

Л. В. НИКИТИНА, А. И. ГРИГОРЬЕВ, Н. М. ДЯТЛОВА

НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНАТЫ БЕРИЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 28 V 1974)

В результате исследования механизма комплексообразования аминокислот с бериллием было высказано предположение, что во взаимодействии участвуют только фосфоновые группировки; бета-азот в комплексообразовании участия не принимает⁽¹⁾. С целью прямого доказательства этих представлений в настоящей работе предпринято выделение в твердом виде бериллиевых комплексов простейшего фосфорорганического комплекса нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ, H_6L) $NO_3 \cdot RN_2C - \overset{+}{N} - (CH_2PO_3H_2)_2$ и исследование их ме-

Н

тодом и.к. спектроскопии. Определенный интерес представляет также получение и совместное исследование комплексов ближайшего аналога бериллия — алюминия. И.к. спектры твердых нитрилотриметилфосфонатов щелочноземельных металлов (щ.з.м.) и магния были уже изучены нами ранее⁽²⁾.

Бериллий с нитрилотриметилфосфоновой кислотой образует прочные водонерастворимые полиядерные комплексы двух различных составов. При значении $0 < a < 2$ образуется комплекс $Be_3(NH)_2$. Повышение величины рН раствора влечет за собой изменение состава образующегося соединения и при значениях $5 < a < 6$ имеет место образование комплекса Be_3I . В отличие от бериллия, алюминий образует с НТФ наряду с малорастворимыми соединениями типа $Al_3H_3L_2$ ($0 < a < 3$) и Al_2L ($5 < a < 6$) соединения, хорошо растворимые в воде, состава $AlNH_2^{2-}$ и AlL^{3-} ($5 < a < 6$).

Малорастворимые комплексы бериллия и алюминия с нитрилотриметилфосфоновой кислотой выделялись в виде осадков из растворов, содержащих 0,1 мол/л хлоридов бериллия или алюминия, взаимодействием стехиометрических количеств растворов солей, кислоты и щелочи (КОН). Осадки на фильтре промывали водой до отрицательной реакции на ион хлора. Выделенные твердые вещества высушивали до постоянного веса над P_2O_5 и анализировали на содержание металла, С, Н, N и Р. Гидратный состав полученных соединений приведен в табл. 1.

Для получения водорастворимого комплекса алюминия K_2AlNH раствор^{**} исходных компонентов ($AlCl_3 + H_6L + 5KOH$) упаривали до сиропообразного состояния. Комплекс выделялся добавлением к сиропобразной массе 96% этилового спирта. Полученный осадок отмывали на фильтре от хлористого калия водно-спиртовой смесью (1:1). Выделенный продукт выдерживали до постоянного веса над P_2O_5 и анализировали на содержание К, Al, С, Н, N и Р. Гидратный состав полученного соединения приведен в табл. 1.

И.к. спектры поглощения записывали на двухлучевом спектрометре ИКС-14. Твердые вещества снимались в виде суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Растворы соединений алюминия концентрации 0,5 мол/л (D_2O) снимались в кюветах из CaF_2 толщиной 0,0375 мм в области 2700—3100 cm^{-1} и на оптическом контакте между пластинами из $AgCl$ в области 800—1300 cm^{-1} (концентрация в последнем случае была 0,3 мол/л H_2O).

* a — число эквивалентов щелочи, приходящееся на один моль кислоты.

** Растворение происходило в течение длительного времени.

В качестве критерия образования и прочности координационной связи с азотом использовались частоты валентных колебаний связей С—Н (³, ⁴). Значения этих частот, полученные для соединений, выделенных из D₂O (или растворенных в ней), приведены в табл. 1. Там же приведены значения частот валентных колебаний связей Р—О, которые использовались как критерий образования химических связей фосфоновыми группами (⁵); с целью сопоставления приведены также данные, полученные ранее для нитрилотриометилфосфонатов калия и кальция.

Анализ спектров гидратов твердых комплексов алюминия протонированных Al₂D₃L₂·9D₂O, K₂AlDL·4D₂O и нормального Al₂L·6D₂O, а также

Таблица 1

Основные частоты валентных колебаний в и.-к. спектрах поглощения нитрилотриметилфосфонатов

Соединение	ν(PO ₃), см ⁻¹				ν(CH) + 2δ(CH), см ⁻¹				
K ₂ L DL ²⁻ -(HL ⁺ -) раствор			1083с. 1110с.	969ср. 972ср.		2939ср. 2998с.	2845сл. 2946ср.	2790с.	
K ₂ D ₄ L Ca ₃ L·3D ₂ O Ca ₃ L Ca ₃ (DL) ₂ ·5D ₂ O	1187с.		1080с. 1101с. 1099с. 1197с.	955ср. 972ср. 974ср. 979ср.	913с.	2998с. 2950ср. 2945пл. 3007с.	2957сл. 2918ср. 2916с. 2959с.	2937ср. 2848с. 2812пл. 2848сл.	2815ср. 2812пл. 2848сл.
Ca ₃ (DL) ₂ Be ₃ (OD)DL·5D ₂ O Be ₃ (OD)DL Be ₃ (DL) ₂ ·10D ₂ O Be ₃ (DL) ₂ Al ₂ (OD)DL·5D ₂ O Al ₂ L Al ₃ D ₃ L ₂ ·9D ₂ O	1193ср.	1148с. 1146с. 1146с. 1142с. 1142с.	1089с. 1052пл. 1038пл. 1064пл. 1044пл. 1037пл.	979ср. 1052пл. 1038пл. 1064пл. 1044пл. 1037пл.		2952сл. 3008с. 3015с. 3001с. 3013с. 3018с.	2916с. 2952ср. 2916с. 2946ср. 2949ср. 2959ср.	2916ср. 2914сл. 2952ср. 2866сл. 2837сл. 2920сл.	2810сл. 2842сл. 2810сл. 2851пл.
Al ₂ L Al ₃ D ₃ L ₂ ·9D ₂ O	1180пл. 1180пл.	1143с. 1144с.	1076пл. 1077пл.	1040пл. 1035пл.	1016пл. 954пл.	2958пл. 3018с.	2920ср. 2960ср.	2851ср. 2920пл.	2851сл.
Al ₃ D ₃ L ₂ ·9D ₂ O K ₂ AlDL·4D ₂ O K ₂ AlDL AlL ³⁻ раствор	1202с. 1193пл. 1178сл.	1181пл. 1142с. 1172с. 1142с.	1143с. 1071пл. 1067с.	954ср. 1040пл. 1038с. 1055ср.		2957ср. 3008с. 2957пл. 3003с.	2922с. 2950ср. 2920ср. 2958с.	2851ср. 2920ср. 2851ср. 2920ср.	2853сл.
AlDL ²⁻ -(AHL) ²⁻ раствор	1186пл.	1144с.	1084пл.	1050пл.		994сл. 969пл. 1027пл. 997пл. 923пл.	3015с. 2958с.	2920ср.	

растворов комплексов AlDL²⁻ и AlL³⁻ в области 3000–2700 см⁻¹ позволяет сделать вывод, что в случае всех этих соединений азот образует связь с протоном. Следовательно, в гидрате нормального нитрилотриметилфосфоната алюминия (очевидно, и в растворе комплекса AlL³⁻) имеются гидроксогруппы, связанные с металлом, и состав его более правильно изображать как Al₂(OH)HL·5H₂O.

Фосфоновые группы в этих соединениях, образующие связь с алюминием, по-видимому, сохраняют свою симметрию. Об этом свидетельствует наличие одной интенсивной полосы около 1140 см⁻¹. Если учесть, что алюминий не проявляет в своих соединениях координационных чисел более 6, то в случае K₂AlDL·4D₂O сохранение симметрии PO₃-групп оказывается возможным только за счет образования достаточно прочных водородных связей с молекулами воды. При дегидратации фосфоновые группы становятся ненасыщенными. В результате в протонированных комплексах K₂AlDL и Al₃D₃L₂ ион водорода оказывается связанным не с азотом, а с кислородом фосфоновой группы. Об этом свидетельствует как исчезновение полосы около 3000 см⁻¹, так и значительное дополнительное расщепление полосы ν_d PO₃. В этом отношении безводные протонированные нитрилотриметилфосфонаты алюминия построены так же, как и протонированный безводный нитрилотриметилфосфонат кальция (см. табл. 1).

Положение иона водорода в протонированных безводных нитрилотриметилфосфонатах кажется весьма необычным, если сравнивать их с протонированными карбоксилсодержащими комплексонатами. В частности, в протонированных нитрилотриацетатах протон всегда связан с азотом,

а не с карбоксильной группой (⁶). Это объясняется, по-видимому, тем, что на атомах кислорода карбонильной группы сосредоточен значительно меньший эффективный отрицательный заряд, чем на атомах кислорода фосфоновой группы, в результате меньшего π -связывания в последней (⁷).

Нормальный нитрилотриметилфосфонат алюминия полностью депротонируется при термической дегидратации, отдавая, очевидно, протон вместе с гидроксогруппой в виде молекулы воды. Замечательно, что в спектрах всех безводных комплексов алюминия частоты валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ имеют такие же значения, как у щ.з.м. (см. табл. 1, а также (²)). Это свидетельствует о том, что алюминий образует только слабую связь с азотом, расходуя большую часть своих валентных возможностей на образование связей с сильно нуклеофильными кислородами фосфоновых групп (⁷). В этом особенно ярко проявляется отличие нитрилотриметилфосфонатного лиганда от изученного ранее нитрилотриацетатного лиганда (⁶, ⁸). В случае нитрилотриацетата алюминия наряду с прочными связями металл — кислород образуются весьма прочные связи металл — азот, во всяком случае, значительно более прочные, чем у нитрилотриацетатов щ.з.м. (⁶).

Как и в случае соединений алюминия, в гидратах нитрилотриметилфосфонатов бериллия азот образует связь с протоном. Следовательно, состав гидрата нормального нитрилотриметилфосфоната бериллия лучше всего представить в виде $\text{Be}_3(\text{OH})\text{NL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это соединение не обезвоживается полностью при высушивании в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. даже при температуре 220°C . При этом теряются только пять молекул воды. Получившийся в результате обезвоживания продукт, судя по результатам анализа спектров в области $3600\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$, имеет состав $\text{Be}_3(\text{OH})\text{NL}$. В и.к. спектрах поглощения этого соединения отчетливо проявляется полоса $\nu(\text{NH})$ [$\nu(\text{ND})$], равная 3103 см^{-1} (2318 см^{-1}) и полоса $\nu(\text{OH})$ со значением 3568 см^{-1} .

Можно предположить, что 12 свободных координационных мест у трех атомов бериллия в этом соединении насыщаются за счет неподеленных пар девяти атомов кислорода фосфоновых групп и трех неподеленных пар мостиковой гидроксогруппы. Это обуславливает высокую симметрию фосфоновых групп в соединении $\text{Be}_3(\text{OH})\text{NL}$, что подтверждается характером полосы выродившихся валентных колебаний связей P—O . Устойчивость $\text{Be}_3(\text{OH})\text{NL}$ объясняется, вероятно, тем, что в случае отрыва молекулы воды на три координационных места, занимаемых гидроксогруппой, оказывается только одна неподеленная пара азота, т. е. бериллий в этом случае координационно ненасыщен. Образование же двух координационных связей некоторыми из атомов кислорода PO_3 -группы в молекуле Be_3L , по-видимому, стерически затруднено.

В случаях аналогично построенных гидратов $\text{Be}_3\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{L} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}_3(\text{NL}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_3\text{N}_3\text{L}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, очевидно, образуются пространственные полимерные структуры с весьма прочными связями M—O . Этим, вероятно, и объясняется их нерастворимость в воде.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ
Москва

Поступило
30 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Дятлова, В. В. Мединцев и др., ЖОХ, т. 38, 1076 (1968). ² А. И. Григорьев, Л. В. Никитина, И. М. Дятлова, ЖНХ, т. 19, № 7, 1970 (1974). ³ А. И. Григорьев, В сб.: Колебательные спектры в неорганической химии, «Наука», 1971, стр. 116. ⁴ А. I. Grigoryev, La nature et les propriétés des liaisons de coordination. Coll. Intern. du C.N.R.S., № 191, Paris, 1969. ⁵ C. Garrigou-Lagrange, C. Desrude, J. Chem. Phys., v. 67, 1646 (1970). ⁶ А. И. Григорьев, Н. Д. Митрофанова, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 10, 1409 (1965). ⁷ М. И. Кабачник, И. М. Дятлова и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 13, 518 (1968). ⁸ А. И. Григорьев, Л. В. Никитина, Н. И. Воронжева, ЖНХ, т. 18, 1755 (1973).