

FIRST POLYOXOMETALATES IN SUPERACIDS: POLYOXOTECHNETATE ANION $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ IN SOLID COMPOUNDS AND SOLUTIONS**German K.,***Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow***Ryagin S.N.***University SYNERGY.***ПЕРВЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ В СУПЕРКИСЛОТАХ – ПОЛИОКСОТЕХНЕТАТ АНИОН $[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]^{4-}$ В ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И РАСТВОРЕ****Герман К.Е.,***Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, проф.***Рягин С.Н.***Университет СИNERГИЯ, Москва, проф.***Abstract**

Polyoxometalates have been recently obtained in the superacid solutions and separated as single crystals/ An explanation of the structure and properties of solid red technetic acid, obtained recently from the results of X-ray diffraction studies, made it possible to interpret the NMR and the UV-vis spectral data obtained for $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and its concentrated solutions. $[\text{NH}_4]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was also reported as the second polyoxotechnetate.

Аннотация

Полученные недавно из растворов суперкислот полиоксометаллаты позволили объяснить строения и свойств твердой красной технециевой кислоты, и интерпретировать спектральные данные ЯМР и УФ-вид, получаемые для $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также и для второго полиоксотехнетата $[\text{NH}_4]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и их концентрированных растворов.

Keywords: technetium, polyoxometalate, polyoxotechnetate, NMR, UV-vis, hydronium.**Ключевые слова:** технеций, полиоксотехнетат, полиоксометаллат, ЯМР, УФ-вид, гидроксоний.**Введение**

Полученные недавно из растворов суперкислот полиоксометаллаты позволили объяснить строения и свойств твердой красной технециевой кислоты, и интерпретировать спектральные данные ЯМР и УФ-вид, получаемые для $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{NH}_4]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и их концентрированных растворов.

Строение и свойства технециевой кислоты, несмотря на кажущуюся простоту приписываемой ей стехиометрии, уже более 70 лет являются предметом дискуссий, вызывающим интерес и недоумение исследователей, занятых в изучении фундаментальных аспектов химии технеция. До недавнего времени они не находили однозначных объяснений. Ранее, в 1960, Бойд показал, что по данным гравиметрии ее состав или не содержит гидратную воду – и тогда ее формулу следует записывать как HTcO_4 , или содержит одну водную молекулу на Tc_2O_7 молекулу и будет иметь состав $\text{Tc}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]. Ни та, ни другая формула не соответствовала экспериментально наблюдаемым свойствам технециевой кислоты – в отличие от HClO_4 технециевая кислота была твердой, а цвет ее не соответствовал ни спектру пертехнетата (бесцветный с пиками в УФ), ни спектрам $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (должен быть желтый). Гипотеза о связи спектра с присутствием примесных восстановленных форм Тс большинством исследователей несправедливо отбрасыва-

лась ввиду легкости перевода всего Тс в пертехнетат при растворении ее в большом количестве воды в отсутствие окислителей.

Основные проблемы, которые вызвали противоречие, были красный цвет этого состава и некоторых сомнений относительно его композиции. В 1994 были сообщены первые параметры элементарной ячейки кислоты [2]. Первые оценки показали, что элементарная ячейка содержала более восьми атомов технеция. Кристаллографические данные для технециевой кислоты отличаются драматично от известных для $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3] и безводного HfO_4 ($a = 9.3688$ (5), $b = 6.2959$ (4), $c = 4.9530$ (3) Å; $b = 94.953$ (3)°, пространственная группа $C2/c$; или по данным нейтронной дифракции: $a = 9.3660$ (18), $b = 6.2886$ (13), $c = 4.975$ (3) Å; $b = 94.953$ (3)°, пространственная группа $C2/c$) [4]. Спектр ИК HTcO_4 (846, 901s, 934s cm^{-1}) [5] подобен таковому HReO_4 [6]. Спектральные характеристики объяснялись понижением TcO_4 - симметрии от до C_{3v} .

В работе представлены результаты изучения красной модификации pertechnetic кислоты, и в твердом состоянии и растворах ацетонитрила, на ядрах ^{99}Tc и ^1H в поле 7.04 Т.

Эксперимент, результаты и обсуждение

Технециевая кислота HTcO_4 и ее дейтерированный аналог DTcO_4 были приготовлены, окисляя Тс металл в O_2 в 500 °С, конденсация твердого Tc_2O_7 в кварцевом реакторе, растворяя Tc_2O_7 в H_2O

или D_2O , сопровождались концентрацией конечных растворов. Окончательно высушивание проводили с P_4O_{10} . Образцы представляли собой темные красные кристаллические порошки. Элементный анализ дал отношение (коэффициент) $H/Tc = 1/1$. Соединения $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ и $[NH_4]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 10H_2O$ нерастворимы в гексане и растворимы в H_2O , CH_3CN , CH_2Cl_2 , CCl_4 и диоксане. В воде эти соединения быстро разлагаются до TcO_4^- , при этом после разложения образуется небольшое количество черного осадка (вероятно, аморфного TcO_2). Это явление связано с диспропорционированием $Tc(+5)$ на $Tc(+4)$ и $Tc(+7)$ и последующим осаждением $Tc(+4)$. В органических растворителях соединение (1) также нестабильно и вступает в реакцию с такими растворителями. При помещении (1) в диоксан образуется коричневый

продукт, а в CH_2Cl_2 и CCl_4 растворы соединения (1) окрашиваются в фиолетовый цвет по истечении часа. В ацетонитриле красный цвет наблюдается в течение двух суток.

1H ЯМР спектр нового (свежего) порошка $HTcO_4$ в 259 К показал два сигнала: сильный сигнал в 5.6 ppm в поле 400 Герц и жидкого сигнала в ~ 0 ppm (относительно внешнего стандарта H_2O). Уменьшение температуры до 120 К привело к расширению спектра к 4 кГц; однако, ожидаемая тонкая структура спектра (как Раке диполь) не наблюдалась. Это позволяет сделать заключение, что состав - не кристаллический гидрат и водород решетки высоко подвижен. Наиболее информативный ^{99}Tc ЯМР спектры красных порошков твердой технециевой кислоты (как свежее-подготовленный и с возрастом хранения в течение трех месяцев):

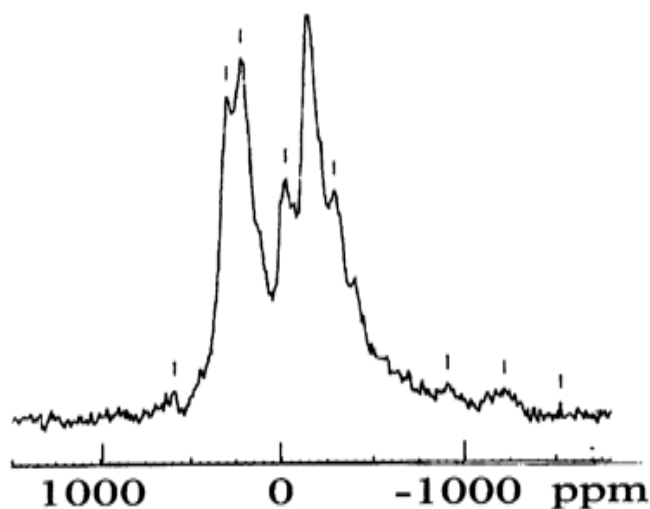


Рис. 1. Спектр ЯМР- ^{99}Tc поликристаллического порошка красной технециевой кислоты – полиоксотехнетат гидрата тетрагидроксония $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ (по отношению к внешнему стандарту, 0.1 М $KTcO_4$ раствор);

Спектр ЯМР- ^{99}Tc поликристаллического порошка красной технециевой кислоты показал два сигнала в от d1 до +213 (5) и от d2 до -147 (5) ppm (по отношению к внешнему стандарту, 0.1 М $KTcO_4$ раствор); интегрированное отношение (коэффициент) интенсивности было $I_1 : I_2 = 2 : 3$. Каждый из сигналов имел мультиплетную структуру из-за квадрупольных взаимодействий первого уровня: константы квадрупольной связи составили $C_Q(1) = \sim 0.25$ (1) и C_Q от (2) до 0.43 (1) МГц и параметр асимметрии ^{99}Tc EFG тензор был от 3 до 0 в обоих случаях. Спектр образца и резонансные

параметры указывают, что технеций имеет два состояния технеция в структуре, ни один из них соответствующий свободному TcO_4^- иону.

Таким образом, структура технециевой кислоты представлена тетрамерным каркасом, в котором $Tc(V)$ и $Tc(VII)$ имеет два типа окружения по кислороду: сигнал в 213 ppm передает четырех-координатному технецию (VII), в то время как сигнал в -147 ppm, к шести-координатному технецию (V), как иллюстрирован формулой в соответствии с рисунком 2, данным ниже:

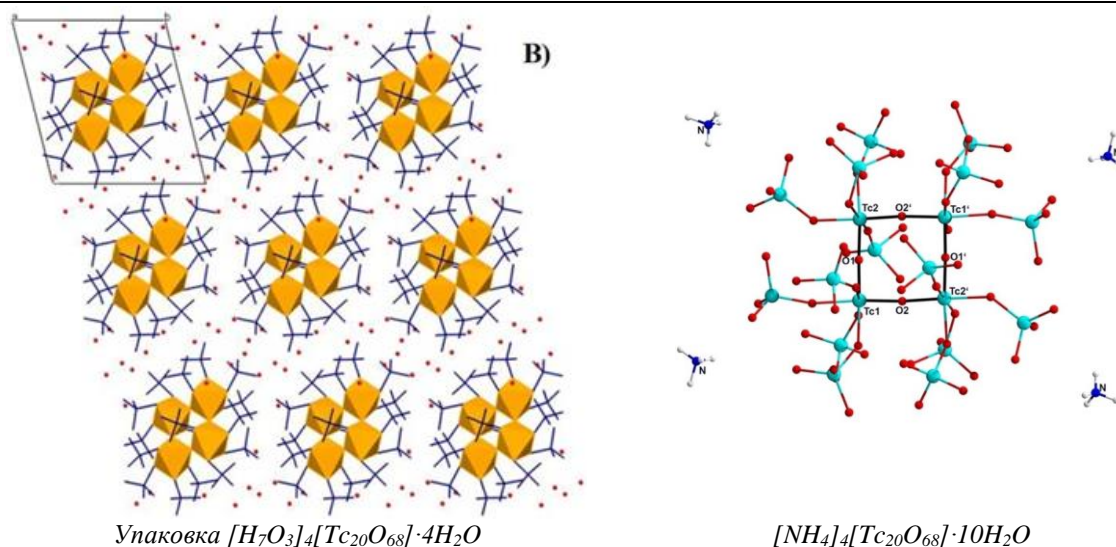


Рис. 2. Упаковка анионного фрагмента в $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ [7] и структура полиоксометаллата $[NH_4]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 10H_2O$, как фрагмент соединения $(NH_4)_4\{[TcO(OTcO_3)_4]_4\} \cdot 10H_2O$, полученного в [8]

Первая структура соответствует структуре соединения, опубликованного в [7]

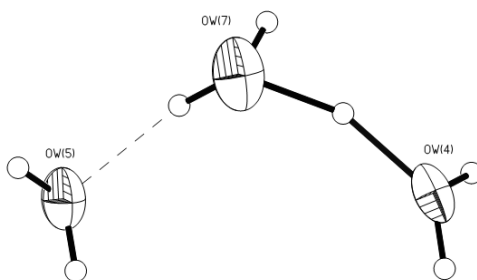


Рис. 3. Модель ионов гидроксония, наиболее точно описывающая состояние протонов в твердом $[H_7O_3]_4[Tc_{20}O_{68}] \cdot 4H_2O$ (по данным [9]).

^{99}Tc -ЯМР спектр ($B = 4.7$ Т) свежеподготовленного раствора дейтерированной кислоты $DTcO_4$ в ацетонитриле показал сильный сигнал в 36 ppm и значительно более слабые сигналы для низкого поля в 100, 105, 266, и 335 ppm. В пределах 5 дней после приготовления раствора, спектр показал только один сигнал в 12 ppm ($Dn1/2$ до 85 Герц). Это значение химического сдвига для соединения - близко к ^{99}Tc -ЯМР химическим сдвигам, регистрируемым для Vu_4NTcO_4 раствора в ацетонитриле, используемый как внешняя ссылка (17.3 ppm). Кажется вероятным, что тетрамерная структура частично разрушается в растворе, чтобы произвести фрагменты (димеры, тримеры, и т.д.). Эти фрагменты ответственны за наблюдающиеся пять сигналов в ЯМР ^{99}Tc спектре свежее-подготовленных образцов, и изменения(замены) в их интенсивностях отражает дальнейшее снижение степени полимеризации структуры.

Попытка перекристаллизации технециевой кислоты была предпринята с использованием ее раствора в хлорной кислоте. Однако, было обнаружено, что образующаяся форма технеция в растворе окрашена не в красный, а в желтый цвет, при этом с ростом концентрации хлорной кислоты про-

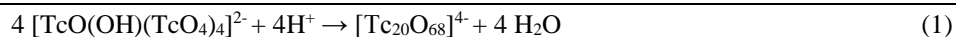
исходит формирование набора ионных и молекулярных форм $Tc(VII)$, что приводит к регистрации обменных спектров при исследовании этих растворов методом ЯМР ^{99}Tc . Данные спектры были проинтерпретированы в [10]

Без сомнения существует связь пиков 36 ppm с рядом более слабых сигналов в низком поле в 100, 105, 266, и 335 ppm и значительно ниже.

Использование ^{17}O для приготовления технециевой кислоты по реакции Tc_2O_7 с O показало, что образуется несколько ионных и молекулярных форм [11].

Проведенное исследование продемонстрировало высокую информативность метода ЯМР при исследовании соединений технеция.

Можно выдвинуть две гипотезы, касающиеся образования $[Tc_{20}O_{68}]^{4-}$ из TcO^{3+} . Первая гипотеза предполагает образование полианионных частиц, схожих с $[Mn(MnO_4)_6]^{2-}$ (т.е. $[TcO(OH)(TcO_4)_4]^{2-}$), с последующей их конденсацией. В таком случае реакция, ведущая к образованию $[Tc_{20}O_{68}]^{4-}$ из $[TcO(OH)(TcO_4)_4]^{2-}$, может быть представлена уравнением 1. Из уравнения 1 можно сделать вывод, что к образованию полианиона $[Tc_{20}O_{68}]^{4-}$ приводит увеличение кислотности.



Другая гипотеза связана с возможной тетрамеризацией звеньев TcO^{3+} в центральное кольцо $[\text{Tc}_4\text{O}_4]^{12+}$ и последующим образованием комплекса санионами TcO_4 . В таком случае механизм образования звена $[\text{Tc}_4\text{O}_4]^{12+}$ будет аналогичен пути формирования тетрамерных частиц $\text{Zr}(+4)$.

Выделение соединения $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в [7] и $[\text{NH}_4]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, или иначе записанного того же соединения $(\text{NH}_4)_4[\{\text{TcO}(\text{OTcO}_3)_4\}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и составление их характеристик открывает широкие перспективы для изучения химии полианионных соединений Тс.

References

1. Boyd G.E., Nelson K.M., Smith B.T. // JACS (1952) Vol 74, Номер 2, p.556.
2. Grigoriev, M.S. И Krutchkov, S.V. // Radiokhim. Acta, 1993, vol. 63, p. 187.
3. Nordman, C.E., // Acta Crystallogr., 1962, vol. 15, p. 18.
4. Крафт-бумага, Т. и Sansen, M., // Angew. Chem. Engl. Ed., 1997, vol. 36, No 16, p. 1753.
5. Spitsyn, V.I., Kuzina, A.F., Petrov, K.I., и Dolgorukova, N.I., Ежегодный отчет Института Физической химии, 1972.
6. Petrov, K.I. И Kalyuzhnaya, V.G., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1968, вольт 178, Номер 5, p. 1098.
7. Poineau F., German K.E., Fedoseev A.M., Grigoriev M.S., Kirakosyan G.A., Dumas T., Den Auer C., Moisy P., Lawler K.V., Forster P.M. A 70-year-old mystery in technetium chemistry explained by the new technetium polyoxometalate $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Chemistry - A European Journal, издательство John Wiley & Sons Ltd. (United Kingdom) 2021. Sep 24; 27(54): P. 13624-13631.
8. Zegke M., Grödl D., Roca Jungfer M., Haseloer A., Kreuter M., Neudörfl J. M., Sittel T., James C. M., Rothe J., Altmaier M., Klein A., Breugst M., Abram U., Strub E. and Wickleder M. S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202113777; International Edition: doi.org/10.1002/anie.202113777; German Edition: doi.org/10.1002/ange.202113777.
9. Fedoseev A.M., Grigoriev M.S., German K.E., Poineau F., Kirakosyan G.A., Czerwinski K., Sattelberger A. // Single cristal structure of Tetra-Hydroxoniumdiaqua Tetratetchnetyl(V)hexadecatechnetyl(VII) Tetrahydrate $[\text{H}_7\text{O}_3]_4[\text{Tc}^{\text{V}} \text{Tc}^{\text{VII}} \text{O}_{68}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ called earlier "Red Solid HTcO4". In : Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 - Moscow – Russia, Eds: K. German, X. Gaona, M. Ozawa, Ya. Obruchnikova, E. Johnstone, A. Maruk, M. Chotkowski, I. Troshkina, A. Safonov. Moscow: Publishing House Granica, 2018. ISBN 978-5-9933-0132-7. Pp. 97 – 99.
10. Poineau F., Burton-Pye B.P., Sattelberger A.P., Czerwinski K.R., German K.E., Fattahi, M. Speciation and reactivity of heptavalent technetium in strong acids // New Journal of Chemistry, MAY 21 2018, V. 42 No. 10, P. 7522-7528.
11. Tarasov V.P., Kirakosyan G.A., German K.E. Tc-99 NMR determination of the oxygen isotope content in O-18-enriched water. // Magnetic resonance in chemistry. 2018., V. 56, No 3, P. 183-189.
12. Герман К.Э., Киракосян Г.А., Волков М.А., Рягин С.Н. Свойства технециевой кислоты и полиоксометаллата технеция в твердом состоянии и в растворах по данным ЯМР и УФ-Видимой спектроскопии // Science of Europe, 2022, 95 (16 июня, в печати).