

УДК 546.719:541.49

Е. В. ЧИЧИРОВА, А. В. ШТЕМЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ. 1. СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА(III)

ГВУЗ «Украинский государственный химико – технологический университет», г. Днепропетровск

Путем восстановления $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ гипофосфитом натрия в соляно-кислом растворе синтезированы димерный комплекс хлоромолибдата (III) цезия и мономерный комплекс оксохлоромолибдата (V) цезия. Состав и строение полученных веществ доказаны методами ЭСП, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Введение

Биядерные комплексы Mo(II) с различными лигандами интересны не только с теоретической точки зрения (как носители уникального типа химической связи металл-металл [1]), но и с практической, так как проявляют широкий спектр биологической активности [2,3].

На данный момент основным способом получения кластеров Mo_2^{4+} является синтез, основанный на окислении карбонила молибдена, разработанный в 60-е годы XX века в лаборатории Ф.А. Коттона, который можно представить следующей схемой:



Другие способы получения биядерных кластеров молибдена(II), основанные на реакциях восстановления соединений молибдена в высших степенях окисления [4–8], являются либо малоэффективными, либо плохо воспроизводимыми.

Так как непосредственно из соединений Mo(VI), получить кластеры Mo_2^{4+} не удастся, было принято решение провести синтез постадий-

но, а именно из производных $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ получить мооядерное соединение Mo(V), затем биядерное соединение Mo(III), и в итоге биядерные кластеры Mo(II). На данном этапе нашей работы удалось выделить соединение Mo(V) и Mo(III) синтез которых детально описан ниже.

Экспериментальная часть

С целью получения димерных соединений со связью металл-металл проводили изучение восстановления в концентрированной HCl, при нагревании.

Для синтезов использовали соляную кислоту насыщенную газообразным HCl [9] ($\rho = 1,205$ г/мл, 36%), аммоний парамолибдат $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7^{6+}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», натрий фосфорноватистокислый NaH_2PO_2 марки «х.ч.». Метанол квалификации «ч.» очищали по известным методикам [10–11].

Для идентификации полученных соединений использовали рентгенофазовый анализ, ИК и электронную спектроскопию. Электронные спектры поглощения в диапазоне $25000\text{--}10000$ cm^{-1} регистрировали на спектрофотометре СФ-46. ИК-спектры снимались в диапазоне $4000\text{--}400$ cm^{-1} в

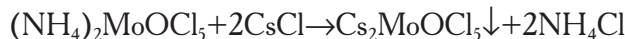
таблетках КВг на Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение).

Синтез пентахлорооксомолибдата(V) цезия (I)

Для синтеза комплекса I в стеклянной конической колбе смешивали 1 г (0,86 ммоль) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O с 1,6 г (18,2 ммоль) Na и H₂PO₂, быстро растворяли в 30 мл 12 н. соляной кислоты, добавляли 0,5 г (9,3 ммоль) NH₄Cl и нагревали на песчаной бане в течение 3 ч. Во время прохождения синтеза цвет реакционного раствора менялся от светло-желтого до зеленого, что соответствует ранее описанным исследованиям восстановления Mo(VI) до [MoOCl₅]²⁻ в концентрированной соляной кислоте [12–13].

После этого, к полученному раствору добавляли 2 г (12 ммоль) CsCl. Образовавшееся мелкокристаллическое вещество зеленого цвета I отфильтровывали, промывали 10 мл соляной кислоты, высушивали. Выход — 98%.

Схему синтеза пентахлорооксомолибдата(V) цезия можно представить следующими реакциями:



Полученное вещество растворимо в воде и полярных органических растворителях. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1), в высокочастотной области, при 3500–3400 см⁻¹ и 1652 см⁻¹ проявляются валентные колебания воды [14]. Присутствие полосы с максимумом в области 950–960 см⁻¹ характеризует ν(Mo=O) колебания [12,14], наличие которых согласуется с теоретическими представлениями о строении вещества.

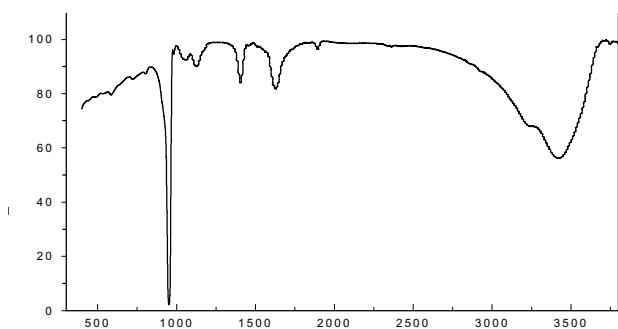


Рис. 1. ИК-спектр Cs₂MoOCl₅ в таблетках КВг

Анализ рентгеновской дифрактограммы исследуемого вещества (рис. 2) показывает наличие дифракционных максимумов, характерных для Cs₂MoOCl₅ (JCPDC № 18-372), которые свидетельствуют о высокой фазовой концентрации пентахлорооксомолибдата(V) цезия.

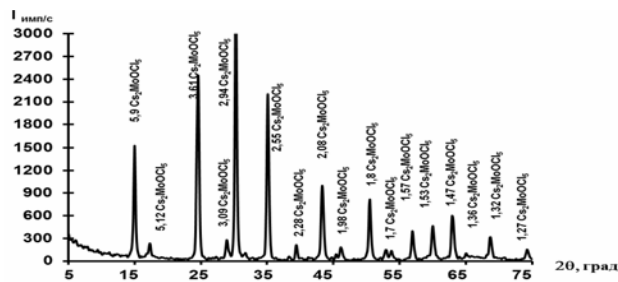


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца Cs₂MoOCl₅

Синтез нанохлоридомолибдата(III) цезия (II)

1 г (1,8 ммоль) полученного вещества I растворяли в смеси HCl/CH₃OH в соотношении 1:1, объемом 30 мл, добавляли 1,6 г (18,2 ммоль) NaH₂PO₂, и грели на песчаной бане 36 ч при температуре кипения. Окраска раствора из зеленой переходила в красную. В видимой области спектра полученного красного раствора наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 23809 см⁻¹ и 19230 см⁻¹, характерные для трехвалентного молибдена (рис. 3).

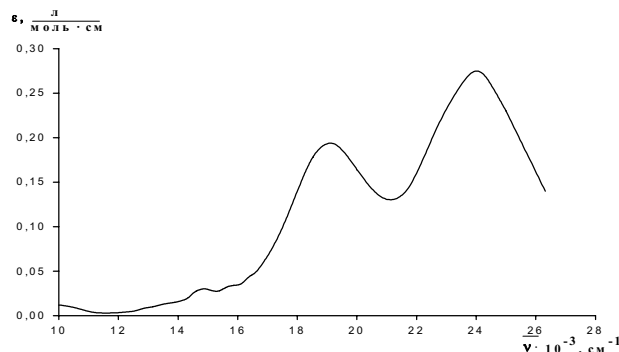
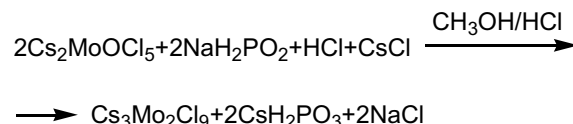


Рис. 3. ЭСП раствора трехвалентного молибдена в соляной кислоте

Полученный красный раствор упаривали, осаждали цезий хлоридом. Образовавшийся осадок вещества II отфильтровывали, промывали кислотой, высушивали. Выход 96%.

Описанный синтез можно представить реакцией:



Полученный продукт II нерастворим в воде, минеральных кислотах и органических растворителях. Данные ЭСП и рентгенофазового анализа свидетельствуют в пользу вышеприведенной формулы.

Сопоставление значений рентгенограмм изу-

чаемого образца II с соответствующими значениями справочных стандартов JCPDC № 84-1329 позволило заключить, что полученное вещество соответствует формуле $Cs_3Mo_2Cl_9$ (рис. 4). Исследование фазового состава показывает высокий уровень чистоты объекта — 98% $Cs_3Mo_2Cl_9$.

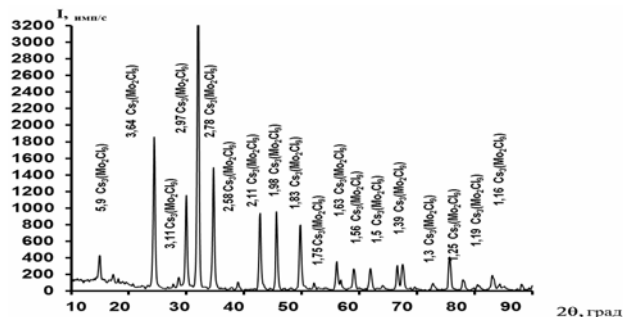


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца $Cs_3Mo_2Cl_9$

Таким образом нами разработан новый метод синтеза цезиевой соли наногалогендимолибдата(III). С помощью этого метода был получен продукт высокой чистоты, который можно использовать для дальнейших синтезов по восстановлению производных Mo_2^{6+} до Mo_2^{4+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Murillo C.A. and Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. — New York, 2005. — 818 p.
2. Pilato R.S., Stiefel E.I. Molybdenum and Tungsten enzymes. in bioinorganic catalysis. — New York: Marcel Dekker, 1999. — P.81-152.
3. Sige A., Sigel H. Molybdenum and Tungsten: their roles in biological processes. — New York: Marcel Dekker,

2002. — Vol.39. — 810 p.

4. Bino Avi, Gibson Dan. A New, Convenient, and Efficient Route to Dimolybdenum(II) Compounds from MoO_3 // J. Am. Chem. Soc. — 1980. — Vol.4. — P.4277-4278.

5. Carmona E., Galindo A., Sanchez L. Mononuclear and dinuclear tertiary phosphine molybdenum complex. Oxomolybdenum(IV), dinuclear $Mo_2Cl_4L_4$ and related derivatives // Polyhedron. — 1984. — Vol.3. — № 3. — P.347-352.

6. Santure D.J., Sattelberger A.P. Tertiary alkylphosphine adducts of $Mo_2(O_2CCF_3)_4$ (Mo—Mo) // Inorganic Chemistry. — 1985. — Vol.24. — P.3477.

7. Cotton F.A., Dikarev E.V., Herrero S. Mixed Chloride/ Amine complexes of dimolybdenum(II).1. Preparation, characterization, and crystal structure of $Mo_2Cl_4(NHEt_2)_4$: a quadruply-bonded dimolybdenum compound with diethylamine ligands // Inorganic Chemistry. — 1998. — Vol.37. — P.5862-5868.

8. Sharp P.R., Schrock R.R. Synthesis of a class of complexes containing Tungsten-Tungsten quadruple bonds // J. Am. Chem. Soc. — 1980. — Vol.102. — P.1430.

9. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. — М.: Госхимиздат, 1963. — 420 с.

10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. — М.: Мир, 1976.— 541 с.

11. Органические растворители / Д. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — 518 с.

12. McCleverty A., Meyer T.J. Comprehensive Coordination Chemistry II. — New York, 2003. — Vol.4. — 112 p.

13. Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванова В.М. Практическое руководство по аналитической химии. — М.: Химия, 1966. — 412 с.

14. Накамото К. ИК-спектры и КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 269 с.

Поступила в редакцию 13.12.2011