

Programul:	IDEI
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare exploratorie
Cod proiect:	ID_687

Sinteza lucrărilor efectuate în 2007

la proiectul MATERIALE COMPOZITE PE BAZA DE CLUSTERI METAL-OXIDICI CU STRUCTURA DAWSON PENTRU OXIDAREA SELECTIVA A TERPENELOR

Prezenta lucrare cuprinde principalele rezultate și concluzii obținute în cadrul cercetărilor efectuate în anul 2007 în cadrul Institutului de Cercetări în Chimie „Raluca Ripan”, având ca obiectiv *Sinteza unor complecși de Ti(IV), V(IV,V), Cr(III), Mn(II, IV), Fe(III), Co(II, III), Cu(II), Ce(III,IV) ai clusterilor metal-oxidici cu structură Dawson lacunară.*

Clusterii metal-oxidici cu formula generală $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ unde $X = P, As, S$ iar $M = Mo(VI), W(VI)$ aparțin unei clase importante de heteropolioxometalați denumită seria Dawson.

Acest tip structural a fost descoperit pentru prima dată de Dawson în urma unor studii de difracție a razelor X asupra $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ ¹. Structura sa constă formal din două unități Keggin trilacunare de tip α -A unite prin punerea în comun a atomilor de oxigen care mărginesc lacuna, rezultând un cluster cu simetrie generală D_{3h} (fig.1). Atomii de oxigen comuni celor două subunități structurale Keggin, formează un hexagon plan, neregulat, perpendicular pe axa ternară formată de atomii adenzi².

În structura clusterului se pot distinge două unități polare, constituite dintr-un grup de trei octaedre MO_6 unite prin muchii și respectiv, două unități hexanucleare ecuatoriale, constituite dintr-un inel de șase octaedre MO_6 unite alternativ prin muchii și colțuri.

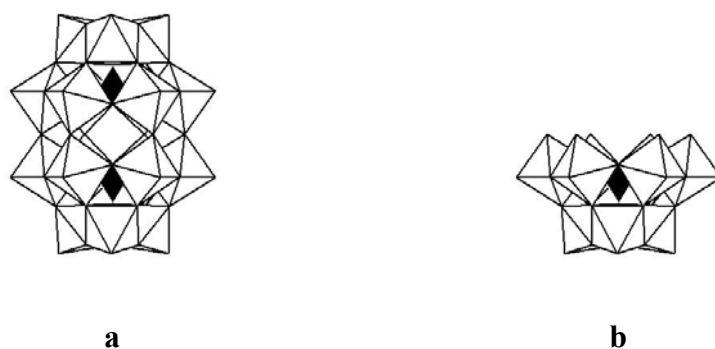


Fig. 1. Reprezentarea poliedrică a structurii clusterului α - $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ (a); subunitatea Keggin trilacunară α -A- $[XM_9O_{34}]$ care constituie jumătate din structura clusterului Dawson (b).

Clusterii metal-oxidici Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$, unde $X = P(V), As(V)$ și $M = W$ și Mo , sunt stabili până la pH~6, peste această valoare transformându-se într-o serie de clusteri lacunari^{3,4}.

Clusterul Dawson monolacunar $[X_2M_{17}O_{61}]^{10-}$ $X = P(V), As(V)$ și $M = W, Mo$ admite existența a doi izomeri de poziție (fig. 2): izomerul α_1 cu lacuna în poziție ecuatorială și izomerul α_2 cu lacuna în poziție polară ⁵.

Clusterul $[HAs_2W_{16}O_{59}]^{11-}$ este singura specie dilacunară provenită de la un cluster cu structură Dawson care a putut fi izolată și caracterizată ⁶. Clusterul se obține prin degradarea alcalină a $[As_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ în prezența tris-hidrometilaminometanului și a ionilor Li^+ . Existența analogului cu fosfor a fost multă vreme controversată.

Clusterii Dawson trilacunari $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, unde $X = P(V), As(V)$, se obțin în urma reacției de degradare alcalină a clusterilor Dawson cu structură completă sau monolacunară în prezența carbonatului de sodiu ⁷. Structura lor derivă de la structura Dawson completă prin îndepărtarea unui triplet polar W_3O_{13} ⁸.

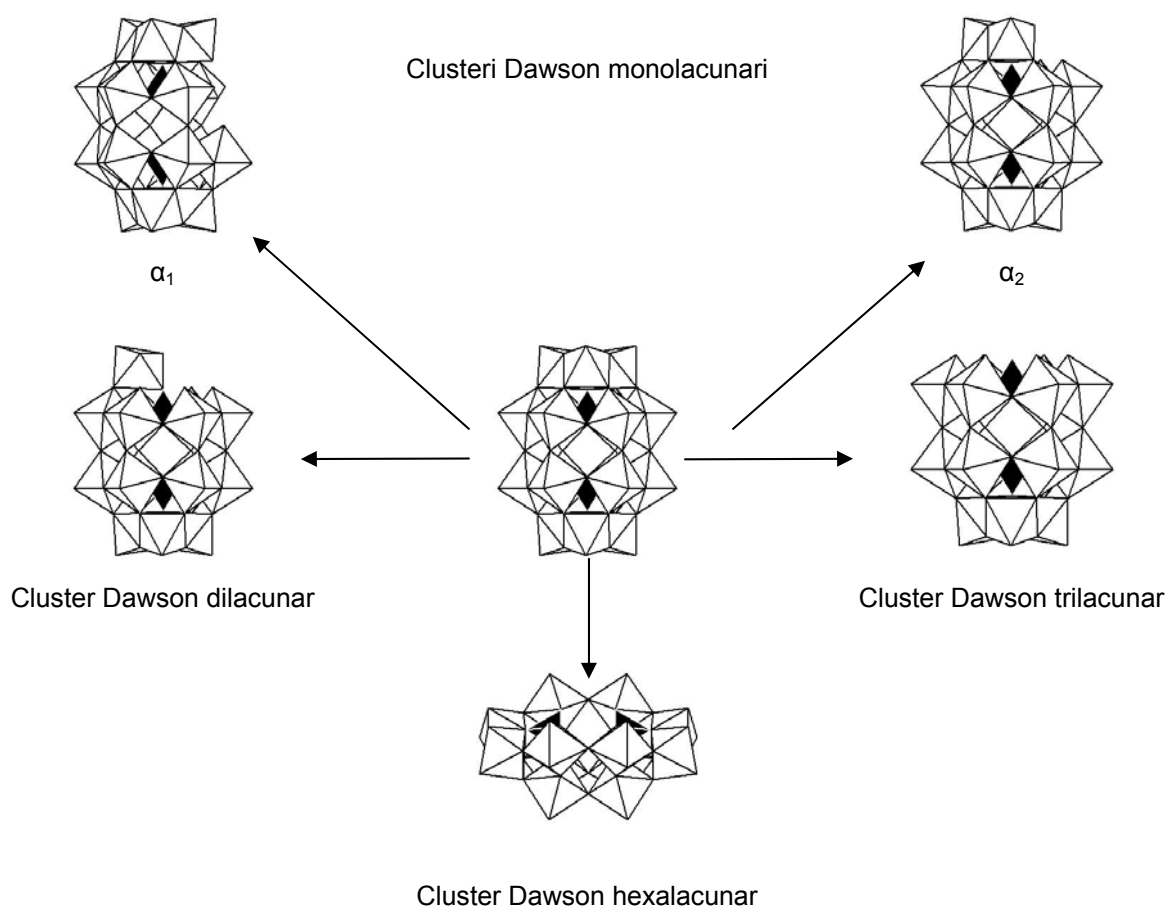


Fig. 2. Clusteri metal-oxidici cu structură Dawson lacunară (reprezentări poliedrice).

Ultimul reprezentant din seria clusterilor Dawson lacunari este clusterul hexalacunar $[H_2X_2W_{12}O_{48}]^{12-}$, unde $X = P(V), As(V)$, obținut prin degradare alcalină a clusterului Dawson cu structură completă în prezența tris-hidroxilaminometanului ⁹. Studiile efectuate asupra speciei saturate $[P_2Mo_6W_{12}O_{62}]^{6-}$ preparată plecând de la clusterul hexalacunar arată că structura Dawson hexalacunară

P_2W_{12} rezultă prin îndepărtarea din structura Dawson completă a două octaedre din poziții polare și patru din poziții ecuatoriale ^{11,10}.

Clusterii Dawson lacunari au un caracter nesaturat pronunțat, reacționând cu cationii metalici sau organici cu formare de complecși ⁵.

Scopul cercetărilor efectuate în această etapă au fost stabilirea condițiilor optime formare a unor complecși de *Ti(IV)*, *V(IV,V)*, *Cr(III)*, *Mn(II, IV)*, *Fe(III)*, *Co(II, III)*, *Cu(II)*, *Ce(III,IV)* ai clusterilor metal-oxidici lacunari cu structură Dawson, urmată de sinteza acestor complecși, separarea și purificarea lor..

Partea Experimentală

Clusterii metal-oxidici lacunari cu structură Dawson $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ și $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ au fost preparați, urmând metodele descrise în literatură ^{9,11}, plecând de la clusterul Dawson cu structură completă $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ conform schemei prezentate în fig. 3. Clusterii metal-oxidici cu structură Dawson lacunară și completă au fost identificați pe baza spectrelor de vibrație în IR (fig. 4.) înregistrate cu un spectrofotometru FTIR JASCO 610 utilizând probe de compuși pastilate în KBr. Apa de cristalizare a fost determinată pe baza studiilor termogravimetrice efectuate cu un termogravimetru METTLER-TOLEDO TG851.

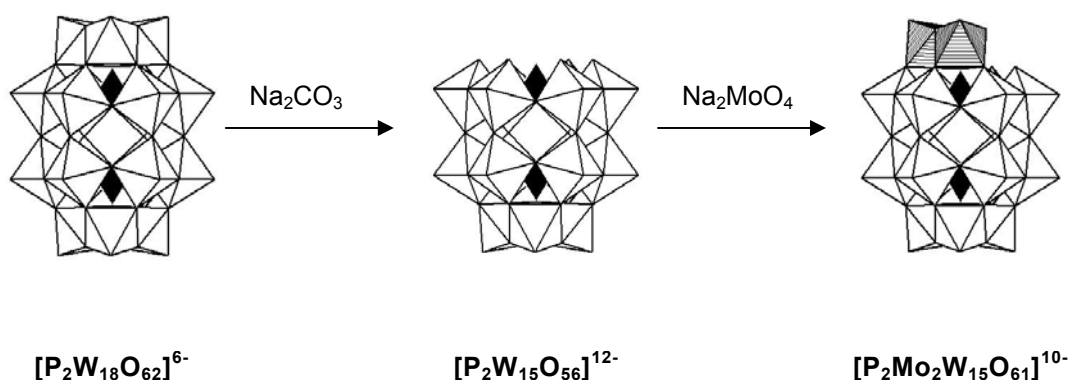


Fig. 3. Schema de preparare a clusterilor metal-oxidici cu structură Dawson lacunară

Determinarea parametrilor optimi de reacție (raport molar, pH, temperatură, timp) s-au făcut în urma unor studii conductimetrice (cu ajutorul unui multiparametru de laborator WTW inoLab pH/Cond 720 prevăzut cu un o celulă conductometrică TetraCon 325) sau spectrofotometrice (cu ajutorul unui spectrofotometru UV4 UNICAM).

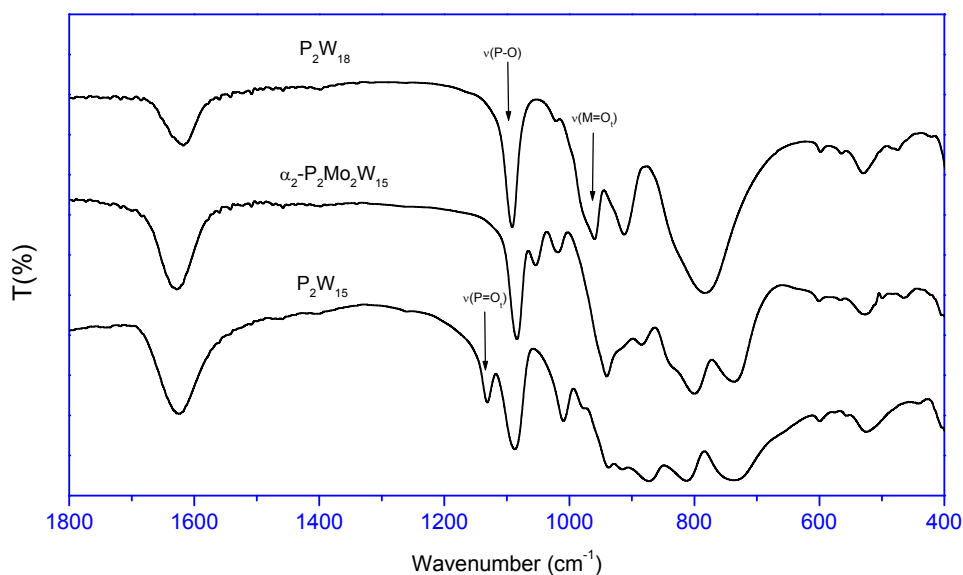
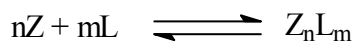


Fig. 5. Spectrele FT-IR ale clusterilor metal-oxidici $K_{10}[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$ (P_2W_{18}), $Na_{12}[P_2W_{15}O_{56}] \cdot xH_2O$ (P_2W_{15}) și $K_{10}[P_2Mo_2W_{15}O_{61}] \cdot 18H_2O$ ($P_2Mo_2W_{15}$).

Rezultate și discuții

Ecuția generală care prezintă reacțiile de formare ale complexilor studiați se poate scrie:



unde $Z = \text{Ti(IV)}, \text{V(IV,V)}, \text{Cr(III)}, \text{Mn(II, IV)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(II, III)}, \text{Cu(II)}, \text{Ce(III,IV)}$ $L = [P_2W_{15}Mo_2O_{61}]^{10-}$. Principalii parametri care influențează această reacție sunt:

- raportul molar metal:cluster metal-oxidic lacunar (stoichiometria reacției);
- pH-ul;
- temperatura;
- timpul de reacție.

Stabilirea stoichiometriei reacției de formare a complexilor dintre **Co(II)**, **Cu(II)**, **Fe(III)**, **Ti(IV)** și **Ce(IV)** și clusterul metal-oxidic lacunar cu structură Dawson $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ s-a făcut în urma titrării conductometrice a soluției de ligand de concentrație $10^{-3}M$ cu soluția cationului metalic în concentrație $10^{-2}M$. Reprezentând grafic variația conductibilității în funcție de raportul molar $Z:L$ (fig. 6) se poate deduce raportul de combinare între cele două componente. În cazul **Ti(IV)**, **V(IV)**, **Cr(III)**, **Mn(II)**, **Fe(III)**, **Co(II)**, **Cu(II)** curba de titrare conductometrică prezintă un punct de inflexiune la un raport molar al reactanților $Z:L=1:1$, în timp ce pentru complexii de **Ce(III)** și **Ce(IV)** curba de titrare conductometrică prezintă două puncte de inflexiune, corespunzătoare rapoartelor molare $Z:L=1:1$ și respectiv $Z:L=1:2$.

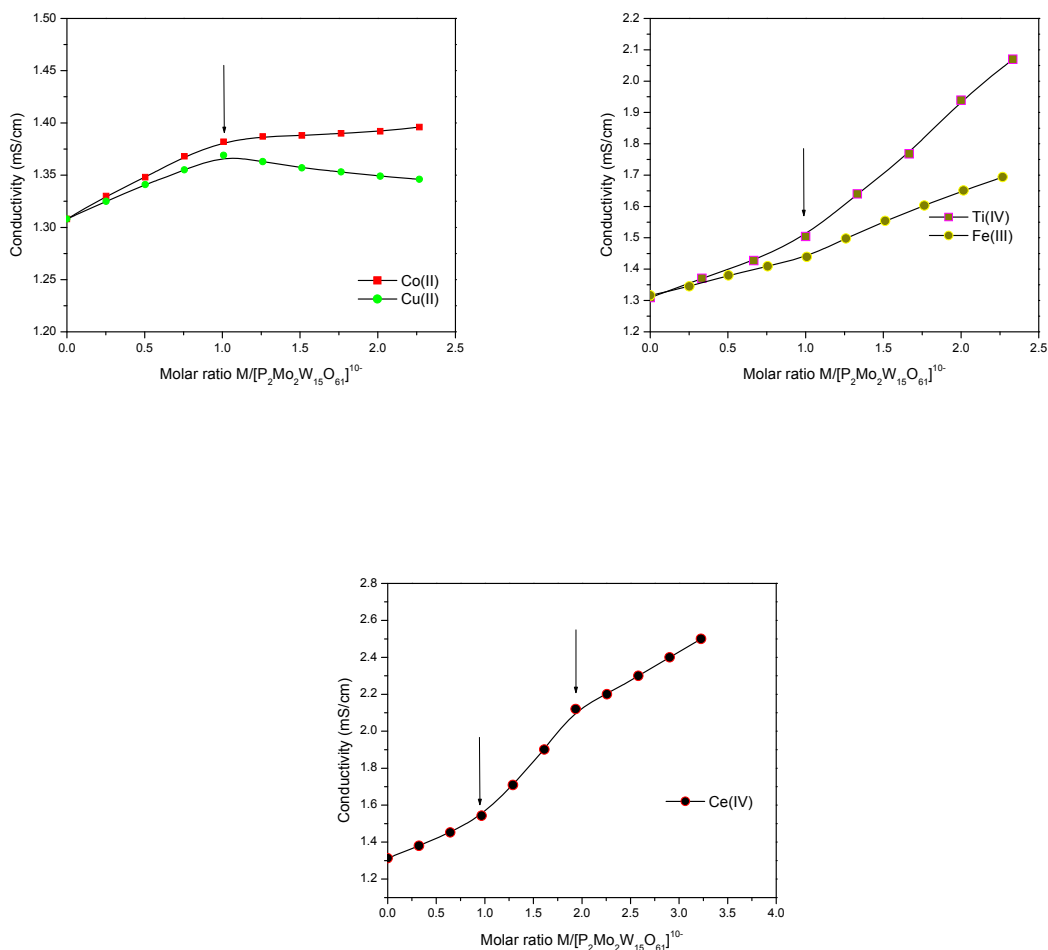


Fig. 6. Curbele de titrare conductometrică ale $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ cu Co(II), Cu(II), Fe(III), Ti(IV) și Ce(IV).

În cazul complexilor de **Mn(II)**, **Co(II)**, **Cr(III)**, **Fe(III)**, **Ce(III)** și **V(IV)**, care sunt colorați, pe lângă metoda conductometrică, stoechiometria reacțiilor de formare a fost urmărită și prin metoda fotocolorimetrică. În acest caz au fost măsurate extincțiile eșantioanelor preparate cu diverse rapoarte molare metal: $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ și au fost reprezentate grafic în funcție de raportul molar al reactanților. Punctul de echivalență se obține pentru un raport molar Z:L=1:1 pentru toți cationii metalelor tranziționale, în timp ce pentru Ce(III) se obțin două puncte de echivalență corespunzătoare rapoartelor molare Z:L=1:1 și respectiv Z:L=1:2. Din alura curbelor se observă că după punctul de echivalență la adăugarea suplimentară de metal tranzițional nu mai crește absorbanta, aceasta rămânând practic constantă, ceea ce dovedește încă o dată că aquaionii metalelor respective nu absorb la lungimile de undă alese pentru măsurarea extincțiilor în studiul de formare al complexilor respectivi.

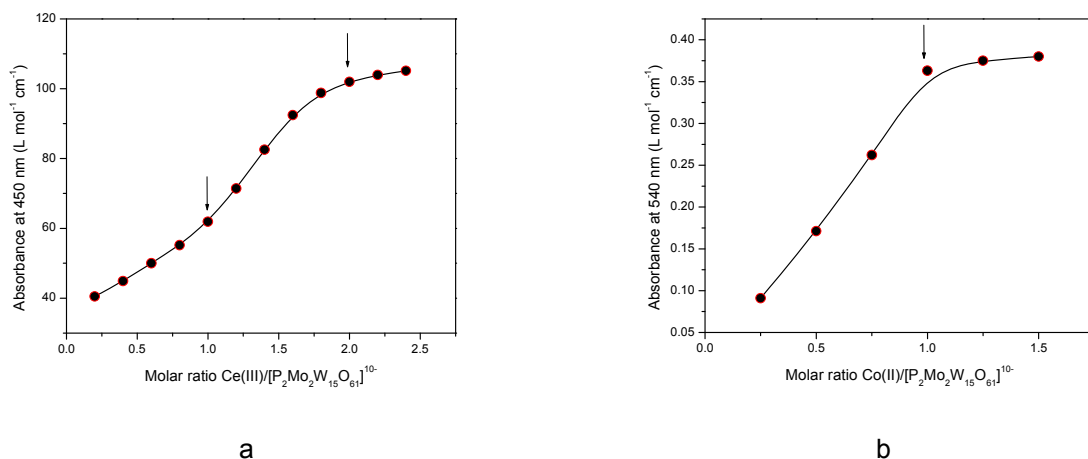


Fig. 7. Curbele de titrare spectrofotometrică ale $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ cu Ce(III) (a) și respectiv cu Co(II) (b).

Influența pH-ului asupra reacției de formare a clusterilor complecși a fost urmărită prin studii spectrofotometrice în UV-Vis (de ex. pentru complexul de Ti(IV) studiul s-a realizat în domeniul UV – fig. 8).

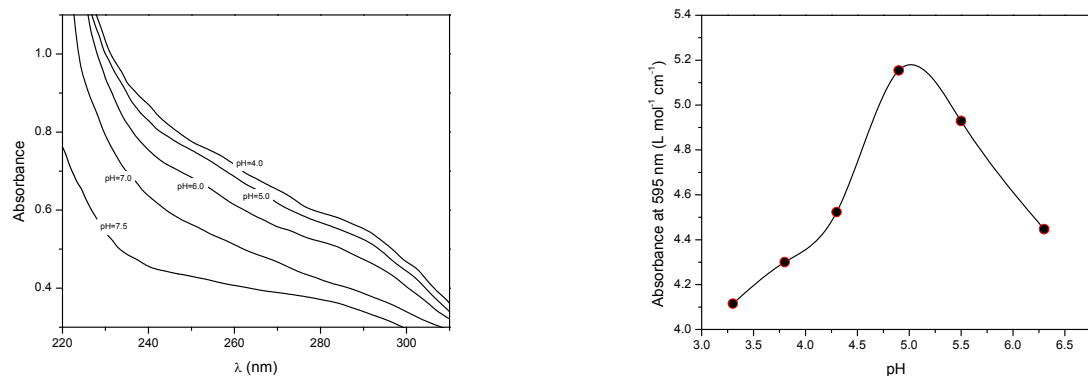


Fig. 8. Spectrele electronice în UV pentru amestecul Ti(IV): $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$ în raport 1:1, înregistrate la diferite valori de pH.

Fig. 9. Curba de stabilitate în funcție de pH a complexului Cr(III): $[P_2Mo_2W_{15}O_{61}]^{10-}$.

Din aceste studii se poate deduce că stabilitatea maximă a majorității complecșilor este în intervalul de pH cuprins între 4,5 și 5,5 (fig. 9). Complecșii de Fe(III) și V(IV, V) sunt stabili în soluții mai acide. La valori mai mari de pH are loc degradarea complecșilor formați. De asemenea, studiile spectrofotometrice efectuate pe eșantioane menținute la 25°C, 50°C și 90°C arată că reacția este favorizată de o încălzire moderată. Un timp de încălzire prelungit este necesar numai în cazul complexului de Cr(III) datorită inerției chimice a acestui ion.

Complecșii de V(V), Mn(IV) și Co(III) au fost obținuți din complecșii de V(IV), Mn(II) și respectiv Co(II) prin oxidare cu aer, peroxidisulfat și respectiv apă oxigenată.

A fost întreprins și un studiu referitor la condițiile optime de separare ale complexșilor formați. În acest sens au fost aplicate două metode de separare, separarea sub formă de săruri de potasiu și separarea sub formă de săruri de tetrabutilamoniu. S-au utilizat soluții cu concentrații variabile din care complexșii au fost separați prin adăugare de cantități diferite de KCl respectiv Bu₄NBr. Condițiile optime de sinteză sunt redate în tabelul de mai jos.

Cation	pH	Temperatura	Concentratie cluster	Agent oxidant	Cantitate KCl (Bu ₄ NBr)
Ti(IV)	4.5	50°C	0,02M		1 E _g (1 E _g)
V(IV)	3.5	25°C	0,01M		32 E _g (5 E _g)
V(V)	3.0	25°C	0,01M	aer	33,5 E _g (5 E _g)
Cr(III)	5.0	50°C	0,02M		1 E _g (1 E _g)
Mn(II)	4.5	25°C	0,02M		7,5 E _g (5 E _g)
Mn(IV)	4.5	90°C	0,02M	K ₂ S ₂ O ₈	1 E _g (1 E _g)
Fe(III)	3.0	50°C	0,075M		1 E _g (1 E _g)
Co(II)	4.5	25°C	0,02M		7,5 E _g (5 E _g)
Co(III)	4.5	25°C	0,02M	H ₂ O ₂	1 E _g (1 E _g)
Cu(II)	4.5	25°C	0,02M		1 E _g (1 E _g)
Ce(III)	4.5	25°C	0,03M		1 E _g (1 E _g)
Ce(IV)	4.5	25°C	0,03M		1 E _g (1 E _g)

Purificarea complexșilor obținuți s-a realizat prin recristalizări repetate din apă în cazul compușilor separați ca săruri de potasiu, respective din acetonitril în cazul compușilor separați ca săruri de tetrabutilamoniu.

Concluzii

Obiectivul prevăzut pentru prima etapă a proiectului *MATERIALE COMPOZITE PE BAZA DE CLUSTERI METAL-OXIDICI CU STRUCTURA DAWSON PENTRU OXIDAREA SELECTIVA A TERPENELOR*, de a stabili condițiile optime de sinteză și sinteza unor complexșii de Ti(IV), V(IV,V), Cr(III), Mn(II, IV), Fe(III), Co(II, III), Cu(II), Ce(III,IV) ai clusterilor metal-oxidici cu structură Dawson lacunară a fost realizat.

Bibliografie

- ¹ Dawson, B.; *Acta Cryst.* **1953**, 6, 113.
- ² Hervé, G. Tézé, A.; *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2115.
- ³ Marcu, G.; Rusu, M.; *Chimia polioxometalaților*, Ed. Tehnică, București **1997**.
- ⁴ Souchay, P.; *Ions Mineraux Condensees*, Masson Ed., Paris, 1960.
- ⁵ Tourné, C.M.; Tourné, G.; *Bull. Soc. Chim. France* **1969**, 4, 1124.
- ⁶ Contant, R.; Thouvenot, R.; *Can. J. Chem.* **1991**, 69,
- ⁷ Knoth, W.H.; Domaille, P.J.; Harlow, R.L.; *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1577.
- ⁸ Ciabrini, J.P.; Contant, R.; *J. Chem. Res. (M)* **1993**, 2720.
- ⁹ Contant, R.; Ciabrini, J.P.; *J. Chem. Res., (M)* **1977**, 2601.
- ¹⁰ Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J.M.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M.; *Inorg. Chem.* **1979**, 16, 2916.
- ¹¹ Abessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Herve, G.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1695.