

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії у гальванічно-му вольфрамі безпосередньо після його отримання з водних розчинів встановлений $W(0)$, його відносна кількість зростає з наближенням до підкладки. При взаємодії з водою $W(0)$, який входить у гальванічне покриття, повністю окислюється, тобто кінетичні утруднення, що характерні для W у рівноважному стані, відсутні.

1. *Рентгенографическое и электрографическое исследование гальванического вольфрама (ГВ) / А. Т. Васько, С. Н. Олифиренко, А. Н. Антишко и др. // Укр. хим. журн.— 1991.— 57, 9.— С. 930—931.*
2. *Haber J. Stoch J., Ungier L. Electron spectroscopic studies of the reduction of WO_3 // J. Solid State Chem.— 1976.— 19, N 2.— P. 113—115.*

Ин-т общ. и неорган. химии АН Украины, Киев

Поступила 03.01.91

УДК 541.49:541.138

**А. М. Митюков, В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина,
М. Г. Фелин, Н. В. Богданов, В. В. Малиновский**

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАГАЛОГЕНОГИДРИДОДИМОЛИБДАТОВ (III) И МЕХАНИЗМ ИХ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Изучены окислительно-восстановительные свойства октагалогеногидридодимоллибдатов (III) (галоген—хлор, бром, иод) методом вольтамперометрии в ацетонитрильном растворе. Дана характеристика наблюдаемых процессов, и сделан вывод о близости электрохимических свойств исследованных соединений. Изучение продуктов химического окисления под действием галогенов и псевдогалогенов позволило сделать вывод об ассоциативном механизме окисления аниона октахлорогидридодимоллибдата (III) и диссоциативном механизме реакции для иона октабромогидридодимоллибдата III.

В работе [1] нами предложен метод получения смешанногалогенидных димоллибдатов (III), имеющих биоктаэдрическое строение с тремя мостиковыми лигандами. При этом удалось селективно проводить замещение мостикового гидридного лиганда в октахлорогидридодимоллибдат-анионе на различные галогенидные либо псевдогалогенидные ионы: Vg^- , I^- , NCS^- . Однако предпринятые в дальнейшем попытки подобным образом получить из октабромогидридодимоллибдатов (III) димоллибдаты (III) привели лишь к получению смеси мономерных комплексов $Mo(III)$ и $Mo(V)$.

Задача настоящего исследования — изучить электрохимические свойства октагалогеногидридодимоллибдатов (III), а также их взаимодействие с окислителями и объяснить на основании этих данных различное поведение галогенидных и бромидных аналогов гидридодимоллибдатов (III) в условиях гомогенного окисления.

Октагалогеногидридодимоллибдаты тетрабутиламмония (III) получали согласно методике, описанной в работе [1]. При этом использовали ацетат молибдена (II), полученный из гексакарбонила молибдена, и концентрированные галогеноводородные кислоты. Катион тетрабутиламмония вводили в реакционную смесь в виде соответствующего галогенида. В полученных соединениях определяли содержание молибдена — гравиметрически после разложения навески и прокаливания до MoO_3 , галогена — меркуриметрически или потенциометрически [1] и азота — микрометодом по Дюма. Результаты анализов подтверждают состав синтезированных комплексов.

Вольтамперометрические исследования проводили на полярографе ПУ-1, рабочий и вспомогательный электроды — платиновые, электрод

© А. М. Митюков, В. В. Зеленцов, Н. А. Субботина, М. Г. Фелин,
Н. В. Богданов, В. В. Малиновский, 1992

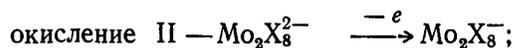
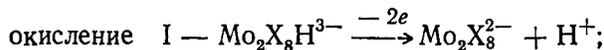
сравнения — хлорсеребряный. Воспроизводимость электрохимических волн при многократном сканировании достигалась тщательной деаэрацией растворов пропусканием гелия и промыванием рабочего электрода в концентрированной азотной кислоте, воде и ацетонитриле после каждого эксперимента. Рабочие растворы исследуемых соединений (примерно 0,01 н.) готовили растворением навески вещества в 0,1 н. растворе перхлората тетрабутиламмония. В качестве растворителя использовали ацетонитрил, очистку и осушение которого проводили по стандартным методикам [2].

Результаты электрохимического исследования ($E_{1/2}$ — потенциал полуволны; $\text{tg } \alpha$ — тангенс угла наклона графика $E = f\left(\lg \frac{i}{i_g - i}\right)$, характеризующий обратимость процесса) представлены в таблице. Величины этих параметров получены в результате обработки вольт-амперограмм по методу наименьших квадратов. При этом погрешность определения потенциала полуволны не превышала $\pm 0,02$ В.

При изучении окисления октагалогеногидридодимолибдатов (III) в качестве окислителей использованы хлорид иода (I) и диородан, полученные по методикам, описанным в работах [3, 4] соответственно.

Анализ вольтамперограмм показывает для всех изученных галогендимолибдатов (III) наличие двух анодных и одного катодного процессов. Сложность интерпретации этих данных состоит в том, что большинство наблюдаемых процессов существенно необратимы. Это, по-видимому, связано с протеканием реакций, в которых происходят не только структурные изменения при окислении (восстановлении), но также изменяется химический состав биядерного аниона.

Электрохимическое исследование аниона $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ в расплаве органической соли [5] подтверждает эти предположения и позволяет сделать отнесение наблюдаемых процессов:



Таким образом, первая стадия окисления и электрохимическое восстановление сопровождаются выделением протона, а отсутствие его в равновесной концентрации в исследуемой системе приводит к необратимости процессов в условиях эксперимента (медленное изменение потенциала рабочего электрода).

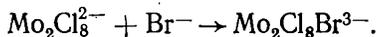
Неожиданным оказалось то, что первый пик окисления для октабромгидридодимолибдата (III) наблюдается при несколько большем потенциале, чем для хлоркомплекса, указывая на большую устойчивость первого к электрохимическому окислению, чего не отмечалось для мономерных соединений [6]. Потенциал дальнейшего окисления имеет самую большую величину для хлоридного комплекса. Таким образом, разность между потенциалами этих двух процессов $\Delta E = E_{1/2}^{\text{II}} -$

Результаты вольтамперометрического исследования октагалогеногидридодимолибдатов (III)

Соединение	Анодные процессы				Катодный процесс	
	$E_{1/2}$, В	$\text{tg } \alpha$	$E_{1/2}$, В	$\text{tg } \alpha$	$E_{1/2}$, В	$\text{tg } \alpha$
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$	0,97	0,22	0,19	0,065	1,17	0,32
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H} + \text{Bu}_4\text{NBr}$	0,67		1,03			
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Br}_8\text{H}$	1,01	0,08	1,16	0,078	1,18	0,19
$(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{I}_8\text{H}$	0,84	0,22	1,13	0,096	0,48	0,17

$E_{1/2}^1$ уменьшается от хлоро- к бромгидридодимолибдату (III), что может влиять на состав и выход продуктов препаративного окисления.

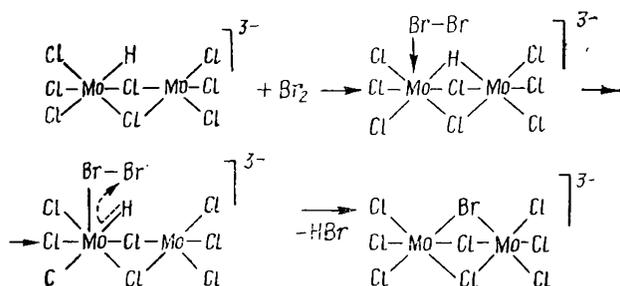
Добавление в исследуемый раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ эквимолярного количества бромид-иона (примерно 0,01 н.) в виде тетрабутиламмонийной соли привело к значительному снижению потенциала окисления. Происходит это, по-видимому, за счет комплексообразования бромид-лиганда с продуктом окисления по первой стадии. При этом образуется ион наонагалогенодимолибдата (III), который получается в условиях работы [5], а также в результате гомогенного окисления [1]:



Обсуждение электрохимических свойств позволяет сделать вывод о значительной близости окислительно-восстановительных свойств галогенгидридодимолибдатов (III), где галоген — хлор, бром, иод. Для объяснения различия продуктов препаративного окисления в случае ионов $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ и $\text{Mo}_2\text{Br}_8\text{H}^{3-}$ требуется привлечение представлений о механизмах обмена лигандов в комплексах молибдена (III).

Реакцию окисления аниона октахлорогидридодимолибдата (III) можно представить следующим образом: $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-} + \text{X}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{X}^{3-} + \text{HX}$. $\text{X}_2 = \text{Br}_2, \text{I}_2, (\text{NCS})_2$, и разделить на две стадии: двухэлектронное окисление гидридолибдата (III) с элиминированием протона и координация входящего лиганда на свободное место.

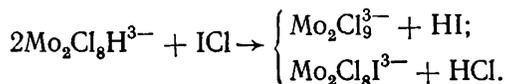
До проведения кинетических исследований можно предположить, что более вероятным является участие двухэлектронного окислителя в одном элементарном акте с возможностью быстрой стабилизации промежуточного соединения вследствие образования координационной связи. Поэтому возможен следующий механизм, осуществляемый при окислении $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$, например, бромом. Реакция проходит по ассоциативному механизму: первоначально молекула брома присоединяется одним из атомов к молибдену, образуя семикоординационный комплекс. Вслед за этим происходит перенос электронной плотности от гидрида на дибромид-лиганд, и затем (а возможно, и одновременно с переносом электронов) происходит миграция протона на координированный атом брома с образованием молекулы бромоводорода и ее отщеплением. Координационная сфера второго атома молибдена насыщается за счет образования бромид-лигандом мостиковой связи:



Аналогично, по нашему мнению, протекает реакция и с другими двухэлектронными окислителями. В подтверждение предложенного механизма можно привести следующие соображения. Окислительное присоединение хлороводорода к биядерному димолибдату $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ также проходит по ассоциативному механизму в противоположность присоединению бромоводорода к $\text{Mo}_2\text{Br}_8^{4-}$ -аниону [7]. Такой механизм согласуется с получением при окислении дороданом димолибдата (III) с мостиковым роданид-ионом, координированным через атом азота [8]. Это легко объяснить, если учесть, что дородан имеет строение $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ [9] и его первичная координация к гидридсодержащему комплексу должна происходить через азот. В результате переноса электронной плотности происходит разрыв связи $\text{S}-\text{S}$, мигра-

ция протона приводит к образованию молекулы родановодорода, азот, присоединяясь ко второму атому молибдена, насыщает его координационную сферу, завершая образование ди- μ -хлоро- μ -изотиоцианатогексахлородимолибдат-иона (III).

Изучение продуктов реакции, в которой окислителем выступал хлорид иода (I), показало, что они представляют собой изомолярную смесь наонахлоро- и октахлороиододимолибдатов (III):



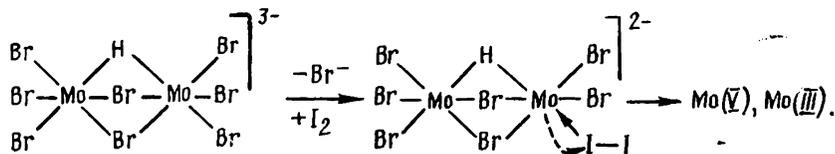
$$\text{Расчет} \begin{cases} (\text{Bu}_5\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9, & \text{I} = 0 \% ; \\ (\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{I}, & \text{I} = 9,54 \% . \end{cases}$$

Найдено в продукте реакции $\text{I} = 4,64 \%$.

Это позволяет сделать вывод о статистически равновероятной координации хлорида иода (I) к атому молибдена вне зависимости от размеров и заряда присоединяющегося атома (хлора или иода). Последний факт находится в формальном противоречии с ассоциативным механизмом реакции, однако принципиально его не отвергает, так как лимитирующей скоростью стадией может быть процесс переноса электронной плотности либо протона. И если первая стадия — координация молекулы окислителя — является, скорее всего, обратимой, то перенос протона необратимо приводит к образованию конечных продуктов.

При обсуждении процесса окисления октабромгидридодимолибдата (III) необходимо учесть, что вхождение к координационную сферу молибдена седьмого лиганда может быть затруднено (если вообще возможно) для $\text{Mo}_2\text{Br}_8\text{H}^{3-}$ -иона с объемными бромид-лигандами. В этом случае более предпочтителен диссоциативный механизм, который предложен, например, при окислительном присоединении бромоводорода к октабромодимолибдат-иону (II) [7].

При диссоциативном механизме, скорее всего, произойдет изменение направления атаки, так как более вероятно диссоциация терминального лиганда (их в три раза больше, чем мостиковых, и они менее жестко фиксированы). В этом случае перенос сразу двух электронов от одного иона молибдена будет приводить к его окислению до Mo(V) и распаду димера на мономерные фрагменты:



Мономерность продуктов окисления подтверждена методами магнетохимии и ИК-спектроскопии.

Таким образом, используя электрохимическое исследование и методы препаративного синтеза, мы пришли к выводу о различных механизмах окисления октагалогеногидридодимолибдатов (III) под действием двухэлектронных окислителей: Br_2 , I_2 , $(\text{NCS})_2$, ICl . Для хлоридного комплекса предложен ассоциативный механизм, лимитирующей стадией которого является перенос электронной плотности или протона. Для октабромгидридодимолибдата (III) наиболее вероятен диссоциативный механизм, приводящий к разрушению кластера.

Эти выводы не исключают возможности получения смешанногалогенидных комплексов на основе октабромо- и, возможно, октаиододимолибдатов (III), однако для этого требуется подбор специфических условий электроокисления и введение в систему комплексообразующего лиганда, способного к образованию мостиковой связи.

РЕЗЮМЕ. Методом вольтамперометрії в ацетонітрильному розчині вивчено окисно-відновні властивості октагалогеногідродимолібдатів (III) (галоген—хлор, бром, йод). Дана характеристика процесів, що спостерігаються, і зроблено висновок про подібність електрохімічних властивостей досліджуваних сполук. Вивчення продуктів хімічного окислення під дією галогенів і псевдогалогенів дозволило зробити висновок про асоціативний механізм окислення аніону октахлорогідродимолібдату (III) і дисоціативний механізм реакції для іону октабромогідродимолібдату (III).

1. Синтез и физико-химические свойства смешаннолигандных нонагалогенодимолібдата (III) аммония и тетрабутиламмония / А. М. Митюков, В. В. Зеленцов, П. Е. Казин и др. // Журн. неорган. химии.— 1987.— 32, № 12.— С. 2939—2943.
2. *Органикум*. Практикум по органической химии.— М.: Мир, 1979.— Т. 2.— С. 353.
3. *Руководство* по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра.— М.: Мир, 1985.— Т. 2.— 339 с.
4. *Inorganic Sinteses*.— V. 1.—1939.— P. 697.
5. *Electrochemistry* of molybdenum chloride dimers in a basic ambient temperature molten salt / R. T. Carlin, R. A. Osterjoug // *Inogr. Chem.*— 1988.— 27, N 18.— P. 1482—1488.
6. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах.— М.: Химия, 1974.— С. 203.
7. *Cinetic studies* of metall—metall bonded spesies: pronacion of oktachlorodimolibdate (4-)ione and hidrogen ovolution from oktachlorohidridodimolibdate (3-)ion / S. S. Miller, A. Haim // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1983.— 105, N 17.— P. 5624—5626.
8. Митюков А. М. Физико-химические исследования октагалогеногидродимолібдатов (III) // Мат-лы конф. мол. учен. хим. фак. МГУ.— Ч. 1.— 1988.— С. 41.— Деп. в ВИНТИ 25.07.88, № 5880-В 88.
9. *Thiocyanogen* (CNS)₂ preparation ultraviolet protoelektron spektrum and structure / D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau // *Chem. Phys. Lett.*— 1980.— 69, N 1.— P. 1—16.

Киев. торг.-экон. ин-т
Моск. ун-т
Моск. технол. ин-т легк. пром-сти

Поступила 21.06.90