

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Brauer H. D., Schmidt R. S. — J. Photochem., 1981, v. 27, № 1, p. 17.
2. Brauer H. D., Schmidt R. S. — Photochem. and Photobiol., 1985, v. 41, № 2, p. 1191.
3. Малкин Я. Н., Шепелин Е. В. — ЖОХ, 1987, т. 57, с. 1176.
4. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1 (161), с. 155.
5. Bailey H. C. — ACS Publ. Washington, 1958, v. 1, № 75, p. 138.
6. Euleth E. M. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 6, p. 1637.
7. Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Сб. материалов юбилейных научн. сессий к: 60-летию ЕГУ, Ереван, 1981, с. 170.
8. Аплеталян В. Н., Гайдук В. И., Демин В. Е., Кудряшова В. А., Михеев Ю. А., Шлитерис Э. П. — Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 6, с. 519.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 755—759 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI).

IV*. СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГЛИЦИНБИСМЕТИЛФОСФОНАТОВ ВОЛЬФРАМА (VI).

Н. В. АСАТРЯН, З. Ш. МГОЯН, М. Г. АВETИСЯН и Е. К. КОЛОВА

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Ереванский государственный университет
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 30 IX 1988

Методами ИК спектроскопии, ЭПР, элементного анализа и термогравиметрии исследованы комплексы вольфрама с глицинбисметилфосфоновой (H_5L) кислотой. Комплексы получены в водных растворах при молярных соотношениях $NaOH:WO_3:H_5L = 2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III), $5:1:1$ (IV) и выделены с помощью этанола. Комплекс I—димер с оксогруппой состава $W_2O_5^{2+}$, в соединении II—IV центральный атом входит в виде группы WO_3 . Лиганд в I—IV тридентатен: в координации участвуют атом азота и по одному атому кислорода двух фосфоновых групп, ионизированная карбоксильная группа свободна. Комплексам соответствуют формулы: I — $Na_4[W_2O_5(H_2L)_2] \cdot H_2O$, II — $Na_3[WO_3(H_2L)] \cdot 2H_2O$, III — $Na_1[WO_3(HL)]$, IV — $Na_3[WO_3L] \cdot 0.5H_2O$.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В плане изучения комплексообразования молибдена (VI) и вольфрама (VI) с фосфорсодержащими комплексонами ранее было проведено исследование строения иминодиацетатометилфосфонатов вольфрама (VI) и установлено, что центральный атом W^{VI} в зависимости от pH растворов входит в состав комплексов в виде групп $W_2O_5^{2+}$ или WO_3 и что в координации принимают участие атом азота и атомы кислорода однодентатных фосфоновой и карбоксильной групп лиганда, а вторая карбоксильная группа ионизирована и свободна [1].

* Сообщение III см. в [1].

Настоящее сообщение посвящено ранее не изученным комплексам вольфрама (VI) с производной нитрилотриуксусной кислоты с двумя фосфоновыми группами—глицинбисметилфосфоновой кислотой (H_5L). В качестве основного метода исследования комплексов, как и в [1], использовали ИК спектроскопию, т. к. она позволяет определить (в случае исследуемых комплексов) не только вид, состояние и дентатность функциональных групп лиганда, но и состояние центральных атомов W^{VI} , а именно, составы их оксогрупп.

Экспериментальная часть и результаты

Комплексы получены в результате взаимодействия оксида вольфрама с глицинбисметилфосфоновой кислотой в водных растворах гидроксида натрия при молярных соотношениях реагентов $NaOH:WO_3:H_5L = 2:1:1$ (I), pH 4; $3:1:1$ (II), pH 4,5; $4:1:1$ (III), pH 5,5; $5:1:1$ (IV), pH 6,5. Выделение комплексов проводили по методике, приведенной в работе [1]. Результаты элементного анализа комплексов приведены в таблице. Гидратный состав соединений определяли термогравиметрически. Измерения магнитной восприимчивости комплексов проводили на радиоспектрометре «ЭПР 1301»—все комплексы диамагнитны. ИК спектры получены на спектрографе «SPECORD 75 IR» (суспензия в вазелиновом масле и гексахлорбутандиене) и приведены на рисунке.

ИК спектры синтезированных соединений были исследованы в области валентных колебаний связей вольфрам-кислород ($950-750\text{ см}^{-1}$) [1, 2], валентных асимметричных колебаний карбоксильных групп ($1750-1550\text{ см}^{-1}$) [3], а также валентных и деформационных колебаний фосфоновых групп ($1300-900\text{ см}^{-1}$) [4-6] и связей азот-водород ($3200-2900$ и $1370-1350\text{ см}^{-1}$) [3-7].

Таблица

Результаты элементного анализа комплексов:

Комплекс	W, %		C, %		H, %		N, %	
	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$Na_4[W_2O_5(H_2L)_2] \cdot H_2O$	34,12	34,14	8,69	8,91	1,71	1,67	2,58	2,60
$Na_3[WO_3(H_2L)] \cdot 2H_2O$	30,81	30,82	8,01	8,04	2,05	2,01	2,32	2,35
$Na_4[WO_3(HL)]$	31,58	31,56	8,21	8,23	1,21	1,20	2,41	2,40
$Na_3[WO_3L] \cdot 1/2 H_2O$	29,96	29,97	7,80	7,82	1,11	1,14	2,25	2,28

В спектрах соединений I—IV (рис.) в области валентных колебаний связей вольфрам-кислород имеются интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов $920, 880$ и 765 см^{-1} (комплекс I); 880 и 840 см^{-1} (II); 875 и 840 см^{-1} (III); 880 и 830 см^{-1} (IV). Число и расположение полос характерны в случае комплекса I для димера состава $[W_2O_5]^{2+}$ с двумя концевыми и одним мостиковым атомами кислорода. В комплексах II—IV оксогруппа центрального атома представляет собой монимер состава $цис-WO_3$.

Карбоксильная группа лиганда во всех комплексах ионизирована и не принимает участия в комплексообразовании. На это указывает расположение максимумов поглощения полос валентных асимметричных колебаний COO^- группы в спектрах в диапазоне $1625\text{--}1615\text{ см}^{-1}$.

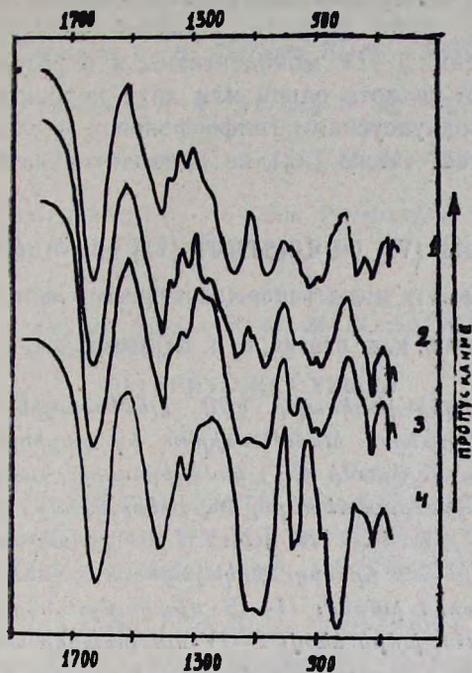


Рис. ИК спектры комплексов $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{L})_2]^{4-}$ (1), $[\text{WO}_3(\text{H}_2\text{L})]^{3-}$ (2), $[\text{WO}_3(\text{HL})]^{4-}$ (3), $[\text{WO}_3\text{L}]^{5-}$ (4).

В спектре комплекса I к валентным и деформационным колебаниям фосфоновых групп относятся полосы с волновыми числами максимумов $1235, 1170, 1060$ и 935 см^{-1} . Спектр комплекса II в указанной области принципиально не отличается от спектра комплекса I—в нем имеются полосы при $1210, 1150, 1060, 960$ и 925 см^{-1} . Согласно работам [4—6], расположение максимумов поглощения в спектрах соединений I и II отвечает колебаниям PO_3H^- -групп. Полосы с волновыми числами $1110, 1070, 1050, 970$ и 960 см^{-1} , которые имеются в ИК спектре комплекса IV, характерны для колебаний полностью депротонированных фосфоновых групп PO_3^{2-} . Спектр комплекса III отличается тем, что в нем имеются полосы, отвечающие колебаниям и PO_3H^- , и PO_3^{2-} -групп ($1215, 1140, 1095, 1055, 965$ и 910 см^{-1}).

Об образовании координационной связи азот-вольфрам в комплексах I—IV свидетельствует отсутствие в спектрах полос, соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей азот-водород.

По результатам ИК спектроскопического и термогравиметрического исследования и элементного анализа комплексов I—IV им отвечают формулы: I — $\text{Na}_4[\text{W}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, II — $\text{Na}_3[\text{WO}_3(\text{H}_2\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, III — $\text{Na}_4[\text{WO}_3(\text{HL})]$, IV — $\text{Na}_3[\text{WO}_3\text{L}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

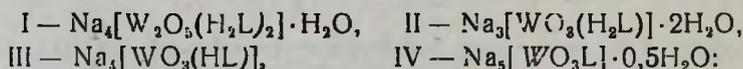
Таким образом, вольфрам (VI) образует с глицинбисметилфосфоновой кислотой комплексы при соотношении металл÷лиганд=1÷1, состав и строение которых, как и в комплексах с карбоксилсодержащими комплексонами, зависят от pH растворов. В комплексах изменяется как состав оксогруппы центрального атома, так и число протонов фосфоновых групп лиганда. Примечательно, что фосфоновые группы в комплексах I—IV монодентатны и в результате замена в нитрилотриуксусной кислоте одной или двух карбоксильных групп на фосфоновые (иминодиуксусная метилфосфоновая и глицинбисметилфосфоновая кислоты, см. также [1]) не приводит к изменению строения комплексов.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՐԸ

IV*. ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԳԼԻՑԻՆԲԻՍՄԵԹԻԼՖՈՍՖՈՆԱՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Ն. Վ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Զ. Շ. ՄՇՈՅԱՆ, Մ. Գ. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ և Ե. Կ. ԿՈԼՈՎԱ

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ, էՊՌ, էլեմենտային անալիզի և թերմոգրավիմետրիկ մեթոդներով ուսումնասիրվել են գլիցինբիսմեթիլֆոսֆոնային (H_5L) թթվի հետ վոլֆրամի (VI) կոմպլեքսները: Կոմպլեքսները ստացված են ջրային լուծույթներում հետևյալ հարաբերությամբ՝ $NaOH:WO_3:H_5L = 2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III), $5:1:1$ (IV) և անջատված են էթանոլի օգնությամբ: Կոմպլեքս I-ը իրենից ներկայացնում է դիմեր հետևյալ բաղադրությամբ $W_2O_5^{2+}$ օքսո խմբով: II—IV միացություններում կենտրոնական ատոմը գտնվում է WO_3 խմբի ձևով: I—IV-ում լիգանդը առաջացնում է երեք կապ, կոորդինացմանը մասնակցում են ազոտի ատոմը և երկու ֆոսֆոնային խմբերի թթվածին մեկական ատոմները, իոնիզացված կարբոքսիլ խումբը ազատ է: Կոմպլեքսները ունեն հետևյալ բաղադրությունը՝



COMPLEXES OF MOLYBDENUM (VI+) AND TUNGSTEN (VI+)

IV. STRUCTURE OF THE SOLID TUNGSTEN (VI+) GLYCINBISMETHYLPHOSPHONATES

N. V. ASSATRIAN, Z. Sh. MHOYAN, M. G. AVETISSIAN and E. K. KOLOVA

The complexes of tungsten (VI+) with glycinbismethylphosphonic acid has been studied by IR spectroscopic, ESR, element analysis and thermogravimetric methods. The complexes were synthesized in aqueous solutions from $NaOH:WO_3:H_5L$ introduced in $2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III), $5:1:1$ (IV) proportions and were extracted by ethanol. Complex I is a dimer with $W_2O_5^{2+}$ oxo-group. The central coordinating unit in II—IV complexes is WO_3 . The ligand in I—IV is coordinated with central atom forming bonds between nitrogen atom and oxygen atoms of the two phosphonic groups, and the ionized carboxylate group is deprotonated and free. The complexes have the following compositions: I — $Na_4[W_2O_5(H_2L)_2] \cdot H_2O$, II — $Na_3[WO_3(H_2L)] \cdot 2H_2O$, III — $Na_4[WO_3(HL)]$, IV — $Na_3[WO_3L] \cdot 0,5H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мгоян Э. Ш., Асатрян Н. В., Бахтамян Т. Л., Айвазян Г. И., Колова Е. К. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 11, с. 687.
2. Griffith W. P., Wickins T. D. — J. Chem. Soc., 1968, А, р. 490.
3. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 279.
4. Никитина Л. В., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1359.
5. Воронежцева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 867.
6. Воронежцева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ЖНХ, 1976, т. 21, № 8, с. 2051.
7. Dupuy B., Garrigon-Lagrange C. — J. Chim. Physicochim. Biol., 1968, v. 65, № 4 р. 632.

Армянский химический журнал, т. 43, № 12, стр. 759—762 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943.72:542.941/942

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЛУОРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. А. ДИЛАНЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

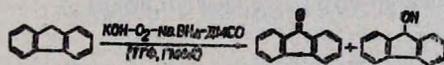
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 22 V 1990

Показана возможность увеличения селективности при получении 9-флуоренола в реакции сопряженного окисления-восстановления флуорена в системе $\text{KOH}-\text{O}_2-\text{NaBH}_4$ -диметилсульфоксид путем добавления 5% протонных растворителей.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Известно, что сопряженное окисление-восстановление флуорена в системе $\text{KOH}-\text{O}_2-\text{NaBH}_4$ -апротонный растворитель приводит к образованию смесей флуоренона и флуоренола в различных соотношениях [1, 2].



При проведении реакции в диметилсульфоксиде (ДМСО) были достигнуты выходы флуоренона и флуоренола 8 и 90 мол.%, соответственно. В условиях препаративного получения алкилароматических спиртов из СН-кислот их очистка от соответствующих кетонов представляет определенные трудности. В связи с этим представлялось необходимым усовершенствование методики сопряженного окисления-восстановления для повышения селективности образования алкилароматических спиртов.

С этой целью было изучено влияние добавок протонных растворителей на окисление флуорена в системе $\text{KOH}-\text{O}_2-\text{NaBH}_4-\text{DMSO}$.