

УДК 541.49:546.824

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ © 2009 Г.М. Максимов^{1*}, Р.И. Максимовская¹, О.А. Холдеева¹, М.А. Федотов¹,
В.И. Зайковский¹, В.Г. Васильев², С.С. Арзуманов¹¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск²Институт органической химии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 июля 2008 г.

Гетерополикислота (ГПК) $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O \cdot xH_2O$ (**I**) синтезирована тремя различными способами и изучена методами химического анализа, потенциометрического титрования, масс-спектрометрии, ИК, ЯМР на ядрах ^{31}P , ^{183}W , ^{17}O , термогравиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Анион **I** состоит из двух субчастиц структуры Кеггина, соединенных через мостик $Ti-O-Ti$. Димерный анион существует в водных растворах ГПК при $[I] > 0,02$ М. При $pH > 0,6$ он расщепляется до мономера $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$, устойчивого до $pH \sim 6$. При нагреве (150–400) °С **I** расщепляется на $H_3PW_{12}O_{40}$ и, по-видимому, $H_3PW_{10}Ti_2O_{38}$ без фазового разделения. Продукты термоллиза растворимы и при растворении в воде превращаются обратно в **I**. Полное разложение **I** до оксидов происходит при ~ 450 °С.

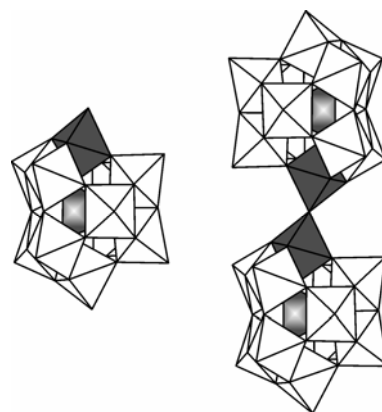
Ключевые слова: гетерополикислоты, комплексы титана, ЯМР.

Замещение одного атома W^{6+} в анионе $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ структуры Кеггина другим катионом, обычно с меньшим зарядом ($M^{n+} = V^{5+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}$ и др.), позволяет получить гетерополисоєдинения, в том числе гетерополикислоты (ГПК), с модифицированными свойствами [1–5]. Однако в случае M^{n+} с $n \leq 3$ замещенные гетерополианионы при высокой кислотности теряют катионы, и вместо соответствующих замещенных ГПК образуется смесь $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_6P_2W_{21}O_{71}(H_2O)_3$ (и катионов M в растворе или осадке) [5].

Смешанный гетерополианион $[PW_{11}TiO_{40}]^{5-}$ в составе солей хорошо известен [6–13]. При подкислении его растворов эфиратным методом или методом электродиализа была приготовлена соответствующая кристаллическая ГПК (HPWTi), идентифицированная как $H_5PW_{11}TiO_{40}$ [5], и изучена ее кислотность [14–16]. Позднее из HPWTi были синтезированы катализаторы окисления органических субстратов пероксидом водорода, которые были успешно использованы как молекулярные модели для изучения механизмов каталитического действия титансодержащих гетерогенных катализаторов ([17] и ссылки там). При этом было обнаружено, что из водных растворов HPWTi тетрабутиламмонием (ТБА) осаждается димерный анион $[(PW_{11}TiO_{39})_2O]^{8-}$, содержащий связь $Ti-O-Ti$ [18]. Кислая среда способствует образованию связей $Ti-O-Ti$ между различными титансодержащими анионами: $[(SiW_9Ti_3O_{37})_2O_3]^{14-}$ [19], $[(GeW_9Ti_3O_{37})_2O_3]^{14-}$ [20], $[(PW_{10}Ti_2O_{38})_2O_2]^{10-}$ [21], $[(PW_9Ti_3O_{37})_2O_3]^{12-}$ [22], $[(P_2W_{15}Ti_3O_{62})_n]^{x-}$ ($n = 1-4$) [23, 24], $\{(P_2W_{15}Ti_3O_{62})_4[Ti(OH)_3]_4Cl\}^{45-}$ [25], $[\{SiTi_2W_{10}O_{36}(OH)_2\}_2O_2]^{8-}$ [26]. Это позволяло предположить, что и HPWTi имеет димерное строение (рис. 1). Ранее были исследованы соли HPWTi с ТБА и другими органическими катионами в неводных растворах [17, 18, 27]. В данной работе исследованы растворы самой ГПК HPWTi, создающей высокую кислотность, при которой высокозаряженный мономерный анион подвергается кислотному

* E-mail: maks@catalysis.ru

Рис. 1. Структура анионов $PW_{11}TiO_{40}^{5-}$ и $(PW_{11}TiO_{39})_2O^{8-}$. Внутри находятся тетраэдры PO_4 (серые). Темные октаэдры — TiO_6



гидролизу. Показано, что $HPWTi$ действительно имеет состав $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$, и изучены ее термостойкость и гидролитические свойства.

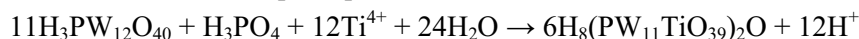
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПК $H_3PW_{12}O_{40}(PW_{12})$ "ч.д.а." очищали от примеси Na эфирной экстракцией из водного раствора в присутствии HCl . Использовали 3 М раствор Ti^{4+} в HCl "ч.д.а.", остальные реактивы были марки "х.ч." и применялись без дополнительной очистки.

Использовали три метода синтеза ГПК $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O \cdot xH_2O$.

1. К 30 мл 0,2 М раствора натриевой соли $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, приготовленного согласно [18] (рН 4—6, ЯМР ^{31}P –10,7 м.д.), прибавляли 2 мл раствора Ti^{4+} (можно также использовать раствор Ti^{3+}). Далее, как описано ранее [5], раствор декатионировали с помощью электродиализа до содержания $Na/ГПК \leq 0,1$ моль/моль. Одновременно хлор удалялся в виде Cl_2 . Раствор упаривали досуха. За счет электрохимического окисления Cl^- на аноде образовывалось некоторое количество $HClO_4$ (0,25—1 моль на моль ГПК), определяемой по наличию линии 290 м.д. в спектре ЯМР ^{17}O водного раствора. Примесь $HClO_4$ удаляли прокаливанием ГПК при ~ 250 °С. Затем сухой порошок вновь растворяли в воде, кипятили несколько минут и упаривали досуха при 30—40 °С. Получали белый или желтовато-зеленоватый препарат, выход ГПК 100 %, чистота 98—100 % (по ЯМР ^{31}P).

2. В соответствии со стехиометрией реакции



10 г $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ (3,27 ммоль) растворяли в 100 мл воды, прибавляли 1 мл 0,3 М раствора H_3PO_4 (0,3 ммоль) и 1,19 мл раствора Ti^{4+} (3,57 ммоль). Мутную суспензию перемешивали, нагревали и кипятили 5—10 мин до получения прозрачного бесцветного раствора. Раствор разливали тонким слоем в чашки Петри и упаривали досуха при 30—40 °С. Сухой остаток выдерживали при 150 °С 1 ч для удаления HCl . В полученном препарате содержание $HPWTi$ ~95 %, остальное — PW_{12} . Для удаления PW_{12} препарат растворяли в минимальном количестве теплой воды. При стоянии при 20 °С образовывались кристаллы PW_{12} , которые отделяли, а сироп упаривали досуха в тепле. Получали $HPWTi$ в виде желтовато-зеленоватого стекла или соцветий плоских кристаллов. Выход ГПК 90—95 %, чистота 99—100 %.

3. Как по методу 1, но вместо электродиализа раствор подкисляли холодной 10%-й HCl с последующей эфирной экстракцией. Эфират отделяли и разрушали водой. Полученный продукт загрязнен $NaCl$, поэтому желательна повторная экстракция эфиром в присутствии HCl . Конечный эфират разрушали водой и упаривали досуха. Сухой остаток очищали от примесей HCl и PW_{12} , как по методу 2. Выход ГПК ~50 %.

Во всех способах, согласно данным ИК и ЯМР, образуется один и тот же продукт. По данным ЯМР ^{35}Cl , ионы Cl^- в растворе ГПК отсутствуют. Результаты химического анализа. Найдено, %: W 67, P 1,0, Ti 1,7, потери при прокаливании 7,7. Для $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O \cdot 19H_2O$ вычислено, %: W 69, P 1,1, Ti 1,6, потери при прокаливании 7,7. ИК спектр (в KBr , ν , cm^{-1}): 1070, 970, 890, 800, 655, 590. Спектры ЯМР водного раствора (δ , м.д.): ^{31}P –13,7, ^{183}W –99,9, –100,5, –102,7(1/2), –107,4, –118,7, –119,2, ^{17}O , 740 (O=W), 557, 545 (Ti—O—W), 413, 407, 396, 386 (W—O—W), 65 (PO).

Образец 5 % $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O/C$ для электронной микроскопии готовили выдерживанием 1 г размолотого углеродного носителя Сибунит ($S = 12$ м²/г) в 10 мл 0,1М водного раствора

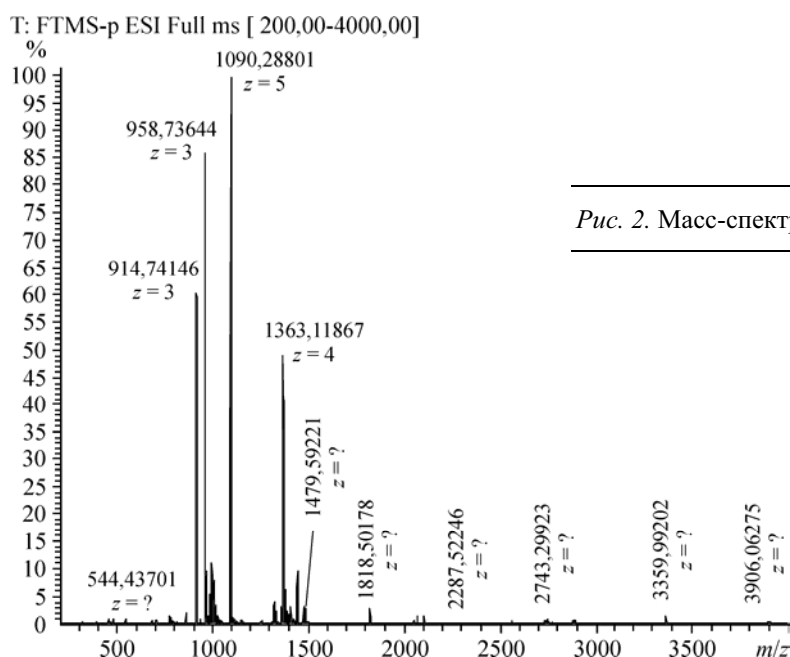


Рис. 2. Масс-спектр раствора HPWTi

ГПК в течение 1 ч с последующим отделением и сушкой в тепле. Электронно-микроскопические снимки образца получены на просвечивающем микроскопе JEM 2010 (200 КВ, разрешение 1,4 Å).

Спектры ЯМР ^{31}P , ^{17}O и ^{183}W растворов ГПК измеряли на ЯМР спектрометре MSL-400 Bruker на частотах 161,98, 54,24 и 16,67 МГц при температурах 25, 50 и 25 °С соответственно. Спектры ЯМР ^{31}P MAS твердых образцов измерены на спектрометре Avance-400 Bruker на частоте 161,97 МГц с частотой вращения 5 кГц.

Масс-спектральный анализ ГПК был проведен с помощью гибридного масс-спектрометра Thermo Finnigan LTQ-FTMS. В масс-спектрометр вводили 0,02М водно-ацетонитрильный (1:1) раствор ГПК. Масс-спектры получены в диапазоне отношений масса/заряд $m/z = 200\text{—}4000$ (рис. 2).

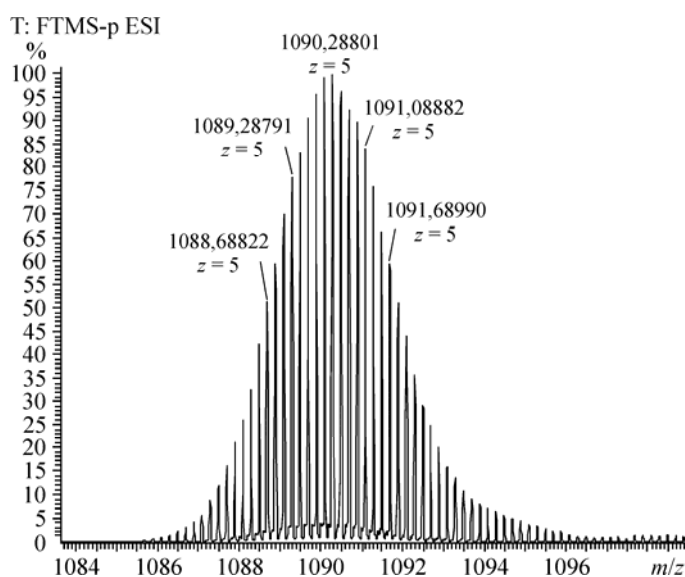
Данные ДТА и ТГ были получены на дериватографе NETZSCH STA 449С при нагреве со скоростью 5 град./мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ГПК HPWTi легко получается в водных растворах и может быть выделена из них с высоким выходом и чистотой около 100 %.

Нам не удалось получить подходящие для РСА кристаллы ГПК, поэтому масса молекулы ГПК была оценена с помощью масс-спектрометрии. В спектре самая интенсивная изотопная группа пятизарядных ионов (рис. 3) соответствует соединению с молекулярным весом (M_b) больше 5000 ($1090,29 \cdot 5 + 5\text{H}^+ = 5456,49$). Видимо, это же вещество дает группу четырехзарядных ионов с максимальным $m/z = 1363,12$ ($1363,12 \cdot 4 + 4\text{H}^+ = 5456,50$). Такому M_b соответствует формула $\text{H}_6(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2$ (расчет среднего M_b дает 5456,2). Вторая по интенсивности изотопная группа трехзарядных ионов с максимумом $m/z = 958,74$ соответствует аниону $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (теоретический расчет дает именно такое изотопное распределение с максимальной интенсивностью при $m/z = 959$). В масс-спектре также четко видно наличие ионов, образованных соединением с M_b , почти в 2 раза меньшим, чем у $\text{H}_6(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2$. На рис. 4 хорошо видна изотопная группа двухзарядных ионов с максимумом при $m/z = 1371,6$. M_b для исходной молекулы должен составлять $1371,6 \cdot 2 + 2\text{H}^+ = 2745,2$. Изотопная группа трехзарядных ионов, образованных этим же соединением, видна на рис. 2 ($914,1 \cdot 3 + 3\text{H}^+ = 2745,3$). Для формулы $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$ расчет среднего M_b дает 2746,1.

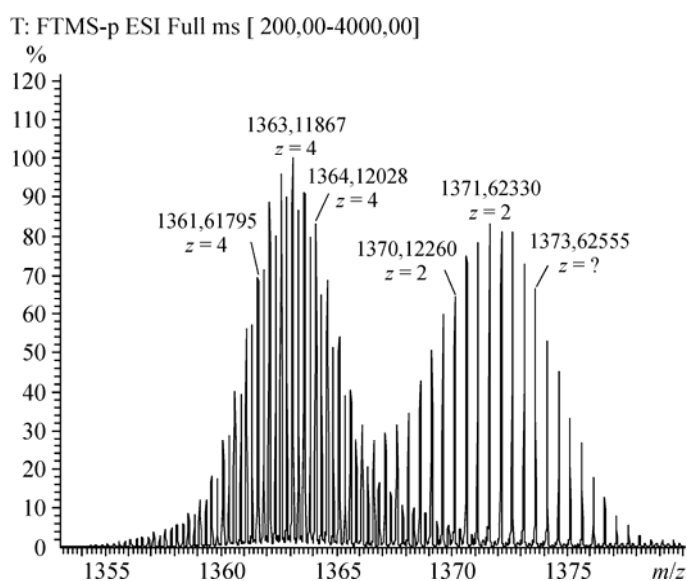
Рис. 3. Наиболее интенсивная группа изотопных ионов из масс-спектра HPWTi



Таким образом, масс-спектр указывает на наличие в распыленном растворе молекул трех соединений: ГПК с M_r 5456,5 как основного вещества, а также $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_5PW_{11}TiO_{40}$ как примесей. В спектре ЯМР ^{31}P такого раствора, содержащем три линии, основная линия соответствует исследуемой ГПК. Хотя вычисленный по масс-спектру M_r отличается от расчетного для $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ на величину массы H_2O , на основании спектральных данных, а также результатов потенциометрического титрования (см. ниже) и анализа ТБА-солей [18], ГПК HPWTi наиболее вероятно следует приписать формулу $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$.

Для связи $Ti-O-Ti$ характерной является интенсивная полоса ИК спектра в области $600-700\text{ см}^{-1}$ [18–26]. Так, в спектре μ -гидроксо-димера $TBA_7(PW_{11}TiO_{39})_2OH$, выделенного из раствора HPWTi, имеется интенсивная полоса 655 см^{-1} [18], а в спектре μ -оксо-димера $TBA_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ — такая же полоса 640 см^{-1} [27], тогда как в спектре соли $TBA_5PW_{11}TiO_{40}$ наблюдаются две слабые полосы: 705 и 660 см^{-1} [13, 18]. В спектре HPWTi также есть интенсивная полоса 655 см^{-1} , указывающая на наличие связи $Ti-O-Ti$, которая может возникнуть только при димеризации. Все остальные полосы поглощения в области $400-1200\text{ см}^{-1}$ соответствуют аниону структуры Кеггина, что указывает на неизменность структуры каждой субъединицы в димерном анионе.

Рис. 4. Фрагмент масс-спектра раствора HPWTi, демонстрирующий одновременное присутствие в растворе мономерной и димерной форм



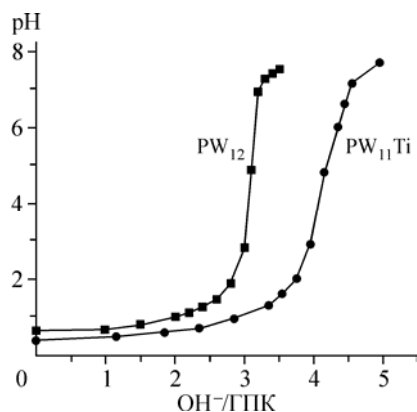


Рис. 5. Кривые потенциметрического титрования растворов 0,1 М ГПК раствором 0,5 М NaOH в 70%-м *трет*-бутаноле

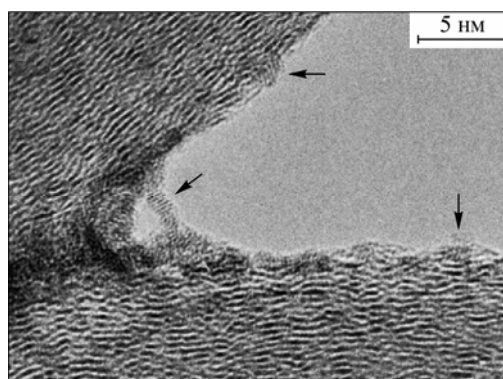


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца 5 %-й HPWTi/C. Стрелками указаны наиболее отчетливо видимые молекулы ГПК

При потенциметрическом титровании щелочью в органическом или водно-органическом растворителе равновесие устанавливается быстрее, чем проходит гидролиз вольфрамовых ГПК, и можно определить основность исходной ГПК [28]. Таким образом были оттитрованы растворы HPWTi и, для сравнения, ГПК $H_3PW_{12}O_{40}$. Результат (рис. 5) показал, что HPWTi содержит четыре кислых протона на один атом Р. Все остальные известные данные [6—13, 18, 27] указывают на то, что стабильным состоянием мономерного аниона является пятиосновный гетерополианион $[PW_{11}(TiO)O_{39}]^{5-}$, который в воде или в ее присутствии в слабокислой среде (как в конце титрования) образует пятизамещенные соли, и при титровании соответствующей ГПК щелочью должен показать присутствие пяти кислых протонов. Таким образом, отношение $4H^+/HPWTi$ соответствует формуле $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$. Аналогично, с пиридином образуется соль $Pu_4[PW_{11}Ti]$, которая на самом деле является солью $Pu_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ [14].

Согласно данным FAB-MS, из водного 0,2 М раствора HPWTi бромидом ТБА осаждается соль димера $TBA_7(PW_{11}TiO_{39})_2OH$ [18]. В работе [18] сообщалось о том, что спектр FAB-MS исходной ГПК указывает на ее мономерное строение, однако (в [18] это не упоминалось) этот результат был получен для разбавленного ($<0,01$ М) водного раствора ГПК. Впоследствии выяснилось, что при $pH > 1,2$ в растворе анион находится в виде мономера (см. ниже), и что раствор 0,01М HPWTi как раз имеет pH 1,2. В ИК спектре соли ТБА, осажденной из такого раствора, интенсивная полоса 655 см^{-1} отсутствовала. Таким образом, исследование HPWTi методом FAB-MS [18] было проведено в условиях существования мономерного аниона.

Димерное строение аниона HPWTi подтверждается просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения. В электронном изображении анионы $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ структуры Кеггина наблюдаются как слабо контрастные округлые частицы размером около 10 \AA , состоящие из полосок, расстояние между которыми близко к $2,5\text{ \AA}$. Такое изображение соответствует плоской проекции [001] структуры Кеггина, где расстояние между квадратными сетками атомов вольфрама, дающими наибольшее рассеяние электронов, составляет $2,5\text{ \AA}$. На снимке фрагмента образца HPWTi/C (рис. 6) на границах графитного материала видны слабоконтрастные образования размерами $\sim 10 \times 15\text{ \AA}$. По направлению межплоскостных линий и расстоянию между ними ($\sim 2,5\text{ \AA}$) они отличаются от графита ($\sim 3,6\text{ \AA}$) и должны быть идентифицированы как молекулы нанесенного вещества, в данном случае — ГПК. Отчетливо видна молекула, образовавшая мостик между двумя угольными частицами. На ее изображении можно насчитать 6—7 линий, что соответствует димеру структуры Кеггина. Она соединяется с другими частицами, возможно, повернутыми перпендикулярно к плоскости изображения.

Таким образом, приведенные данные указывают на то, что HPWTi в твердом состоянии и достаточно концентрированных растворах имеет димерный анион и формулируется как $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$.

В растворах состояние HPWTi изучали методом ЯМР на разных ядрах.

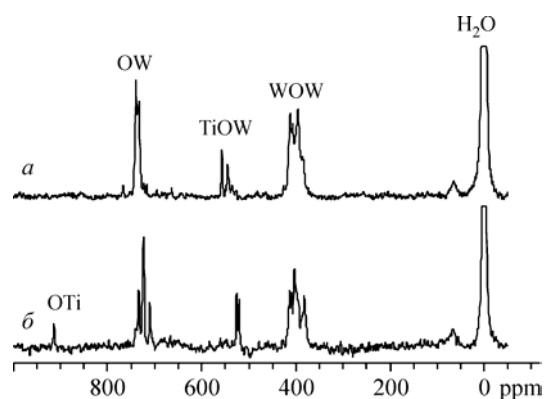
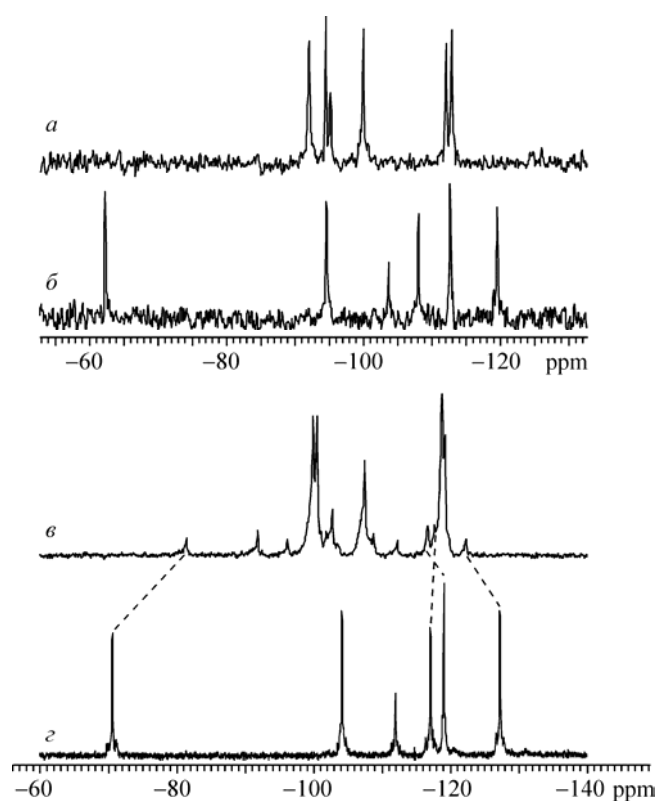


Рис. 7 (слева). Спектры ЯМР ^{183}W растворов в ацетонитриле ТБА солей димерного (а) и мономерного (б) $PW_{11}Ti$ анионов и водных 0,2 М растворов $HPW_{11}Ti$ до (в) и после добавления $NaOH$ (рН $\sim 2,2$) (з)

Рис. 8 (справа). Спектры ЯМР ^{17}O 0,2 М водного раствора ГПК $HPW_{11}Ti$ при собственной кислотности (а) и рН $\sim 2,2$ (б)

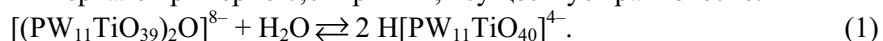
Спектры ЯМР ^{31}P водных растворов $HPW_{11}Ti$ и растворов натриевой соли почти не различаются — синглетная линия с $\delta \approx -13,7$ м.д., но спектры ЯМР ^{183}W и ^{17}O совершенно разные (рис. 7, 8, см. таблицу). У водного раствора $HPW_{11}Ti$ и раствора соли ТБА димерного аниона $[(PW_{11}TiO_{39})_2O]^{8-}$ в ацетонитриле спектры ЯМР ^{183}W похожи по диапазону и расположению линий, что позволяет сделать вывод о присутствии димерного аниона и в водном растворе. Сдвиг

Данные ЯМР растворов ГПК и ее солей

Образец	$-\delta^{183}W$, м.д. (интенсивность)	$-\delta^{31}P$, м.д.	Ссылка
ГПК $H_8PW_{11}TiO_{40}$ (она же — $HPW_{11}Ti$) в воде	100,2(2), 100,6(2), 102,7(1), 107,7(2), 118,5(2), 118,9(2) Диапазон δ 18,7 м.д.	13,6 13,7 13,68	[5] Данная работа [18]
ТБА $_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ в ацетонитриле	92,1(2), 94,6(2), 95,2(1), 100,1(2), 112,3(2), 113,0(2) Диапазон δ 20,9 м.д.	13,29	[27]
ТБА $_7(PW_{11}TiO_{39})_2OH$ в ацетонитриле	89,5(2), 98,5(2), 99,2(1), 101,5(2), 105,4(2), 108,7(2) Диапазон δ 19,2 м.д.	12,76	[18]
Na- $PW_{11}TiO_{40}$ в воде	71,2(2), 104,8(2), 112,1(1), 117,9(2), 119,3(2), 127,7(2) Диапазон δ 56,5 м.д.	13,6	[9]
Na- $PW_{11}TiO_{40}$ в воде		13,5	[13]
Li- $PW_{11}TiO_{40}$ в воде	70,3, 103,7, 111,6, 116,5, 118,8, 126,7 Диапазон δ 56,4 м.д.	13,61	[12]
ТБА $_5PW_{11}TiO_{40}$ в ацетонитриле	64,4(2), 94,7(2), 103,7(1), 108,1(2), 112,7(2), 119,6(2) Диапазон δ 57,2 м.д.	13,34	[18]
ТБА $_5PW_{11}TiO_{40}$ в ацетонитриле	57,2(2), 92,6(2), 101,9(1), 106,7(2), 109,2(2), 118,0(2) Диапазон δ 60,8 м.д.	14,0	[8]
ТБА $_4PW_{11}(TiOH)O_{39}$ в ацетонитриле		13,44	[27]

спектров в целом на 8—10 м.д. относительно друг друга является эффектом растворителя. При добавлении NaOH к раствору HPWTi до pH \approx 2,2 наблюдается ранее описанный спектр мономера $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ [5, 79], который также практически совпадает со спектром мономера в ацетонитрильном растворе (см. рис. 7, з). При подкислении раствора линии мономера монотонно сближаются, ослабевают и в наиболее кислом растворе наблюдаются как малоинтенсивный спектр на фоне спектра димера (см. рис. 7, в). Наблюдаемое смещение линий указывает на протонирование аниона $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ и быстрый обмен между его протонированной и непротонированной формами. Протонирование мономерного аниона по связи Ti=O как раз и приводит к димеризации при достаточно высокой концентрации раствора. Спектры ЯМР ^{17}O также меняются с кислотностью. В спектре водного раствора $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ линия атома O связи O=Ti наблюдается около 945 м.д. при pH \sim 5 и 914 м.д. при pH 2,2 (см. рис. 8, б) (963 м.д. в ацетонитриле [18]). Наличие этой линии подтверждает мономерное строение аниона, а ее смещение при подкислении раствора указывает на протонирование данного атома O. В спектрах как ацетонитрильного раствора соли ТБА₇(PW₁₁TiO₃₉)₂OH [27], так и водного раствора HPWTi (см. рис. 8, а) такой линии нет. Таким образом, данные ЯМР ^{17}O и ^{183}W подтверждают, что при высокой кислотности, соответствующей концентрированному раствору HPWTi, гетерополианион имеет присущее твердой ГПК димерное строение.

Более детально превращения PWTi гетерополикомплексов в растворах изучали методом ЯМР ^{31}P . В спектрах равновесных водных растворов с ГПК \geq 0,025M при pH < 0,6 и 1,2 < pH < 6 наблюдалась одна линия с δ около -13,7 м.д. В диапазоне 0,6 < pH < 1,2 эта линия расщеплялась на две с расстоянием между ними \sim 0,04 м.д. Для растворов 0,1M ГПК (pH 0,8—0,9) соотношение интенсивностей линий \approx 1:1, при большем pH интенсивнее линия со стороны слабого поля, при меньшем pH — другая линия. В спектрах ЯМР ^{183}W таких растворов наблюдалась суперпозиция спектров димера и мономера, причем по относительной интенсивности спектр мономера соответствовал слабополевой линии в спектре ЯМР ^{31}P . Таким образом, из данных ЯМР следует, что в интервале примерно 0,6 < pH < 1,2 существует равновесие:



При pH > 6 в спектрах появлялись линия с δ -10,7 м.д. от аниона $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ и четыре линии от изомеров $[\text{PW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{40}]^{7-}$ в интервале от -11,5 до -12,2 м.д. [12, 29]. Таким образом, при значительном уменьшении кислотности гетерополианион $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ подвергается щелочному гидролизу с образованием анионов с более высокими зарядами.

В полностью безводных растворителях ГПК не растворяются, но растворяются в присутствии нескольких процентов H₂O. В спектрах ЯМР ^{31}P таких растворов HPWTi в CH₃CN или CH₃COOH всегда наблюдались три линии. Преобладали близкие по интенсивности линии PW₁₂, -14,7 м.д., и неидентифицированной ГПК с $\delta \sim$ -11,8 м.д., с 20—45 % интенсивностью каждая. Сравнительно слабая линия димера $[(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{OH}_x]^{x-8}$ имеет переменный сдвиг от \sim -12,2 до -12,5 м.д., меньший, чем устойчивая монопротонированная форма, $\delta \sim$ -12,8, что указывает на присутствие дипротонированного димера [18]. В монопротонированном димере протон локализован на мостике Ti—O—Ti, дальнейшее протонирование ожидается на одном из мостиков Ti—O—W одной из половин димера. Вызванная этим неравноценность двух половин димера не приводит к расщеплению линии ЯМР ^{31}P благодаря высокой подвижности протона, усредняющей химические сдвиги двух атомов фосфора в присутствии примеси воды. Резкое ослабление линии димера и появление за ее счет двух других равных по интенсивности сигналов указывает на распад дипротонированного димера на два мономерных аниона, один из которых неизвестен. Эта стадия является следующей в гидролизе $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$, которая происходит с дальнейшей потерей кислорода, что характерно для кислотного гидролиза [30], а именно, с отрывом двумя протонами атома O от димерного аниона PWTi. Поскольку других форм в растворе не наблюдается, можно определить состав неизвестного аниона из уравнения диспропорционирования:

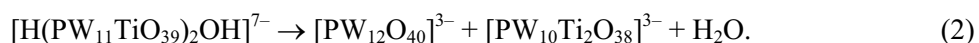
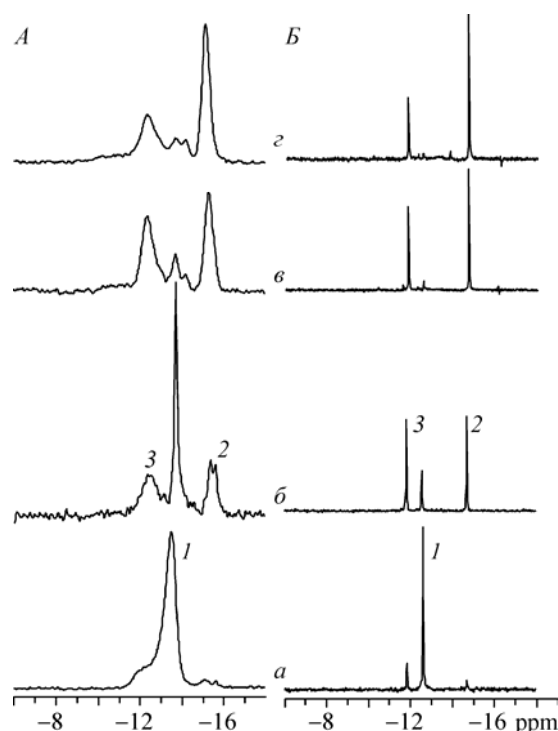


Рис. 9. Спектры ЯМР ^{31}P : MAS твердых образцов HPWTi — А и их растворов — Б в ацетонитриле — исходного (а) и после прогрева в течение 1 ч при 200 (б), 300 (в) 400 °С (г)



Такой вывод делается из наблюдения за превращениями ГПК по спектрам ЯМР ^{31}P . В случае выхода Ti анион $[PW_{10}O_x]^{y-}$ превратился бы в $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, как при гидролизе $[NaPW_{11}O_{39}]^{7-}$ или его комплексов с низкочарядными катионами [5, 30]. Отсутствие в исследуемых растворах $H_6P_2W_{21}O_{71}$ показывает, что Ti сохраняется примерно в половине образовавшихся в реакции (2) анионов. В отличие от $[PW_{10}Ti_2O_{40}]^{7-}$, образующегося в слабых и щелочных растворах [8], предполагаемый анион имеет меньшее содержание кислорода и, соответственно, меньший заряд, что обеспечивает ему устойчивость при высокой кислотности. Возможна координация атомов Ti по шестому месту молекулой H_2O . Таким образом, ГПК $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O$ устойчива в воде, так как там ее анион находится в непротонированной форме. При растворении же HPWTi в органических растворителях с низким содержанием воды протоны ГПК диссоциируют не полностью, и дипротонированный димерный анион подвергается кислотному гидролизу собственными протонами. При высушивании растворов и растворении сухого остатка в воде исходная димерная HPWTi полностью регенерируется. Растворы же ТБА-солей HPWTi в безводном ацетонитриле очень устойчивы, что объясняется отсутствием свободных протонов [8, 17, 18, 27].

Термические превращения ГПК изучали с помощью дериватографии, ЯМР ^{31}P и ИК спектроскопии. При нагреве в динамическом режиме образца $H_8(PW_{11}TiO_{39})_2O \cdot 23H_2O$ наблюдались эндоэффекты при 72 и 133 °С, соответствующие потере большей части кристаллизационной воды, и экзоэффект при 577 °С, обусловленный кристаллизацией оксидной фазы. После прогрева при 200 °С образец, согласно кривой ТГА, имел приблизительный состав $H_8P_2W_{22}Ti_2O_{79} \cdot 5,3H_2O$, а при 300 °С — $H_{4,6}P_2W_{22}Ti_2O_{77,3}$.

Ранее [5] мы заключили, что при прогреве в изотермическом режиме разложение HPWTi до оксидных фаз не происходит до 450 °С, поскольку прогретые образцы сохраняли растворимость в воде, и в растворах наблюдалась исходная ГПК. Однако в ИК спектрах таких образцов полоса 1070 см^{-1} ($\nu_{as} P-O$) расщеплялась, а полоса 655 см^{-1} от связи Ti—O—Ti ослабевала или исчезала. Для уточнения превращений прогретые образцы растворяли в 50%-х органических растворителях (до концентрации $\geq 0,05M$) с тем, чтобы исключить ресинтез исходной ГПК, возможный в чистой воде. Уже в спектрах ЯМР ^{31}P растворов ГПК, предварительно прогретой при 150 °С (ГПК-150°), проявлялась значительная (до 25 % по фосфору) примесь PW_{12} (рис. 9, Б). С увеличением температуры прокаливании эта примесь увеличивалась, достигая содержания ~50 % для ГПК-300°, и далее не менялась. В спектрах растворов ГПК-300—450° обнаруживались также слабые линии в области $-12 \dots -12,6$ м.д. и линия $-14,2$ м.д., характерная для комплексов аниона $[P_2W_{20}O_{70}]^{10-}$ [31]. Вместо интенсивной линии с $\delta \sim -13,7$ м.д. в спектре наблюдались 2—3 линии, взаимная интенсивность которых зависела в основном от растворителя. Наряду со значительными изменениями в ИК спектрах приведенные данные ЯМР ^{31}P растворов HPWTi после прогрева позволяют предположить, что при термолизе происходит не только частичный выход Ti из ГПА, но и частичное расщепление аниона пополам. Увеличение

длительности прокаливания с 1 до 4 ч не влияло на спектры ЯМР ^{31}P и ИК. После выпаривания водно-органических растворителей досуха и растворения сухих остатков в воде во всех случаях по данным ЯМР ^{31}P вновь наблюдали димерную ГПК НРWTi.

Для уточнения превращений в процессе термолитза твердую НРWTi, прогретую при разных температурах в течение 1 ч, изучали методом ЯМР ^{31}P MAS. Измерения проводили после выдержки прогретых образцов при 20 °С и ~70 % влажности в течение нескольких дней, для снятия обратимых эффектов термической дегидратации [32]. В спектре исходного образца наблюдали слабо асимметричную линию, близкую по значению δ –13,5 м.д. к спектру раствора. В спектрах прогретых образцов эта линия быстро ослабевала (см. рис. 9, А) и к 300—400 °С практически исчезала, и появлялись две близкие по интенсивности линии с δ ~ –15 и –12 м.д., что указывало на расщепление димера в результате потери структурной воды на PW_{12} и, в основном, $\text{H}_3\text{PW}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{38}$. Такое состояние является, безусловно, метастабильным, расщепление димерной ГПК происходит локально, образовавшиеся мономеры пространственно не разделены, так как диффузия дальнего порядка, необходимая для фазового разделения, при таких температурах прогрева кинетически затруднена. При растворении в воде НРWTi возникала вновь. Отметим, что расщепление НРWTi при термолитзе происходит аналогично по механизму диспропорционирования этой ГПК в органических растворах.

Таким образом, при попытке выделения в виде кислоты монозамещенного фосфор-титан-вольфрамового гетерополианиона происходит, вследствие кислотного автогидролиза, его димеризация, и выделенный продукт является димерной кислотой $\text{H}_8(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}$, устойчивой в твердом виде до 150 °С или в водных растворах ГПК концентрацией > 0,02 М. Мономерный анион $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ может существовать лишь в более разбавленных водных растворах ГПК или в растворах своих солей. В отличие от гетерополианионов с M^{n+} , где $n \leq 3$, кислотный гидролиз $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}]^{5-}$ является менее жестким и ограничивается потерей одного атома О двумя мономерными анионами с сохранением Ti^{4+} в структуре Кеггина.

При растворении $\text{H}_8(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}$ в органических растворителях с небольшой примесью воды вследствие протонирования димерного аниона происходит дальнейший гидролиз, приводящий к диспропорционированию димера на два мономерных аниона, один из которых не содержит Ti.

Работа была поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 04-03-32113.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина Е.А. Гетерополисоединения. – М.: Госхимиздат, 1962.
2. Souchay P. Ions minéraux condensés. – Paris: Masson, 1969.
3. Pope M.T. Heteropoly and isopoly oxometalates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983.
4. Максимов Г.М. // Успехи химии. – 1995. – **64**, № 5. – С. 480.
5. Максимов Г.М., Максимовская Р.И., Кожевников И.В. // Журн. неорганической химии. – 1992. – **37**, № 10. – С. 2279.
6. Tourne C. // C.R. Acad. Sc. Paris. – 1968. – **C266**, N 10. – P. 702.
7. Gansow O.A., Ho R.K.C., Klempner W.G. // J. Organomet. Chem. – 1980. – **187**. – P. C27.
8. Knoth W.H., Domaille P.J., Roe D.C. // Inorg. Chem. – 1983. – **22**, N 2. – P. 198.
9. Максимов Г.М., Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Максимовская Р.И. // Координационная химия. – 1985. – **11**, № 10. – С. 1353.
10. Keana J.F.W., Ogan M.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**, N 25. – P. 7951.
11. Максимов Г.М., Кустова Г.Н., Матвеев К.И., Лазаренко Т.П. // Координационная химия. – 1989. – **15**, № 6. – С. 788.
12. Yamase T., Ozeki T., Motomura S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1992. – **65**, N 5. – P. 1453.
13. Детушева Л.Г., Федотов М.А., Кузнецова Л.И. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1997. – № 5. – С. 914.
14. Максимов Г.М., Паукитис Е.А., Буднева А.А. и др. // Там же. – 2001. – № 4. – С. 563.
15. Тимофеева М.Н., Максимов Г.М., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. – 2001. – **42**, № 1. – С. 37.
16. Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Максимов Г.М., Лихолобов В.А. // Там же. – № 6. – С. 862.
17. Kholdeeva O.A. // Topics in Catalysis. – 2006. – **40**, N 1-4. – P. 229.

18. Kholdeeva O.A., Maksimov G.M., Maksimovskaya R.I. et al. // *Inorg. Chem.* – 2000. – **39**, N 17. – P. 3828.
19. Lin Y., Weakley T.J.R., Rapko B., Finke R.G. // *Ibid.* – 1993. – **32**, N 23. – С. 5095.
20. Yamase T., Ozeki T., Sakamoto H. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1993. – **66**, N 1. – P. 103.
21. Nomiya K., Takahashi M., Widegren J.A. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – N 19. – P. 3679.
22. Nomiya K., Takahashi M., Ohsawa K., Widegren J.A. // *Ibid.* – 2001. – N 19. – P. 2872.
23. Nomiya K., Arai Y., Shimizu Y. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – **300—302**. – P. 285.
24. Kortz U., Hamzeh S., Nasser N.A. // *Chem. Eur. J.* – 2003. – **9**, N 13. – P. 2945.
25. Sakai Y., Yoza K., Kato C.N., Nomiya K. // *Ibid.* – N 17. – P. 4077.
26. Goto Y., Kamata K., Yamaguchi K. et al. // *Inorg. Chem.* – 2006. – **45**, N 5. – P. 2347.
27. Kholdeeva O.A., Trubitsina T.A., Maksimovskaya R.I. et al. // *Ibid.* – 2004. – **43**, N 7. – P. 2284.
28. Tsigdinos G.A. // *Topics Curr. Chem.* – 1978. – **76**. – P. 1.
29. Domaille P.J., Knoth W.H. // *Inorg. Chem.* – 1983. – **22**, N 5. – P. 818.
30. Максимовская Р.И. // *Журн. неорганической химии.* – 1998. – **43**, № 12. – С. 1960.
31. Maksimovskaya R.I., Maksimov G.M. // *Inorg. Chem.* – 2001. – **40**, N 6. – P. 1284.
32. Максимовская Р.И. // *Кинетика и катализ.* – 1995. – **36**, № 6. – С. 910.