. Synthesis and physico-chemical research of 18-molibdophosphate and its reduced forms. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **45** (1321), 192-199, doi:10.20998/2413-4295.2018.45.27.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Петрушина, Г. А. Синтез и физико-химическое исследование 18-молибдодифосфата и его восстановленных форм / **Г. А. Петрушина, А. Б. Вишнікин, К. Е. Варлан** // *Вестник НТУ «ХПІ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 45 (1321). – С. 192-199. – doi:10.20998/2413-4295.2018.45.27.

АННОТАЦІЯ В некоторых работах стабильность гетерополикомплеса структуры Доусона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ в водных растворах поставлена под сомнение. Поэтому исследование устойчивости водных растворов этого вещества является актуальным. С этой целью проведен синтез 18-молибдодифосфата. Было подтверждено, что синтез с использованием фракционного осаждения позволяет получить это вещество без дополнительных операций очистки. Это упрощает синтез и увеличивает выход вещества. Элементный анализ синтезируемого вещества подтвердил формулу полученной соли $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$. В ИК-спектре синтезированного 18-молибдодифосфата наблюдаются основные характерные полосы колебаний атомов при 1076, 950, 770-780 и 870 cm^{-1} . В ЯМР-спектре на ядрах ^{31}P наблюдается полоса с химическим сдвигом при -2,84 м.д., что совпадает с литературными данными. Зарегистрированные спектры ЯМР 18-молибдодифосфата на ядрах ^{14}N указывают на присутствие в молекуле аммониевой соли неоднородных ионов NH_4^+ . Это явление можно объяснить асимметричным распределением отрицательного заряда на атомах кислорода из-за хирального искривления молекулы. Синтезированы двух- и четырехэлектронные продукты восстановления. Для подтверждения их индивидуальности зарегистрированы ЯМР-спектры их водных растворов на ядрах ^{31}P . В спектре двухэлектронной гетерополисини наблюдается сдвиг основного сигнала в слабое поле (-1,0 м.д.). Это объясняется тем, что присоединение двух электронов к молекуле 18-молибдодифосфата происходит в одной из двух половинок молекулы, скорее всего, в поясе из шести октаэдров MoO_6 , а их делокализация происходит на пояс MoO_6 второй половинки. Когда концентрация восстановителя была увеличена, в спектре наблюдались два сигнала: менее интенсивный при -1,0 м.д. (двухэлектронная гетерополисинь) и более интенсивный при -3,9 м.д. (четырёхэлектронная гетерополисинь). В ЯМР-спектрах на ядрах ^{31}P твердой гетерополисини с увеличением числа присоединенных к аниону электронов происходит смещение одной полосы в более сильное поле и менее выраженное смещение другой полосы в более слабую область.

Ключевые слова: 18-молибдодифосфат; гетерополикомплес структуры Доусона; гетерополисинь; ИК-спектроскопия; ЯМР-спектроскопия.

Поступила (received) 08.11.2018