

УДК 541.49+661.718.1+546.45+546.623

ХИМИЯ

Н. И. ВОРОНЕЖЕВА, А. И. ГРИГОРЬЕВ, Н. М. ДЯТЛОВА
ИМИНОДИАЦЕТАТОМЕТИЛФОСФОНАТЫ БЕРИЛЛИЯ
И АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 26 XI 1975)

Как известно, карбоксилсодержащие комплексоны образуют с бериллием, в отличие от алюминия и многих других металлов, более или менее прочные комплексы только в узком интервале значений рН, причем в водном растворе они легко подвергаются гидролизу. Методом и.-к. спектроскопии было показано, что ковалентность связей $N \rightarrow M$ и $O \rightarrow M$ в безводных нитрилотриацетатах бериллия и алюминия соответственно близка и поэтому различие в поведении этих соединений в водных растворах объяснялось дополнительной напряженностью пятичленных хелатных циклов, которая в случае соединений бериллия достигает 20° (¹, ²).

В случае комплексонов с фосфонатными группировками (см. например, (³)) причина особого строения и свойств соединений бериллия, в которых связь $N \rightarrow Be$ не образуется вовсе или образуется только с большим трудом, оставалась неясной. В связи с изучением этого вопроса представлялось интересным получить и исследовать ближайшие аналоги нитрилотриацетатов — иминодиацетатометилфосфонаты бериллия и алюминия.

Растворимые соединения состава 1 : 1 получались высаливанием их спиртом из растворов, содержащих стехиометрические соотношения компонентов. Осадок плохо растворимого комплекса $Be_2L \cdot 8H_2O$ выпадал из водного раствора с концентрацией лиганда 0,3 мол/л при соотношении $M : L = 2 : 1$. Выделенные осадки были отмыты водно-спиртовой смесью от KCl и высушены над P_2O_5 до постоянной массы.

Полученные продукты анализировались на содержание металла-комплексобразователя, N, C, H и K. Состав выделенных соединений удовлетворительно соответствовал формулам, приведенным в табл. 1. Дейтерированные образцы получались перекристаллизацией исходных веществ из D_2O . Безводные соединения были получены при нагревании веществ в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. до температуры: $K_4L - 180^\circ$, $K_3DL - 160^\circ$, $K_2D_2L - 160^\circ$, $K_2BeL - 190^\circ$, $KBeDL - 190^\circ$, $Be_2L - 370^\circ$, $KAlL - 200^\circ$.

И.-к. спектры поглощения твердых веществ снимались в виде суспензий в вазелиновом масле или гексахлорбутадиене на двулучевом призмном спектрометре ИКС-14. Для съемки растворов использовались кюветы из флюорита и пластины из хлористого серебра. П.м.р. спектры растворов в D_2O снимались на приборе Т-60 фирмы «Вариан» с внешним стандартом бензолом. Концентрации исследованных растворов находились в пределах 0,80—0,06 мол/л.

Основные частоты в и.-к. спектрах поглощения исследованных соединений приведены в табл. 1.

На основании кривых рН-метрического титрования, снятых на приборе рН-340 при $t = 25^\circ$ и $\mu = 0,1$ (KCl) и концентрации лиганда $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, были определены значения констант устойчивости комплексов в водном растворе: $K_{BeL} = 9,14 \pm 0,06$; $K_{BeHL} = 4,6 \pm 0,1$; $K_{AlL} = 14,7 \pm 0,3$; $K_{AlHL} = 7,4 \pm 0,1$.

Как следует из полученных данных, константы устойчивости средних иминодиацетатометилфосфонатов на 3—4 порядка превосходят соответ-

Таблица 1

Значения основных частот в и.-к. спектрах поглощения иминодиацетатометилфосфонатов бериллия и алюминия (см^{-1})

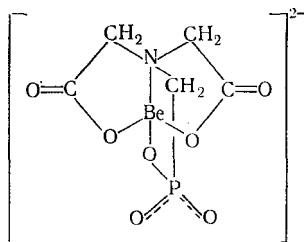
Соединение	$\nu(\text{ND})$	$\nu(\text{CH}) + 2\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\nu(\text{PO}_3)$
K_4L		2920 и., 2803 и.	1584 и.	1403 и.	1073 и., 966 ср.
K_3DL		2925 и., 2853 ср., 2803 и.	1582 и.	1397 и.	1183 и., 1132 ср., 1111 ср., 1073 и., 979 ср., 900 ср.
$\text{K}_2\text{D}_2\text{L}$	2264 ср.	3006 и., 2961 ср.	1618 и.	1403 и.	1213 и., 1073 и., 900 ср.
$\text{K}_2\text{BeL} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	2372 ср.	3010 и., 2960 и., 2851 сл.	1623 и.	1400 и.	1141 и., 1068 и., 1035 ср., 1011 ср., 964 сл.
K_2BeL		2931 и., 2853 ср.	1615 и.	1401 и.	1146 ср., 1073 и., 949 сл.
$\text{K}_2\text{BeL p-p}$		3010 и., 2962 и.	1625 и.	1397 и.	1108 и., 1017 ср., 963 сл.
$\text{KBeDL} \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	2354 ср.	3016 и., 2968 ср.	1623 и.	1402 и.	1142 и., 1066 ср., 963 сл.
KBeDL	2344 ср.	3010 и., 2961 ср.	1655 и.	1405 и.	1156 и., 1073 ил., 1045 ср., 950 сл.
KBeDL p-p		3014 и., 2968 ср.	1619 и.	1396 и.	1182 и., 1168 и., 1082 ср., 1055 ср.
$\text{Be}_2\text{L} \cdot 8\text{D}_2\text{O}$		3009 и., 2958 ср., 2912 сл., 2845 сл.	1650 и.	1417 и.	1153 и., 1081 ср., 956 сл.
Be_2L		2980 и., 2934 и., 2861 сл.	1627 и.	1413 и.	1126 и., 960 сл.
$\text{KAIL} \cdot 3\text{D}_2\text{O}$		2979 и., 2942 и.	1670 и., 1651 и.	1403 и.	1169 и., 1116 ср., 1090 ср., 1041 сл., 984 сл., 941 ср.,
KAIL		2978 и., 2936 и.	1662 и.	1404 и.	1168 и., 1155 и., 1123 ср., 1089 ср., 1042 сл., 937 ср.
KAIL p-p		2978 и., 2941 и.	1633 и.	1404 и.	1138 и., 1111 и., 1044 сл., 1011 сл., 944 сл.
AIDL p-p		2978 и., 2949 ср.	1633 и.	1404 и.	1188 и., 1160 ср., 1104 ср., 939 сл., 924 ср.

Интенсивности полос обозначены: и.—интенсивная, ср.—средняя, сл.—слабая.

вующие константы для нитрилотриацетатов ($K_{\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_3}=6,47$ ⁽⁴⁾, $K_{\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_3}=9,5$ ⁽⁵⁾). Тем не менее, как показало исследование п.м.р. и и.-к. спектров, в растворе комплекса $\text{K}_2[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$ равновесие $[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Be}(\text{OH})\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{PO}_3)]^{2-}$ значительно сильнее сдвинуто вправо, чем в случае нитрилотриацетата бериллия при тех же концентрациях ⁽¹⁾. В растворе комплекса $\text{K}[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$ гидролиз отсутствует, о чем свидетельствуют значения частот $\nu(\text{CH})$ (см. табл. 1), указывающие на наличие связи $\text{N} \rightarrow \text{Al}$. Как видно из спектров, эта связь существует, очевидно, даже в растворе кислого комплекса $\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})$, что находит отражение в сравнительно высоком значении его константы устойчивости ($K_{\text{уст}}=7,4$).

Как и кристаллогидрат среднего нитрилотриацетата бериллия, кристаллогидрат среднего иминодиацетатометилфосфоната бериллия представляет собой гидроксокомплекс $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это следует из значений $\nu(\text{CH})$, свидетельствующих, что протон находится на азоте. В кристаллогидрате же среднего иминодиацетатометилфосфоната алюминия аналогично кристаллогидрату среднего нитрилотриацетата алюминия осуществляется связь $\text{N} \rightarrow \text{Al}$.

Можно предположить, что безводные комплексы $\text{K}_2[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{PO}_3)]$ и $\text{K}[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$ построены аналогично соответствующим безводным нитрилотриацетатам бериллия и алюминия. Расщепление полосы $\nu\text{E}(\text{PO}_3)$ (см. табл. 1) показывает, что симметрия этой группы в рассматриваемых комплексах бериллия и алюминия понижена. Строение $\text{K}_2[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$ можно, вероятно, представить следующим образом:



Строение $\text{K}[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$, по-видимому, аналогично.

Если использовать частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ в качестве критерия прочности (ковалентности) координационной связи $\text{N} \rightarrow \text{M}$ ^(6, 7), а частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ монодентатных карбоксильных групп в качестве критерия прочности координационной связи $\text{M} \leftarrow \text{O}_{\text{карб}}$, то можно сделать вывод, что при замене в нитрилотриацетате бериллия одной карбоксильной группы на фосфоновую связь $\text{N} \rightarrow \text{Be}$ и связи $\text{O} \rightarrow \text{Be}$ с другими карбоксильными группами заметно ослабляются. Замечательно, что это почти не имеет места в случае соответствующих соединений Al (см. табл. 2). Очевидно, что бериллий в комплексе

Таблица 2

Значения частот валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$ в и.-к. спектрах поглощения некоторых безводных комплексонатов (см^{-1})

Соединение	$\nu(\text{CH})$		$\nu_{\text{ас}}(\text{CO})$	$\nu_{\text{с}}(\text{CO})$
$\text{K}[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_3]$	2981	2940	1648	1382
$\text{K}_2[\text{BeN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$	2931	2853	1615	1401
$\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_3$	2975	2950	1645	1400
$\text{K}[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{PO}_3)]$	2978	2936	1662	1404

$K_2[BeN(CH_2COO)_2(CH_2PO_3)]$ в некотором роде подобен протону в безводной кислой соли $K_3N(CH_2COO)_2(CH_2PO_3D)$ (см. табл. 1), который предположительно образует в ней связь с сильно нуклеофильным кислородом фосфоновой группы. Такое поведение бериллия связано, по-видимому, с его исключительно малым ионным радиусом. Более того, в случае безводной соли $KBeDL$ бериллий вытесняет протон на азот, блокируя кислороды фосфоновых групп.

В соответствии с тем, что второй протон в кислой соли K_2D_2L связывается с азотом (см. табл. 1), второй ион бериллия в комплексе $Be_2N(CH_2COO)_2(CH_2PO_3)$ образует более прочную связь с азотом, чем в комплексе $K_2[BeN(CH_2COO)_2(CH_2PO_3)]$. Об этом свидетельствует заметное возрастание частот $\nu(CH)$. При этом происходит также насыщение всех атомов кислорода фосфоновых групп и, как следствие, выравнивание связей $P-O$ (см. табл. 1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Григорьев, Л. В. Никитина, Н. И. Воронезева, ЖНХ, т. 18, 7, 1755 (1973).
- ² А. И. Григорьев, Л. Н. Решетова, ДАН, т. 211, № 3, 595 (1973). ³ Л. В. Никитина, А. И. Григорьев, Н. М. Дятлова, ДАН, т. 217, № 6, 1359 (1974). ⁴ Н. М. Дятлова, В. В. Медынцева, Б. В. Жаданов, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та хим. реактивов и особо чистых хим. веществ, т. 30, 305 (1967). ⁵ J. Stary, Anal. chim. acta, v. 28, 132 (1963).
- ⁶ A. I. Grigor'ev, Coll. Intern. C. N. R. S., № 191, Paris, 1969, p. 217. ⁷ А. И. Григорьев, В. И. Нефедов и др., ЖНХ, т. 19, 9, 2576 (1974).