

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА УСТОЙЧИВОГО В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ β -ЯДРА ПОЛИОКСИМОЛИБДАТА ГАЛЛИЯ (III)

Э. Х. АЙРИЯН, Л. А. МИРЗОЯН, А. А. КАРАПЕТЯН,
Н. А. ОГАНЯН и Л. С. БАГДАСАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2 пер., д. 10
Факс: (374 10) 231275, E-mail: hairiyanelza@gmail.com

Разработаны условия для синтеза гексамолибденовой гетерополиокислоты галлия (ГПК Ga(III)) в разбавленных водных растворах. В отличие от известных методов получения нерастворимых в воде полимерных форм, разработанный нами метод позволяет получать ГПК в разбавленных водных растворах в мономерном состоянии. Образование прослеживается по его собственному светопоглощению в ультрафиолетовой области спектра.

Установлена область светопоглощения ГПК, кинетика и оптимальная кислотность образования, устойчивость по отношению к изменению кислотности после его количественного образования.

Солеобразующая способность ядра молибденовой гетерополиокислоты галлия с основным красителем (ОК) кристаллическим фиолетовым (КФ) использована для установления основности ядра. Показано, что КФ в разработанных оптимальных условиях образует малорастворимый в воде комплексный ассоциат с шестью ассоциированными катионами КФ. Основность ядра равная шести, установлена также методом изомольярных серий, а также по интенсивности светопоглощения образующейся соли.

Препаративным анализом установлен химический состав выделенного твердофазного соединения на содержание Ga(III), Mo(VI) и КФ. Полученные результаты, а также данные по составу его внешней координационной сферы свидетельствуют об образовании нового полиоксимолибдата (ПОМ) состава $(\text{HO})_6[\text{H}_3\text{GaMo}_6\text{O}_{18}]$.

Рис. 5, библи. ссылок 8.

Область практического использования полиоксиметаллов непрерывно расширяется, чего нельзя сказать о новых представлениях о химизме их образования в водных растворах. Это отчасти объясняется выраженной склонностью полиоксиметаллов к поликонденсации и образованию многообразных конгломератов, наблюдаемых особенно при их повышенных концентрациях в водных растворах [1,2].

В данной работе описываются условия синтеза β -ядра полиоксимолибдата (ПОМ) галлия (III), которое представляется комплексным ассоциатом (КА) шестого по молибдену ряда.

В отличие от использованных другими исследователями твердых ГПК Ga (III) являющихся по существу неорганическими полимерами [3], данный препарат синтезируется нами непосредственно в водном растворе в виде новой молекулярной «ядерной» формы в мономерном состоянии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Использовали: 0,1М раствор GaCl_3 ; 0,24М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»); 0,1% водный раствор КФ («ч.»); конц. H_2SO_4 («ос. ч.»); конц. HNO_3 («ос. ч.»); и ацетон («ч.д.а»). Рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой.

Все реагенты хранили в полиэтиленовой посуде. Оптическую плотность ацетоновых растворов соединений ПОМ галлия, КФ с ПОМ и изополимолибдат ионами измеряли на спектрофотометре «СФ-26» при $\lambda = 250 \text{ нм}$, $\lambda = 600 \text{ нм}$, а значения рН водных растворов – стеклянным электродом (потенциометр рН 340). Осадки соединений отделяли центрифугированием в течение 3 мин при 3000 об/мин.

Кислотность и концентрационные условия получения β -ядра ПОМ галлия (III)

Молибденовые гетерополикислоты (ГПК) и их соли перспективны в аспекте их использования в современных технологиях, особенно в медицине, в качестве активных противоопухолевых и противовирусных препаратов [4,5]. Трудности, в основном, обусловлены сложным, до сих пор не выясненным строением ГПК и, следовательно, дальнейшее развитие исследований в области химии ГПК имеет важнейшее значение.

В этом плане синтез нового β -ядра ПОМ галлия (III) и исследование его свойств может иметь большое значение для установления истинного строения ПОМ. Литературные данные посвященные образованию ПОМ галлия (III) пока очень скудные [4] и, в основном, они были получены в виде нерастворимых в воде конгломератов. В этих работах не установлен истинный состав соединения, и только представлен простейшей формулой: $\text{NH}_3[\text{Ga}(\text{Mo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [1,2].

Однако общеизвестно, что многие ценные практические способности ПОМ четко проявляются именно в водных растворах. Образовавшиеся в водных растворах ПОМ могут существенно отличаться и составом, и свойствами от ПОМ в твердом состоянии [5,6].

До сих пор нам не известны работы, посвященные получению ПОМ галлия (III) какого либо ряда по молибдену, которые были бы растворимы и стабильны в воде. Основная причина в трудности фиксирования образования в воде этого ПОМ-а и в бесцветности этого соединения, а их спектры светопоглощения маскируются спектром светопоглощения ионов молибдена (VI).

Нам удалось непосредственно в водных растворах синтезировать новую ядерную форму β -ядра ПОМ галлия (III), которая устойчива в воде и во времени, установить и контролировать условия ее образования.

Нами было установлено, что β -ядерная форма ПОМ галлия (III) в водных растворах количественно образуется в концентрационном соотношении $\text{Ga}^{\text{III}}:\text{Mo}^{\text{VI}} - 1:6$ и при выдержке раствора не менее 15 мин.

На рис. 1 приведены кривые светопоглощения исследуемых растворов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра при различных значениях кислотности среды.

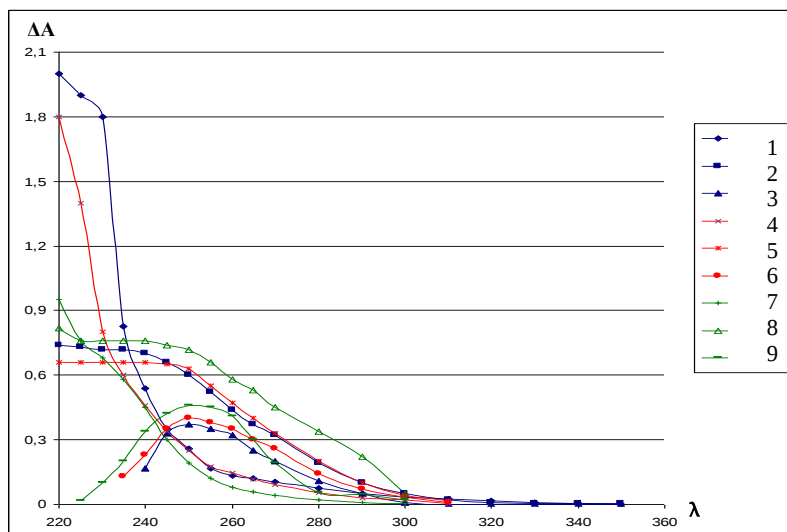


Рис. 1. Кривые светопоглощения при различных значениях кислотности среды С ($\text{Ga}^{\text{III}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{C} (\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$: кр. 1, 2, 3, - рН 3,0; кр. 4, 5, 6 - рН 4,0, кр. 7, 8, 9 - рН 5,0 $l = 1 \text{ см}$.

Согласно приведенным данным максимальное значение светопоглощения в системе наблюдается при длине волны равной 250 нм, и постоянно при различных значениях кислотности среды – при рН 3,0; рН 4,0; рН 5,0 (кр. 3, 6, 9), что свидетельствует о максимальном образовании β -ядра ПОМ галлия (III).

На рис. 2 приведена зависимость образования β -ядра ПОМ галлия (III) от кислотности среды. Согласно приведенным данным молибденновый ПОМ галлия (III) образуется максимально в интервале рН (3,0-5,2). Изучалась также интенсивность светопоглощения этих растворов в

данном интервале кислотности во времени, и оно не меняется при выдержке более 30 мин. Это говорит о большой устойчивости новой формы молибденовой ПОМ галлия (III).

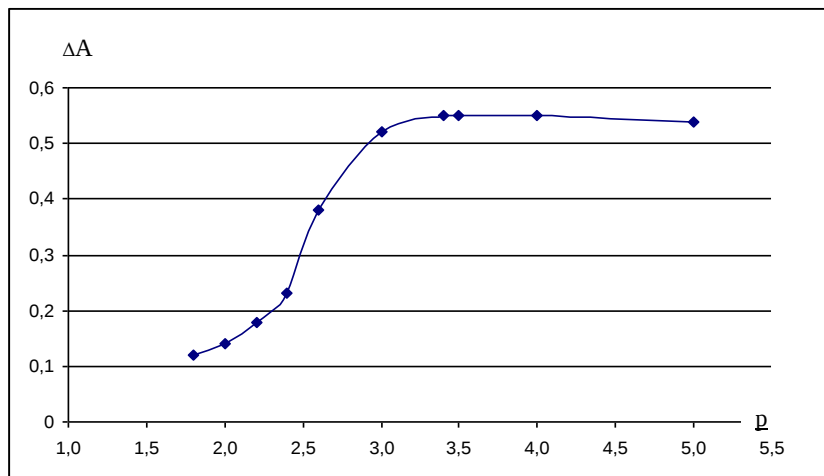


Рис. 2. Образование β -ядра ПОМ Ga^{III} в зависимости от кислотности среды С ($\text{Ga}^{\text{III}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $\text{С} (\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $\tau = 30 \text{ мин}$; $\lambda = 250 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$).

Были проведены также исследования для определения основности новой формы молибденовой ПОМ галлия (III). Для решения данной задачи, нами впервые были использованы солеобразующие реакции этих комплексов с основными красителями (ОК), которые приводят к образованию малорастворимого в воде и легко отделяющегося центрифугированием комплексного ассоциата (КА) [7]. Для этой цели использовали ОК-КФ. Выяснилось, что в результате реакции между ПОМ галлия (III) и КФ образуется КА с золотистым блеском. После его выделения центрифугированием и растворением в ацетоне, подкисленном HNO_3 , получается ярко окрашенный истинный раствор.

Интенсивность светопоглощения полученного раствора является критерием основности молибденового ПОМ галлия (III). Светопоглощение ацетоновых растворов, полученных в результате солеобразования ПОМ галлия (III) с КФ можно также использовать для определения основности физико-химическими методами, в том числе методом изомолярных серий.

На рис. 3 приведена кривая зависимости степени солеобразования ПОМ галлия (III) от концентрации КФ. Метод насыщения указывает, что количественное солеобразование завершается при соотношении концентрации ПОМ:КФ = 1:6.

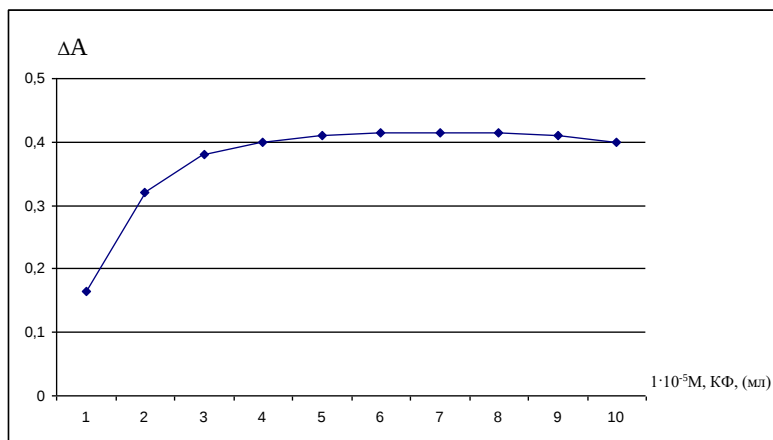


Рис. 3. Зависимость солеобразования ПОМ Ga^{III} с КФ от концентрации КФ. юс (Ga^{III}) = $1 \cdot 10^{-5} M$; pH 4,0; $\lambda = 600 \text{ nm}$; $v = 10 \text{ мл}$; $l = 0,1 \text{ см}$.

На рис. 4 приведены графические данные изомолярных серий системы ПОМ галлия (III) и КФ. Экстремум на данных кривых соответствует соотношению: $C(\text{ПОМ}):C(\text{КФ}) - 1:6$.

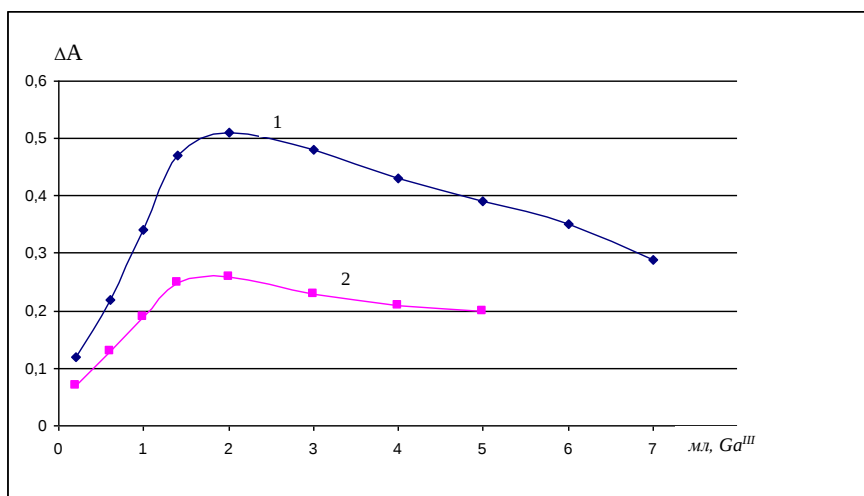
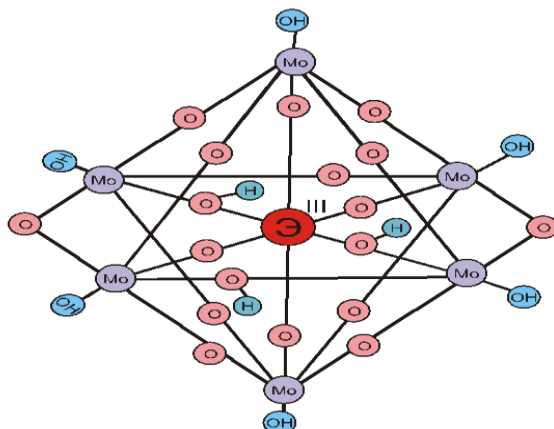


Рис. 4. Изомолярные серии систем ПОМ Ga^{III} - КФ. $V(\text{ПОМ}) + V(\text{КФ}) = 10 \text{ мл}$ кр . 1. $\Sigma C_{\text{ПОМ}} + C_{\text{КФ}} = 5 \cdot 10^{-5} M$ кр . 2. $\Sigma C_{\text{ПОМ}} + C_{\text{КФ}} = 1 \cdot 10^{-4} M$ сф – 26; pH 4,0; $\lambda = 600 \text{ nm}$; $l = 0,1 \text{ см}$.

Полученные данные показывают, что состав внешней координационной сферы твердофазных КА – $v(Ga^{III}): v(KФ) = 1:6$. Результаты, полученные разными физико-химическими методами анализа, полностью совпадают и однозначно указывают, что синтезированный препарат – гексамолибдогаллиевый ПОМ, и его можно представить следующей химической формулой – $(HO)_6[H_3Ga^{III}Mo_6O_{18}]$.

Представлена модель новой ПОМ, которая полностью объясняет полученные опытные данные.



Согласно представленной модели, наличие 6-ти шестиатомных циклов синтезированном ПОМ обуславливают твердую структуру и большую его устойчивость [6]. Шесть гидроксогрупп, непосредственно связанных с ядром, обуславливают основность, равную шести, и это те группы, которые участвуют в солеобразующей реакции с катионами КФ. Благодаря, непосредственно связанным с ядром гидроксо-группам, молибденовый ПОМ галлия (III) может реагировать с молибденовой кислотой и образовать второй молибденовый слой вокруг ядра ПОМ, образуя тем самым более высокие по молибдену ряды. По этой причине нами были проведены исследования и в этом направлении.

На рис. 5 приведены кривые зависимости светопоглощения ПОМ галлия (III) от концентрации Mo^{VI} . Очевидно, что уже при соотношении $\text{C}(\text{Ga}^{\text{III}}):\text{C}(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1:6$, Ga^{III} максимально связан в ПОМ. Тем не менее, согласно приведенным на рис. 5 данным, при повышении концентрации молибдат-иона, наблюдается рост интенсивности светопоглощения исследуемых растворов.

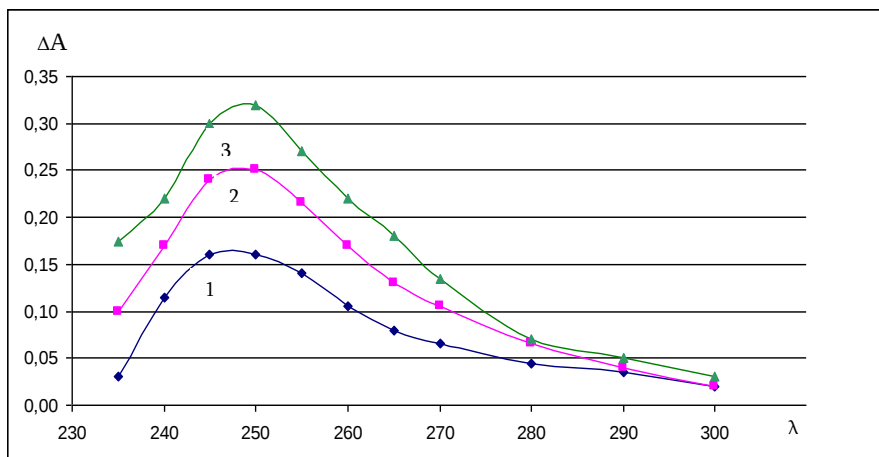


Рис. 5. Кривые зависимости светопоглощения ПОМ Ga^{III} от концентрации Mo^{VI} . $\text{C}(\text{Ga}^{\text{III}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH } 4,0$; $l = 1 \text{ см}$ $\text{C}(\text{Mo}^{\text{VI}}) \text{ M} \cdot 10^{-4}$. кр. 1 – 0,6; кр. 2 – 0,9; кр. 3 – 1,2.

При повышении концентрации комплексного ПОМ-а, благодаря гидроксогруппам, отдельные «ядерные» формы, могут образовывать путем поликонденсации, высокомолекулярные конгломератные формы, которые и по основности, и по подвижности, и по устойчивости в водных растворах, сильно отличаются от мономерных «ядерных» форм.

**ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԿԱՅՈՒՆ ԳԱԼԻՈՒՄ (III)-Ի
ՊՈԼԻՕՔՍԻՄՈԼԻԲԴԱՏԻ β -ՄԻՋՈՒԿԻ ՄԻՆԹԵԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Է. Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ա. ՕՏԱՆՅԱՆ,
Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Լ. Ա. ԲԱԳԴԱՍՅԱՆ**

Մշակվել են պայմաններ նոսր ջրային լուծույթներում գալիումի հեքսամոլիբդենային հետերոպոլիթիթի սինթեզման համար: Ի տարբերություն հայտնի եղանակների, որոնք կիրառելի են այդ միացության ջրում անլուծելի և պոլիմերային ձևերի ստացման համար, մշակված եղանակները առաջին անգամ թույլ են տալիս այն ստանալ լուծելի և մոնոմերային վիճակներում: Առաջացումը վերահսկվում է ըստ դրանց սեփական լուսակլանման, սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն մարզում: Հաստատվել են նշված միացության լուսակլանման մարզերը, առաջացման օպտիմալ թիվությունն ու կինետիկան, կայունությունը թիվության փոփոխման հանդեպ քանակապես առաջանալուց հետո:

Գալիումի մոլիբդենային հետերոպոլիթիթի միջուկի աղառաջացման ունակությունը հիմնային ներկանյութերի հետ կիրառվել է այդ միջուկի հիմնայնության հաստատման համար: Ցույց է տրվել, որ այդ նպատակով առավել կիրառելի է բյուրեղային մանուշակագույնը, որը մշակված օպտիմալ պայմաններում առաջացնում է ջրում քիչ լուծելի և ներկանյութի ասոցված վեց կատիոն պարունակող կոմպլեքսային ասոցիատներ: Միջուկի վեցի հավասար հիմնայնությունը հաստատվել է նաև իզոմոլարային սերիաների եղանակով և ըստ առաջացող աղերի լուսակլանման ինտենսիվությամբ:

Ստացված արդյունքները, ինչպես նաև դրանց արտաքին կոորդինացիոն ոլորտների բաղադրությանը վերաբերող տվյալները վկայում են $(\text{HO})_6[\text{H}_3\text{GaMo}_6\text{O}_{18}]$ բաղադրությանը նոր ձևի առաջացման մասին: Առաջարկվել է այդ պոլիօքսիդիբդատի կառուցվածքի մոդել, որը կարող է կիրառվել քվանտային քիմիայի մեթոդներով սինթեզված պոլիօքսիմոլիբդատների իրական կառուցվածքների հաստատման համար:

**THE SYNTHESIS CONDITIONS AND PROPERTIES OF
 β -NUCLEUS OF POLYOXYMOLYBDATE GALLIUM (III)
STABLE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**E. Kh. HAYRIYAN, L. A. MIRZOYAN, A. A. KARAPETYAN,
N. A. OHANYAN and L. S. BAGHDASARYAN**

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, d. 2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275, E-mail: hairiyanelza@gmail.com

The conditions for the synthesis of gallium hexamolybdenum heteropoly acid (HPA Ga (III)) in dilute aqueous solutions have been elaborated. In contrast to the known methods for the preparation of water-insoluble polymer forms, the method developed by us makes it possible to obtain HPA in dilute aqueous solutions in the

monomeric state. The formation can be traced by its own light absorption in the ultraviolet region of the spectrum. The range of light absorption of GPG, kinetics and optimal acidity of formation, resistance to changes in acidity after its quantitative formation have been established.

The salt-forming ability of the nucleus of gallium molybdenum heteropoly acid with the basic dye (BD) crystal violet (CV) was used to establish the basicity of the nucleus. It was shown that under the optimal conditions developed, CV forms a poorly soluble in water complex associate with six associated CV cations. The basicity of the nucleus, equal to six, was also established by the method of isomolar series, as well as by the intensity of light absorption of the formed salt.

The results obtained, as well as the data on the composition of its outer coordination sphere, indicate the formation of a new form of polyoxymolybdate $(\text{HO})_6[\text{H}_3\text{GaMo}_6\text{O}_{18}]$. The model of the structure of this polyoxymolybdate has been offered that can be used to establish the real structure of the synthesized polyoxymolybdate with quantum chemistry methods.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yan Xu, Hao-Guo. Chem Commun, 1999, p. 787.
- [2] Ying Wu, Junwei Zheng // Green Chem., 9, 2007, p. 1126.
- [3] Mensinger Z.L., Zakharov L.N., Johnson D.W. // Acta Cryst., 2008, E 64, i8-i9.
- [4] Федотов М.А., Казанский Л.П. Изв. АН СССР, 1988, №9, с. 2000.
- [5] Мирзоян А.Ф., Мирзоян Ф.В., Казарян П.А. // “Полиоксиметаллы в медицине”, Научно-практический журнал “Кровь” Ереван 2009, №1(9), с. 78.
- [6] Мирзоян Ф.В., Каралян З.А. Новые ‘ядерные’ формы полиоксиметаллов и перспективы их использования в медицине // Сб. матер. II Международной конференции по химии и химической технологии Ереван 2010, 13.09-17.09, с. 41.
- [7] Mirzoyan F.V. New understanding about formation chemistry of heteropolyacids in dilute aqueous solutions; International Polyoxometalate Symposium, Jacobs University, Bremen, Germany; 28 July – 1 August, 2009.
- [8] Мирзоян Ф.В., Варданян С.М., Айрян Э.Х. // Хим. ж. Армении, №1-2, 2001.