

О.М. Трохименко

КОМПЛЕКСИ ЦИНКУ (II), КАДМІЮ (II) І РТУТІ (II) З НЕНАСИЧЕНИМ ГЕТЕРОПОЛІАНІОНОМ $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$

Методом ЯМР ^{31}P і електронної спектроскопії та елементного аналізу вивчено умови утворення комплексів цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) з ненасиченим моновакантним гетерополіаніоном $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Встановлено утворення у водних розчинах за рН 1.5—4.7 комплексів зі співвідношенням фосфор : метал : молібден = 1:1:11, які виділено у вигляді малорозчинних цезієвих солей.

Широке застосування гетерополікомплексів (ГПК) у каталізі [1], аналітичній практиці [2] і медицині [3] робить актуальним продовження досліджень особливостей комплексоутворення як насичених, так і ненасичених гетерополіаніонів з йонами металів. Відомо [4], що ненасичений моновакантний ГПК $\text{PM}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, похідний від насиченого $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, де $\text{M} = \text{Mo}, \text{W(VI)}$, є комплексоутворювачем по відношенню до великої кількості катіонів з утворенням комплексів складу 1:1 чи 1:2. Комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1 [5] утворюються переважно з катіонами металів, для яких характерна октаедрична конфігурація, при цьому поліаніонний ліганд є пентадентатним. Шосте координаційне місце біля йону металу може займати оксо-, гідроксо-, аква- чи інший ліганд [6]. Практично невивченою виявилась взаємодія ненасичених ГПК з катіонами металів головної підгрупи другої групи періодичної таблиці. У даній роботі детально вивчено умови комплексоутворення цинку (II), кадмію (II) і ртуті (II) з моновакантним ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ у водних розчинах та охарактеризовано продукти реакції у вигляді малорозчинних солей з катіонами цезію і тетрабутиламонію методом елементного аналізу.

Вихідними реагентами слугували молібдат натрію $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і дигідрогенфосфат калію KH_2PO_4 , а також нітрати чи сульфати двовалентних цинку, кадмію і ртуті (усі ч.д.а.). Кислотно-основні характеристики середовища регулювали за допомогою водних розчинів HCl чи KOH (х.ч.).

Як виявилось, комерційний препарат 12-молібдофосфатної кислоти $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ навіть марки ч.д.а. в процесі синтезу, збереження та приготування розчинів піддається низці перетворень, внаслідок яких, за даними ЯМР ^{31}P , він є сумішшю сполук різного складу, що характеризуються до того ж і різною розчинністю. То-

му синтез молібдофосфатних комплексів контрольованого методом ЯМР ^{31}P складу здійснювали, виходячи з розчинів простих складових (ортофосфат- і молібдат-йонів). У вихідний розчин ($c_{\text{P(V)}} = 5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), крім вказаних компонентів у співвідношенні 1:20 ($c_{\text{P(V)}} : c_{\text{Mo(VI)}}$), вводили соляну кислоту (1:1) в кількості, необхідній для створення певного значення рН заданого об'єму розчину, а також певну кількість розчину катіону металу. Цезієві солі металовмісних ГПК одержували осадженням з водних розчинів їх аніонів додаванням 10-кратного мольного надміру CsCl .

Електронні спектри поглинання розчинів ГПК реєстрували на спектрофотометрі Specord UV-Vis. Оптичну густину розчинів вимірювали фотоелектроколориметром КФК-2МП. Спектри ЯМР ^{31}P одержано за допомогою спектрометра СХР-200 фірми Bruker за температури 293 ± 1 К на частоті 81 МГц відносно ортофосфорної кислоти з масовою часткою H_3PO_4 85 %. Час затримки між 90 імпульсами для якісних вимірювань становив 6 с, для кількісних — 60 с. У роботі використано датчик з діаметром ампул 20 мм.

При утворенні потрібних ГПК можливі три варіанти порядку зливання розчинів, оскільки вони складаються з трьох головних компонентів: молібдату, фосфату та йону металу. Попередні досліди показали, що час, необхідний для максимального виходу досліджуваного комплексу, залежить від порядку зливання розчинів. Так, якщо до суміші розчинів цинку (II) і молібдату додавали розчин фосфату за оптимального значення рН, то для утворення комплексу необхідно було витримувати розчини протягом 1 год. При додаванні в останню чергу розчинів молібдату чи цинку (II) цей час відповідно скорочувався до 30 і 10 хв за кімнатної температури. Аналогічними були спостереження для катіонів кадмію (II) та ртуті (II).

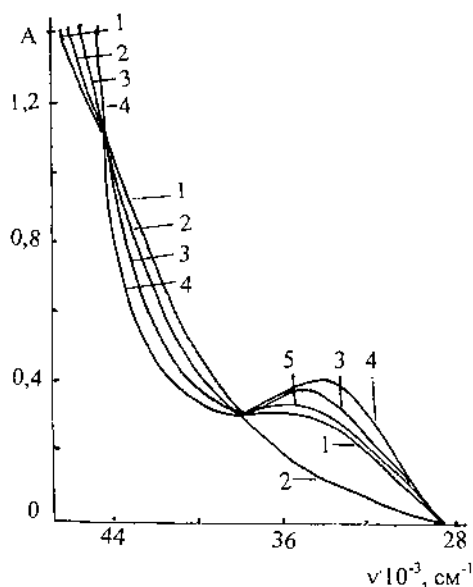


Рис. 1. Електронні спектри поглинання молібдофосфату (1, 2) та його комплексів з цинком (II) (3–5) відносно води: $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} = 1:20$ (1, 2); $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} : c_{Zn(II)} = 1:20:2$ (3–5). рН: 1.1 (1); 3.8 (2–5). $c_{P(V)} : c_{CH_3COOH} = 1:200$ (4) та 1:1000 (5).

Тому в подальших дослідах до попередньо одержаного розчину 11-молібдофосфату за певного значення рН додавали розчин солі необхідного металу.

Молібденвімісні ГПК характеризуються інтенсивним поглинанням в УФ-частині спектру, що обумовлено переносом заряду від кисню до молібдену. 12-молібдофосфат проявляє характерну смугу поглинання ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^4$) при 36500 cm^{-1} у кислих розчинах (рис. 1, крива 1). При $\text{pH} \geq 1.3$ цей максимум поступово зникає внаслідок гідролізу 12-молібдофосфату до 11-молібдофосфату (крива 2). Реакція між $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ і катіонами металів супроводжується відтворенням згаданої смуги внаслідок заміщення ними вакантного місця в структурі Кеггіна з молярними коефіцієнтами світлопоглинання розчинів для цинку (II) $3.2 \cdot 10^4$ (крива 3) та для кадмію (II) і ртуті (II) $2.0 \cdot 10^4$ і $1.8 \cdot 10^4$ відповідно.

Дослідження залежності оптичної густини розчинів від кислотності середовища показало (рис. 2), що максимальний вихід комплексів досягається за рН 1.8–4.8, тобто в ширшому інтервалі рН, ніж рН існування у водному розчині 11-молібдо-

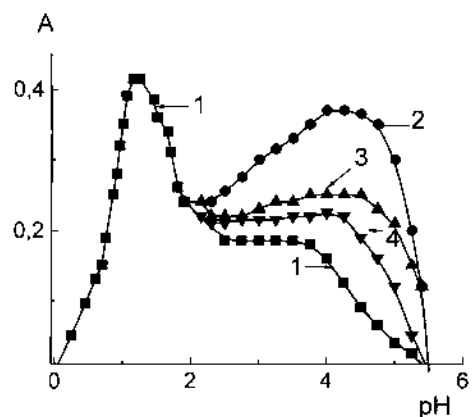


Рис. 2. Залежність оптичної густини водних розчинів молібдофосфату (1) та його комплексів з цинком (II) (2), кадмієм (II) (3) і ртуттю (II) (4) від рН. $c_{P(V)} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} = 1:20$ (1); $c_{P(V)} : c_{Mo(VI)} : c_{Me(II)} = 1:20:1$ (2–4); $\lambda_{\text{еф}} = 400 \text{ нм}$.

фосфату [7]. У більш кислих розчинах за $1.5 \geq \text{pH} \geq 1.0$ катіони металів вилучаються із складу комплексів і рівновага поступово зміщується в бік утворення насиченого 12-молібдофосфату з подальшим його кислотним руйнуванням ($\text{pH} < 1.0$) з утворенням фосфату та оксокомплексів молібдену (VI). При $\text{pH} > 3.8$ відбувається лужний гідроліз 11-молібдофосфату, а за $\text{pH} > 4.8$ — його комплексів з катіонами металів.

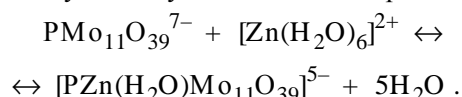
Дослідження складу комплексів у розчинах методом ізомолярних серій показало, що співвідношення між $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ і катіоном металу дорівнює 1:1. Склад цезієвих солей цинк- і кадмійвімісних комплексів встановлено на підставі даних елементного аналізу після їх лужної деструкції [8] (табл. 1). Молібден осаджували 8-оксихіноліном. Фосфор визначали фотометрично, цинк і кадмій — комплексометрично, цезій — атомно-абсорбційним методом. Воду ви-

Т а б л и ц я 1

Результати елементного аналізу ГПК

Сполука	Знайдено розраховано, %				
	Cs	P	Zn(Cd)	Mo	H ₂ O
$\text{Cs}_6[\text{PZn}(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	28.62	1.06	2.37	37.91	7.71
	28.59	1.11	2.34	37.84	7.74
$\text{Cs}_6[\text{PCd}(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	28.54	1.08	3.99	37.70	6.35
	28.48	1.11	4.01	37.69	6.43

значено прожарюванням наважки за 500 °С до постійної маси. Видно, що заряд аніонного комплексу чисельно зменшується порівняно з ненасиченим $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ на значення ступеня окиснення йону металу-замісника, наприклад:



Стан гетерополікомплексів у водному розчині на різних ділянках кривих рис. 2 вивчено методом ЯМР ^{31}P . При рН 1.0 насичений ГПК $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (-3.20 м.д.) знаходиться у рівновазі з $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ (-1.10 м.д.), останній за рН > 1.8 домінує. При введенні в систему катіонів металів з'являється новий сигнал, положення якого в спектрі ЯМР ^{31}P , наприклад, для цинк-вмісного ГПК лежить в інтервалі -1.40 ÷ -1.70 м.д. залежно від кислотності середовища (рис. 3, крива 2) та кількості введеного катіону металу (табл. 2, зразки 1, 2, 4, 5, 7-10). Зміщення сигналу ЯМР ^{31}P 11-молібдометалофосфатів в сильне поле при підвищенні рН розчинів в оптимальних межах існування комплексів (табл. 2, зразки 1, 3, 4, 10; табл. 3, зразки 1, 3, 4; табл.

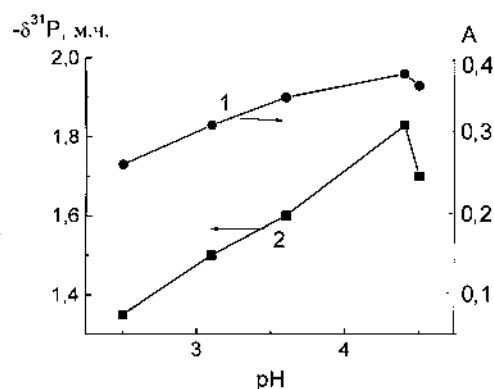
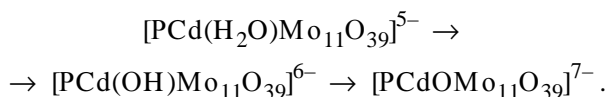


Рис. 3. Залежність оптичної густини водних розчинів комплексу цинку (II) з 11-молібдофосфатом (I) та його хімічних зсувів у спектрах ЯМР ^{31}P (2) від рН.

4, зразки 1, 3) можна пояснити процесами депротонізації аква-ліганду біля атома металу (II), наприклад:



Одержані дані свідчать, що сигнали ЯМР

Т а б л и ц я 2

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Zn^{2+} з молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, ZnSO_4) *

Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Zn}}$	рН синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.д. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:1	2.5	-1.10 (90)	+0.50 (2), -1.40 (8)
2	1:20:5	2.5	-1.35 (100)	—
3	1:20:1	3.1	-1.10 (85)	-0.25 (5), -1.42 (10)
4	1:20:1	3.6	-1.44 (95)	-0.50 (2), -1.12 (3)
5	1:20:2	3.6	-1.60 (100)	—
6	1:20:1	3.6 (ацетатний буфер)	-1.80 (100)	—
7	1:20:0.25	4.5	-1.46 (22)	+0.70 (30), -0.57 (25), -0.94 (20), -1.16 (3)
8	1:20:0.5	4.5	-1.56 (50)	+0.53 (20), -0.72 (10), -1.10 (20)
9	1:20:0.75	4.5	-1.60 (75)	+0.53 (10), -0.82 (15)
10	1:20:1	4.5	-1.63 (100)	—
11	1:20:1	4.6	-1.70 (100)	—
12	1:20:1	4.6 (ацетатний буфер)	-1.90 (100)	—
13	1:20:1	4.5; 0.17 М CH_3COOH	-1.83 (100)	—
14	1:20:1	4.5; 1.7 М CH_3COOH	-1.80 (90)	+0.47 (3), +0.27 (2), -0.83 (5)

* Сигнали цинквмісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

Т а б л и ц я 3

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Cd^{2+} з 11-молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}}=5\cdot 10^{-3}$ моль/дм 3 , CdSO_4)*

Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Cd}}$	рН синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:2.5	3.6	-1.30 (100)	—
2	1:20:0.5	4.6	-1.20 (10)	+0.54 (40), -0.76 (40), +2.18 (10)
3	1:20:1	4.4	-1.36 (95)	-0.70 (5)
4	1:20:2	4.6	-1.41 (100)	—
5	1:20:3	4.6	-1.56 (100)	—
6	1:20:4.5	4.6	-1.56 (100)	—
7	1:20:1	3.6 (ац.б.)	-1.32 (90)	+0.40 (10)
8	1:20:1	4.4 (ац.б.)	-0.56, -0.83, -1.00 $\Sigma(65)$	+0.75 (5), -1.42 (20) , -3.44 (10)
9	1:20:2	4.6 (ац.б.)	-1.60 (80)	+0.43 (15), -0.74 (2), -1.65 (3)
10	1:20:3	4.5 (ац.б.)	-1.60 (98)	+0.45 (2)

* Сигнали кадмійвмісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

Т а б л и ц я 4

Дані ЯМР ^{31}P для комплексів Hg^{2+} з 11-молібдофосфатом (водний розчин, $c_{\text{P(V)}}=5\cdot 10^{-3}$ моль/дм 3 , HgSO_4)*

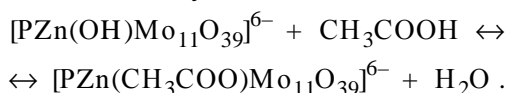
Номер зразка	Вихідний склад розчину, $c_{\text{P}} : c_{\text{Mo}} : c_{\text{Hg}}$	рН синтезу	$\delta^{31}\text{P}$, м.ч. (% від $\Sigma^{31}\text{P}$)	
			головного сигналу	головних домішок
1	1:20:1	3.7	-0.91 (80), -1.13 (10)	+0.36 (10)
2	1:20:2	3.7	-1.13 (30)	+0.36 (10), +0.16 (10), -0.91 (50)
3	1:20:1	4.2	-1.13 (80)	+0.40 (10), +0.16 (10)
4	1:20:1	3.6 (ац.б.)	-1.12 (90)	+0.36 (10)
5	1:20:1	4.4 (ац.б.)	-1.12 ; -0.73 $\Sigma(70)$	+0.54 (30)
6	1:20:2	4.4 (ац.б.)	-1.12 ; -0.73 $\Sigma(75)$	+0.54 (25)
7	1:20:5	4.5 (ац.б.)	-1.12 ; -0.77 $\Sigma(80)$	+0.57 (20)
8	1:20:7	4.5 (ац.б.)	-1.30 (80)	+0.50 (10), -0.50 (3), -2.00 (3)

* Сигнали ртутьвмісного молібдофосфату виділено жирним шрифтом.

^{31}P потрійних комплексів зміщені в сильне поле порівняно з ненасиченим подвійним $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ та в слабке поле порівняно з насиченим $\text{PM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Перерозподіл електронної густини в Кеггін-подібній структурі 11-молібдометалофосфату призводить до зниження його симетрії порівняно з симетрією 12-молібдофосфату, а, отже, до зменшення екранування атома фосфору в його складі.

Встановлено, що компоненти ацетатного буфера в певних концентраційних межах сприяють підвищенню виходу 11-молібдометалофосфатів та зміщенню їх сигналів у сильне поле (табл. 2, зразки 6, 12–14; табл. 3, зразки 7–10; табл. 4, зразки 4–8) та збільшенню молярного коефіцієнта світлопоглинання розчинів з батохромним зміщенням смуги поглинання комплексів (рис. 1, крива 4), ймовірно, внаслідок

заміщення ацетат-йонем ліганду біля металу (II) у складі комплексу:



Проте значний надлишок оцтової кислоти приводить до часткового руйнування ГПК (табл. 2, зразки 13, 14) (рис. 1, крива 5) внаслідок вилучення металів (II) із складу ГПК з утворенням їх ацетатних комплексів.

Таким чином, між ненасиченим моновакантним ГПК $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ та двозарядними катіонами цинку, кадмію і ртуті, для яких характерна октаедрична конфігурація координаційної сфери комплексів, утворюються комплекси зі співвідношенням компонентів 1:1. Аква-ліганд біля металу в складі комплексу здатний депротонуватися та заміщуватися на інший ліганд (ацетат-йон).

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ^{31}P , електронної спектроскопії та елементного аналізу досліджено умови утворення комплексів цинку (II), кадмію (II) та ртуті (II) з ненасиченим моновакантним гетерополианионом $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Установлено утворення в водних розчинах при рН 1.5—4.7 комплексів з співвідношенням

фосфор : металл : молибден = 1:1:11, которые выделены в виде малорастворимых цезиевых солей.

SUMMARY. It is studied by methods of NMR ^{31}P and electronic spectroscopy and element analyses the conditions the formation complexes of zinc (II), cadmium (II) and mercurium (II) with unsaturated monovacant heteropolyanion $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. It is established the formation in water solution by рН 1.5—4.7 complexes with relationship phosphor : metal : molibdenium = 1:1:11, which were precipitated as insoluble salt with Cs^+ cations.

1. Чуваев В.Ф. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 634—643.
2. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**5**, № 9. -С. 902—920.
3. Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. // Chem. Reviews. -1998. -**98**, № 1. -С. 327—357.
4. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, Сиб. отд-е, 1990.
5. Добрынина Н.А. // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 4. -С. 577—587.
6. Юрченко Э.Н. // Координац. химия. -1993. -**19**, № 10—11. -С. 814—830.
7. Pettersson L., Andersson I., Ohman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -**25**, № 26. -P. 4726—4733.
8. Демушева Л.Г., Кузнецова Л.И., Федотов М.А. // Координац. химия. -2001. -**27**, № 11. -С. 890—897.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 22.01.2004

УДК 541.49:546.56

Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu (II) С ЭТИЛЕНДИАМИНДИСУКЦИНАТОМ

Методом електронної спектроскопії досліджено комплексотворення в системі Cu (II)—edds при еквімолярних співвідношеннях компонентів і $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М. В залежності від рН розчинів виявлено утворення різних димерних форм комплексів, розраховані їх константи стійкості та діаграми розподілу. Показано, що комплекси Cu (II) з edds мають будову спотвореного октаедра, в якій зв'язок металу-комплексотворителя здійснюється з NH- і дисоційованими карбоксигрупами ліганду.

В настоящее время внимание исследователей в области химии координационных соединений привлекает создание соединений определенного состава с заданными свойствами. Среди подобных соединений особое место занимают комплексонаты 3d-металлов, применение которых разнообразно, — они используются в нефтяной и газовой промышленности для отмывки технологического оборудования, в

пищевой промышленности, медицине и т.д. [1]. Широкое применение комплексонаты переходных металлов нашли в сельском хозяйстве в качестве восполнителей нехватки микроэлементов для растений. Для получения биологически активных комплексонатов используют целый ряд лигандов — этилендиаминтетрауксусную (edta), диэтилентриаминпентауксусную (dtpu), оксоэтилендифосфоновую (oedf) кис-

© Е.К. Трунова, А.С. Бережницкая, Е.А. Мазуренко, Т.А. Макотрик, 2005