

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) и ВОЛЬФРАМА (VI).

III*. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА (VI)
С ИМИНОДИУКСУСНОЙМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.З. Ш. МГОЯН, Н. В. АСАТЯН, Е. К. КОЛОВА,
Т. Л. БАХТАМЯН и Г. И. АЙВАЗЯНАрмянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРФА Мисакя

Поступило 5 II 1988

Методами ИК спектроскопии, ЭПР и элементного анализа исследованы соединения шестивалентного вольфрама с иминодиуксуснойметилфосфоновой кислотой (H_4L), полученные при соотношениях $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (1), $3:1:1$ (2), $4:1:1$ (3). Установлены состав и строение комплексонатов в твердом виде. Комплекс 1 имеет состав $Na_4[W_2O_5(HL)_2] \cdot 4H_2O$ и представляет собой димер, половины которого соединены мостиковым атомом кислорода, связывающим центральные атомы W^{VI} . Комплексы 2 и 3—мономеры состава $Na_3[WO_3(HL)] \cdot 2H_2O$ и $Na_4[WO_3L] \cdot 3H_2O$. Лиганд в 1—3 проявляет дентатность, равную трем. Фосфоно-вая группа в 1—3 одностентатна, а одна из COO —групп ионизирована и свободна. В комплексах 1 и 2 к ц. ат. координированы одна карбоксильная и протонированная фосфоновая группы и атом азота, в соединении 3 лиганд полностью депротонирован.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Исследованию строения комплексов Mo^{VI} и W^{VI} с комплексонами аминокарбонового ряда посвящено большое число работ, среди которых особую ценность представляют сообщения о данных рентгеноструктурного анализа комплексонатов и результатах сравнения их строения в растворе и твердом виде. С другой стороны, в литературе нет сведений о комплексах Mo^{VI} и W^{VI} с комплексонами, содержащими фосфоновые группы.

Для изучения влияния природы фосфорсодержащих комплексонатов на состав и строение комплексов с Mo^{VI} и W^{VI} были выбраны иминодиуксуснаяметилфосфоновая, глицинбисметилфосфоновая и нитрилотриметилфосфоновая кислоты, являющиеся гомологами нитрилотриуксусной кислоты (H_3Nta), комплексы которой с Mo^{VI} и W^{VI} достаточно хорошо изучены. Установлено, в частности, что в водных растворах Mo^{VI} и W^{VI} образуют с нитрилотриуксусной кислотой в зависимости от pH комплексы состава $[MO_2OHNTa]^{2-}$ и $[MO_3Nta]^{3-}$ ($M = Mo^{VI}$ и W^{VI}) [1, 2]. Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, $(HPr)_2[Mo_2O_5(HNta)_2]$ и $K_3[MoO_3Nta] \cdot H_2O$ [3—5]. Первые два комплекса представляют собой димеры, в которых центральные атомы соединены мостиковым атомом кислорода, а третий—мономер, оксогруппа которого состоит

* Сообщение II см. в [14].

из трех двоевязанных с центральным атомом концевых атомов кислорода. Все три комплекса—октаэдрические, и Nta^{3-} , являясь потенциально тетрадентатным лигандом, занимает три места в координационной сфере центральных атомов. В координации принимают участие атом азота и две карбоксильные группы. Третья карбоксильная группа свободна и в первых двух комплексах протонирована, а в третьем—нонизована.

В работе [6] приведены данные о синтезе комплекса $NH_4[MoO_2Uda] \cdot H_2O$ (H_2Uda —урамил-N,N-диуксусная кислота) и результатах его исследования методом рентгеноструктурного анализа. Интерес представляет то, что, хотя этот комплекс и комплекс $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$ были получены при одинаковых значениях pH, оксогруппы центральных атомов имеют различный состав— MoO_2^{2+} и $Mo_2O_5^{2+}$. Состав оксогруппы, следовательно, зависит не только от pH растворов, но и от конфигурационных и (или) комплексообразующих свойств лигандов.

Исходя из вышесказанного представляло интерес определить, как замена карбоксильных групп в нитрилтриуксусной кислоте на фосфоновые повлияет на состав и строение комплексов с вольфрамом. Данное сообщение посвящено комплексам W^{VI} с иминодиуксуснойметилфосфоновой кислотой, содержащей одну фосфоновую и две карбоксильные группы.

Экспериментальная часть

Комплексы W^{VI} с H_4L (L^{4-} —анион иминодиуксуснойметилфосфоновой кислоты) получали взаимодействием оксида вольфрама (VI) с комплексоном в водных растворах гидроксида натрия при молярных соотношениях реагентов $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (1), $3:1:1$ (2) и $4:1:1$ (3). Растворы (50 мл, $1 \cdot 10^{-3} M$) упаривали на водяной бане до объема 10 мл и добавляли 5—10 мл метанола. Осадки сушили при 50° в течение 5 ч и выдерживали на воздухе до постоянной массы. Комплексы 1—3 представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в воде и не растворимые в этаноле, метаноле, ацетоне и диэтиловом эфире.

Результаты элементного анализа комплексов приведены в таблице.

Таблица

Результаты элементного анализа комплексов

Комплекс	W, %		С, %		Н, %		N, %		P, %	
	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$Na_4[W_2O_5(HL)_2] \cdot 4H_2O$	34,8	34,7	11,1	11,3	2,2	2,1	2,6	2,6	6,0	5,9
$Na_3[WO_3(HL)] \cdot 2H_2O$	32,9	32,8	10,8	10,7	2,0	2,0	2,7	2,5	5,5	5,5
$Na_4[WO_3L] \cdot 3H_2O$	30,8	30,6	9,9	10,0	2,1	2,0	2,4	2,3	5,2	5,2

ИК спектры комплексов получены на спектрографе «UR-20» (таблетки с KBr). Спектры приведены на рисунке.

Измерения магнитной восприимчивости соединений проводили на радиоспектрометре «ЭПР-1301»—все комплексы диамагнитны.

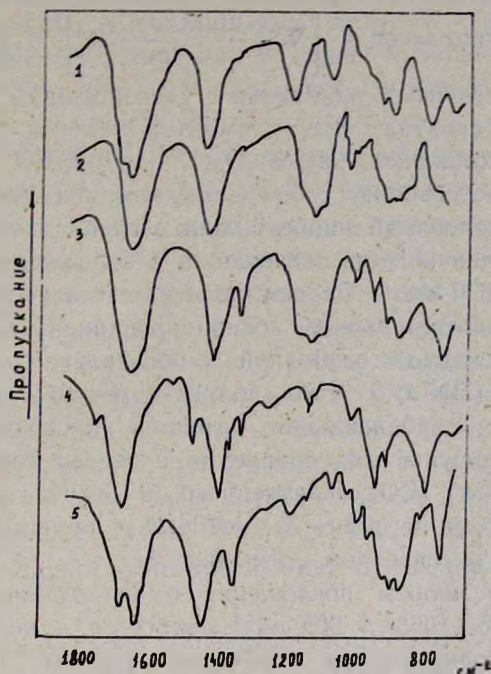


Рис. ИК спектры продуктов синтезов 1—3 и комплексов $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNt}_a)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{Na}_3[\text{WO}_2\text{Nta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).

Обсуждение результатов

Для определения состава и строения комплексов 1—3 необходимо было установить в каждом случае состав оксогруппы центрального атома W^{VI} ; число, вид и дентатность функциональных групп лиганда, принимающих участие в комплексообразовании; состояние некоординированных групп и дентатность комплексона в целом. При этом в качестве метода определения состава оксогруппы использовали тест, предложенный в [7]. Критерием образования координационной связи карбоксильный кислород—вольфрам является положение полос валентных колебаний карбоксильных групп [8, 9]. О координации и состоянии фосфоновой группы судили по числу и расположению полос валентных колебаний связей фосфор—кислород [10]. Об образовании связи азот—вольфрам или ее отсутствии свидетельствует отсутствие или соответственно наличие полос валентных и деформационных колебаний связей N—N [8, 9, 11].

В ИК спектре комплекса 1 в области валентных колебаний двойных связей $\text{W}=\text{O}$ ($1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$) [7] имеются две интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 918 и 886 см^{-1} . Их расположение не характерно ни для колебаний группы WO_2^{2+} , ни

для колебаний группы WO_3 и является «промежуточным» по отношению к ним. Имеется также полоса большой интенсивности с волновым числом 780 см^{-1} , наличие которой указывает на существование мостикового атома кислорода, соединяющего два центральных атома вольфрама (VI) [12]. Перечисленные три полосы однозначно определяют оксогруппу вида $\left[\text{W} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{W} \right]^{2+}$. Такой вывод под-

тверждается практически одинаковым расположением полос в области $950\text{—}750\text{ см}^{-1}$ в спектрах исследуемого комплекса и исследованного методом РСтА комплекса $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в котором оксогруппа также представляет собой димер состава Mo_2O_5 (рис.).

В области колебаний карбоксильных групп в спектре комплекса 1 наблюдаются две полосы поглощения с волновыми числами максимумов 1654 и 1630 см^{-1} . Первая полоса, согласно [8, 9], относится к колебаниям ионизированной координированной, а вторая—к колебаниям ионизированной свободной карбоксильной группы. В комплексе $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученном при таком же значении pH, свободная карбоксильная группа протонирована (полоса 1740 см^{-1}). На рисунке для сравнения приведен также спектр комплекса $\text{Na}_3[\text{WO}_3\text{Nta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (полученного, в отличие от вышеупомянутых, при $\text{pH} \sim 6$, а не $\text{pH} \sim 3$), который в области $1700\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ почти совпадает со спектром комплекса 1.

Интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 1178 , 1078 , 1063 и 905 см^{-1} относятся к колебаниям координированной протонированной фосфоновой группы PO_3H^- .

На образование связи азот—вольфрам указывает отсутствие полос в диапазонах $3200\text{—}2900$ и $1370\text{—}1350\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связи N—H .

Таким образом, комплекс 1 представляет собой димер, оксогруппа центральных атомов которого аналогична оксогруппе в комплексе $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{HNta})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а лиганд—иминодиацетатометилфосфонат-ион проявляет дентатность, равную трем. К центральному атому W^{VI} координированы фосфоновая группа, карбоксильная группа и атом азота. Протонирована не свободная карбоксильная группа, а координированная фосфоновая, что обусловлено большей электроотрицательностью атомов кислорода фосфоновой группы по сравнению с атомами кислорода карбоксильных групп.

В ИК спектре комплекса 3, полученного при $\text{pH} \sim 6$, в области $1000\text{—}800\text{ см}^{-1}$ имеются две интенсивные полосы поглощения с волновыми числами максимумов 880 и 850 см^{-1} . Такое расположение полос валентных колебаний связей W—O характерно для группы WO_3 . Как видно из рисунка, в диапазоне $800\text{—}750\text{ см}^{-1}$ нет интенсивных полос, из чего можно сделать вывод об отсутствии в соединении связи типа W—O—W и о мономерности комплекса 3.

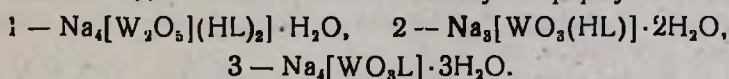
В области колебаний карбоксильных групп в спектре комплекса 3 имеются две полосы с близкими значениями волновых чисел максимумов поглощения— 1605 и 1615 см^{-1} . Полосы с такими волновыми числами обычно относят либо к колебаниям некоординированных ио-

низированных, либо бидентатных карбоксильных групп. Однако на примере бериллия показано, что при замене в его нитрилотриацетате одной карбоксильной группы на фосфоновую связи с другими карбоксильными группами заметно ослабляются [13]. К вопросу о координации карбоксильных групп мы вернемся после выявления остальных координированных к центральному атому W^V донорных атомов.

Наличие в спектре комплекса 3 полос поглощения с волновыми числами 1093, 1058 и 985 $см^{-1}$ указывает на координацию ионизированной фосфоновой группы PO_3^{2-} , а отсутствие полос валентных и деформационных колебаний $N-H$ на образование связи между атомом азота и центральным атомом W^{VI} . Таким образом, в координационную сферу центрального атома входят три двоевязанных концевых атома кислорода, атом кислорода фосфоновой группы и атом азота. Координационное число шесть достигается при образовании связи между атомом кислорода COO^- -группы и ц. ат. W^{VI} . При этом ковалентность этой связи, как и в случае с бериллием, по сравнению с его нитрилотриацетатом уменьшается. Об этом свидетельствует уменьшение разности волновых чисел асимметричных и симметричных колебаний карбоксильных групп в комплексе 3 по сравнению с комплексом 1 [9]. Ослабление связи карбоксильный кислород—вольфрам обусловлено, вероятнее всего, образованием более прочной связи $PO_3^{2-}-W^{VI}$ в комплексе 3 по сравнению со связью PO_3H-W^{VI} в комплексе 1.

Как видно из рисунка, в спектре соединения 2 в области колебаний связей $W-O$ имеются, как и в спектре комплекса 3, две интенсивные полосы с волновыми числами 890 и 845 $см^{-1}$, а в области колебаний фосфоновых групп нет принципиальных отличий от спектра комплекса 1.

По результатам элементного анализа и ИК спектроскопического исследования соединениям 1—3 соответствуют формулы:



ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

III. ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԻՄԻՆՈԴԻՖՈՏԱՆԱՏՄԵԹԻԼՈՍՅԱՆԱՏԻՆ ԹԲՎԻ ՀԵՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

Ձ. Շ. ՄՀՈՅԱՆ, Ե. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Ե. Կ. ԿՈԼՈՎԱ, Թ. Լ. ԲԱԽՏԱՄՅԱՆ և Գ. Ի. ԱՅՎԱԶՅԱՆ:

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են իմինոդիֆաջախառմեթիլֆոսֆոնային թթվի (H_4L) հետ վեցվալենտ վոլֆրամի միացությունները սինթեզված հետևյալ հարաբերությամբ՝ $NaOH:WO_3:H_4L = 2:1:1$ (I), $3:1:1$ (II), $4:1:1$ (III), Հաստատված են կոմպլեքսոնատների կառուցվածքը և բաղադրությունը: Կոմպլեքս I ունի հետևյալ բաղադրությունը՝ $Na_4[W_2O_5(HL)_2]$ և իրենից ներկայացնում է դիմեր, որի կեսերը միացած են միմյանց հետ թթվածնի կամրջային ատոմով, որը կապում

է կենտրոնական ատոմները: Այս կոմպլեքսում լիգանդը կոորդինացվում է երեք դոնորային ատոմներով՝ յուրաքանչյուր կենտրոնական ատոմին կոորդինացվում են մեկ կարբոքսիլային և պրոտոնացված ֆոսֆոնային խմբեր և ազոտի ատոմը: Կոմպլեքս III իրենից ներկայացնում է մոնոմեր հետևյալ բաղադրությամբ՝ $\text{Na}_4[\text{WO}_3\text{L}]$: Այս կոմպլեքսում ևս կոմպլեքսոնը կոորդինացվում է երեք դոնորային ատոմներով: Կոորդինացմանը մասնակցում են իոնիզացված կարբոքսիլային և ֆոսֆոնային խմբերը և ազոտի ատոմը: Երկրորդ սինթեզի արդյունքը իրենից ներկայացնում է I և II կոմպլեքսների խառնուրդը:

COMPLEXES OF MOLYBDENUM (6+) AND TUNGSTEN (6+)

III. STRUCTURE OF TUNGSTEN (6+) COMPLEXES WITH IMINODIACETICMETHYLPHOSPHONIC ACID

Z. Sh. MHOYAN, N. V. ASSATRIAN, E. K. KOLOVA,
T. L. BAKHTAMIAN and G. I. AYVAZIAN

Tungsten (6+) complexes with iminodiaceticmethylphosphonic acid, synthesised from NaOH :metal:ligand introduced in 2:1:1 (I), 3:1:1 (II), 4:1:1 (III) proportions, have been studied by IR spectroscopic method.

Complex I is a dimer, halves of which are linked by oxygen atom which forms $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ bonds and have $\text{Na}_4/\text{W}_2\text{O}_5(\text{HL})_2$ composition. The tridentate ligand is coordinated with W^{VI} central atom by COO^- and PO_3H^- groups and nitrogen atom as well. Complex III is a monomer and have $\text{Na}_4/\text{WO}_3\text{L}$ composition. Its ligand is also tridentate and is coordinated by COO^- and PO_3^- groups and nitrogen atom. The product II have $\text{Na}_3[\text{WO}_3(\text{HL})]$ composition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kula R. I., Rabenstein D. L. — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 13, p. 1934.
2. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.
3. Knobler C. B., Robinson W. T., Wilkins C. J. — Acta Cryst., 1983, C 39, p. 443.
4. Matsumoto K., Marutani Y., Ooi Sh. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, v. 57, № 9, p. 267.
5. Butcher R. Y., Penfold B. R. — J. Cryst. Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 13.
6. Butcher R. Y., Penfold B. R. — J. Cryst. Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 1.
7. Griffith W. P., Wilkins T. D. — J. Chem. Soc., 1968, A, p. 400.
8. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам сложных молекул, М., Мир, 1971, с. 184.
9. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., Мир, 1966, с. 279.
10. Никитина Л. В., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 6, с. 1359.
11. Dupuy B., Garrigon-Lagrange C. — J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 1968, v. 65, № 4, p. 632.
12. Cotton F. A., Wing R. M. — Inorg. Chem., 1965, v. 4, № 6, p. 867.
13. Ворожежева Н. И., Григорьев А. И., Дятлова Н. М. — ДАН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 867.
14. Мгоян З. Ш., Добрикова Е. О., Асатрян Н. В. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 10, с. 640.