

12. *Wenkert E., Alonso M. E., Buckwalter B. L., Chou K. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, № 14, p. 4778.
13. *Gianturco M. A., Friedel P., Planagan V.* — Tetrah. Lett., 1965, № 23, p. 1847.
14. *Eglinton G., Jones E. R. H., Whriting M. C.* — J. Chem. Soc., 1952, № 7, p. 2873; *Crombie L., Manzor Khuda M., Smith R. J. D.* — J. Chem. Soc., 1957, № 1, p. 479.
15. *Fabrly A., Wichert Z. Z.* — Tetrah. Lett., 1977, № 15, p. 1307.
16. *Holand S., Mercier F., Le Goff N., Epszstein R.* — Bull. soc. chim. France, 1972, № 11, p. 4357.
17. Эль Назар Г., Ершов Б. А. — ЖОрХ, 1969, т. 5, вып. 8, с. 1368.
18. *Campaigne E., Ellls R. L., Bradford M.* — J. Heterocycl. Chem., 1969, vol. 6, № 2, p. 159.
19. *Eberbach W., Burchart B.* — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, № 11, S. 3665.
20. *Morgenlle S.* — Acta. Chem. Scand., 1970, vol. 24, № 1, p. 365; *Ried, W., König E., Liebig J.* — Ann. Chem., 1973, № 3, d. 375; *Dauben W. G., Hart D. J.* — Tetrah. Lett., 1975, № 49, 4353; *Schlosser M., Schaub B., Spahic B., Stetter G.* — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, № 7, p. 2166.
21. *Hajek M., Silhavy P., Malek J.* — Coll., 1979, vol. 44, № 8, p. 2393.
22. *Helba E. I., Dessau R. M.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, № 23, p. 3456.
23. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — ХГС, 1980, № 7, с. 884.
24. Виноградов М. Г., Радюкина Н. Л., Погосян М. С., Веренгиков С. П., Штейнштейндер А. Я., Никушин Г. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 8, с. 1949.
25. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — ХГС, 1982, № 1, с. 19.
26. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1011.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 233—237 (1986 г.)

УДК 541.546

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ μ -ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТО- ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI) С НЕКОТОРЫМИ МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

З. Ш. МГОЯН, А. Я. ФРИДМАН и Н. М. ДЯТЛОВА

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

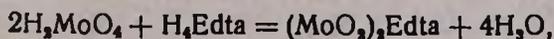
Поступило 6 I 1986

Спектрофотометрическим методом исследованы взаимодействия в водных растворах комплекса Mo^{VI} с Edta^{4-} с Br^- , Cl^- и F^- -ионами шавелевой и винной кислотами. Установлено образование смешаннолигандных комплексов состава $(\text{MoO}_2\text{X}_2)_2\text{Edta}$, и $(\text{MoO}_2\text{X})_2\text{Edta}$ ($\text{X}=\text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$) и $(\text{MoO}_2\text{Y})_2\text{Edta}$ ($\text{Y}=\text{Tart}^{2-}, \text{Ox}^{2-}$). В комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ центральный атом Mo^{VI} не способен координировать другие лиганды, что связано с отсутствием у него вакантных орбиталей.

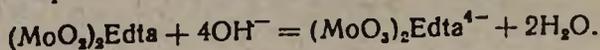
Определены константы образования полученных комплексов.

Рис. 1, библиографические ссылки 12.

В [1] было показано образование в водных растворах биядерных комплексов Mo^{VI} с Edta^{4-} . Комплекс $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ образуется по реакции



а комплекс $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ является продуктом превращения комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ по реакции



Строение комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ в растворе аналогично его строению в твердом виде [2]. Исходя из этого можно сделать вывод об отсутствии у центрального атома Mo^{VI} вакантных орбиталей, и комплекс $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ должен быть инертным к взаимодействию с другими лигандами в растворе. В комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ у центрального атома Mo^{VI} должны бы появиться две вакантные орбитали, способные к перекрыванию с атомными орбиталями других лигандов.

Для проверки такого предположения были исследованы равновесия в системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-} - \text{X}$; Y и $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta} - \text{X}$; Y , где X — монодентатный, а Y — бидентатный лиганд. В литературе описаны оксогалогенидные комплексы Mo^{VI} , существующие в растворах соответствующих кислот [3—5], а также ряд оксалатных и тартратных комплексов оксомолибдена (VI) [6—9], поэтому в качестве монодентатных лигандов были использованы F^- , Cl^- и Br^- -ионы, а бидентатных — Ox^{2-} и Tart^{2-} .

Экспериментальная часть и результаты

Комплексы $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ и $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ были получены по методикам, приведенным в [1, 2]. Состав и константы образования продуктов взаимодействия комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ с X и Y ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- ; $\text{Y} = \text{Tart}^{2-}$, Ox^{2-}) в растворе были установлены спектрофотометрическим методом по методике, приведенной в [10], с использованием программы TRIANG [11] на ЭВМ СМ-4. рН 1,5÷1,8 в сериях растворов поддерживали хлорной кислотой, ионную силу $\mu = 1,5$ — перхлоратом натрия. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26. Все используемые реактивы имели квалификацию «ч.» или «х. ч.».

Измерения оптической плотности в системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-} - \text{X}$; Y показали, что поглощение растворов с постоянной концентрацией комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ не зависит от концентрации X или Y , что указывает на отсутствие взаимодействия в данных системах. В системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta} - \text{X}$, Y наблюдается изменение оптической плотности растворов с увеличением концентраций лигандов X и Y . Кривые этих зависимостей приведены на рисунке. В системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta} - \text{X}$ на кривых имеются точки перегиба, что указывает на протекание нескольких последовательных процессов. Оптическая плотность изменяется при значениях $C_X^0 \rightarrow C_{(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}}^0$, где C_X^0 — общая концентрация лиганда X , $C_{(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}}^0$ — общая концентрация комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$, что позволяет принять равновесную концентрацию лиганда равной общей, т. е. $[\text{X}] = C_X^0$. При обработке зависимости оптической плотности от C_X^0 исходили из возможности присоединения к каждому центральному атому Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ двух

монодентатных лигандов. Обработка матриц оптической плотности по программе TRIANG для расчета числа поглощающих частиц подтвердила это предположение, т. е. число поглощающих частиц в системах $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{X}$ равно трем. Расчеты также показали, что кривым 1—3 на рисунке отвечают уравнения вида:

$$\frac{(\bar{A} - A_0)}{(C_X^0)^2} = (A_1 - \bar{A}) \cdot K_1 + (A_2 - \bar{A}) (C_X^0)^2 \cdot K_2 \quad (1)$$

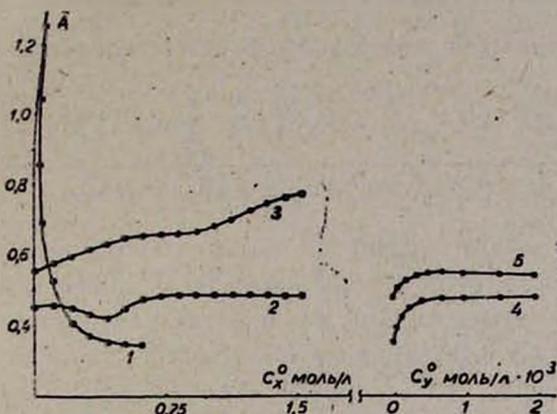
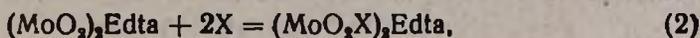
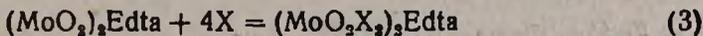


Рис. Зависимость оптической плотности растворов систем $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{X}; \text{Y}$ от концентраций X и Y. 1—X=F⁻, λ=225, pH=1,8, C_{ML}⁰=2·10⁻⁴, 2—X=Cl⁻, λ=232, pH=1,5, C_{ML}⁰=4·10⁻⁵, 3—X=Br⁻, λ=270, pH=1,5, C_{ML}⁰=2·10⁻⁴, 4—X=Ox²⁻, λ=252, pH=1,5, C_{ML}⁰=1·10⁻⁴, 5—X=Tart²⁻, λ=245, pH=1,5, C_{ML}⁰=2·10⁻⁵. t=25°C.

Следовательно, с увеличением концентрации X с комплексом $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ связываются сначала две частицы X с образованием комплекса $(\text{MoO}_2\text{X})_2\text{Edta}$ по реакции:



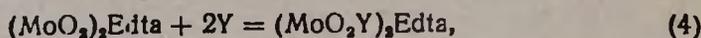
а затем еще две частицы X по реакции:



K_1 и K_2 в уравнении (1) представляют собой константы равновесия реакций (2) и (3). Их значения равны $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$ и $(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$; $6,1 \pm 0,2$ и $8,1 \pm 0,2$; $5,5 \pm 0,3$ и $4,3 \pm 0,3$ для X=F⁻, Cl⁻ и Br⁻, соответственно. Константы образования рассчитаны с учетом константы образования $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ [1] и равны $(3,2 \pm 0,9) \cdot 10^{28}$ и $(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{27}$ для F⁻, $(8,6 \pm 0,9) \cdot 10^{28}$ и $(1,1 \pm 0,7) \cdot 10^{28}$ для Cl⁻, $(7,6 \pm 0,6) \cdot 10^{28}$ и $(6,1 \pm 0,7) \cdot 10^{28}$ для Br⁻.

В случае систем $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-\text{Y}$ оптическая плотность растворов с увеличением C_Y^0 систематически увеличивается и достигает предельного значения. На кривых зависимости оптической плотности от общих концентраций C_Y^0 (кр. 3 и 4) имеются точки перегиба при соотношении концентраций компонентов $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta} : \text{Y} = 1 : 2$. Обработка ре-

зультатов измерений оптической плотности по программе TRIANG дала число поглощающих частиц в растворах, равное двум. Все это указывает на присоединение двух частиц Y к одной частице комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$. В системе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}-Y$ общая концентрация C_Y^0 соизмерима с общей концентрацией комплекса $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$, и если предположить одностадийный процесс, то реакция присоединения Y к $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ будет иметь вид:



а константа равновесия этой реакции будет определяться соотношением

$$K = \frac{(\bar{A} - A_0) \cdot (A_1 - A_0)^2 \left(1 + \sum_{n=1}^2 K_{H_n Y}^{-1} [H^+]^n\right)^{-1}}{(\bar{A} - A_0) [(A_1 - A_0) C_Y^0 - 2(\bar{A} - A_0) C_{(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}}^0]}$$

полученным на основе уравнений материального баланса по закону действующих масс ($K_{H_n Y}^{-1}$ и K_{HY}^{-1} — первая и вторая константы диссоциации Y). Расчеты показали, что величина K сохраняет постоянство во всем диапазоне концентраций C_Y^0 ($0 < C_Y^0 \leq 4 \cdot 10^{-3}$) и не зависит от длины волны. $K = (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$ для Ox^{2-} и $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{14}$ для Tart^{2-} .

Таким образом, действительно, центральный атом Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ инертен к присоединению других лигандов. С другой стороны, к центральному атому Mo^{VI} в комплексе $(\text{MoO}_2)_2\text{Edta}$ присоединяется одна частица би- или две частицы монодентатного лиганда с увеличением координационного числа центрального атома до семи, что согласуется с результатами работы [12].

**μ-էթիլենդիամինսեսթրաւսեսուսուցիւն դիօքսոմոլիբդենի (VI)
փոխադրեցումիջոնել ՈՐՈՇ ՄՈՆՈ- եվ ԲԻԴԵՆՍԱՍԱՑԻՆ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՀԵՏ
ՋՐԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ**

Ջ Շ. ՄՀՈՅԱՆ, Ա. ՅԱ. ՆՐԻՄԱՆ և Ն. Մ. ԴՅԱՏԼՈՎԱ

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են շրային լուծույթներում $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{Edta}^{4+}$ Br^- , Cl^- և F^- կոմպլեքսի փոխադրեցումիջոնները իոնների և թրթնչկաթթվի ու գինեթթվի հետ: Հաստատված է խառը լիգանդային կոմպլեքսների գոյացումը հետևյալ կազմով՝ $(\text{MoO}_2Y)_2\text{Edta}$, որտեղ $Y = \text{Tart}^{2-}$ Ox^{2-} $\cdot (\text{MoO}_2)_2\text{Edta}^{4-}$ կոմպլեքսի մեջ կենտրոնական Mo^{VI} ատոմը է վիճակի չէ կոորդինացնել մյուս լիգանդները, ինչը կապված է նրանում ազատ օրբիտալների բացակայության հետ:

Որոշված են ստացված կոմպլեքսների գոյացման հաստատունները:

INTERACTION OF μ -ETHYLENEDIAMINOTETRAACETATE DIOXOMOLYBDENUM (VI) WITH CERTAIN MONO AND BIDENTATE LIGANDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Z. Sh. MHOYAN, A. Ya. FRIDMAN and N. M. DYATLOVA

Interaction of complexes between $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Edta}^{4-}$ Br^- Cl^- and F^- ions and oxalic and tartaric acids, in aqueous solutions has been studied by spectrophotometry. Formation of mixed ligand complexes $(\text{MoO}_2\text{X})_2$ Edta , $(\text{MoO}_2\text{X}_2)_2$ Edta ($\text{X}=\text{Br}^-$, Cl^- , Fe^-) and $(\text{MoO}_2\text{Y}_2)_2$ Edta ($\text{Y}=\text{Tart}^{2-}$, O^{2-}) has been established.

Because of the absence of vacant orbitals the central Mo^{VI} atom in the complex $(\text{MoO}_2)_2$ Edta^{4-} is not able to bind the other mono or bidentate ligands.

The equilibrium and formation constants of the obtained complexes have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мгоян З. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — ЖНХ, 1985, т. 30, № 9, с. 2277.
2. Park J. J., Gilck M. D., Hoard J. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, vol. 91, p. 301.
3. Griffith W. P., Wilkins T. D. — J. Chem. Soc. 1968, A, p. 400.
4. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. — Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М., Наука, 1974, с. 101.
5. Spivack B., Dori Z. — Coord. chem. rev., 1975, vol. 17, p. 99.
6. Атовмян Л. О., Бокуй Г. Б. — ЖСХ, 1963, т. 4, № 4, с. 576.
7. Cotton F. A., Morehous Sh M., Wood J. S. — Inorg. chem., 1964, vol. 3, № 11, p. 1603.
8. Mikešova M., Bartušek M. — Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, vol. 43, № 7, p. 1867.
9. Cavaleiro A. M. V., Gil V. M. S., Pedrosa de Jesus J. D., Gillard R. D., Williams P. A. — Trans. Met. Chem. 1984, vol. 9, p. 62.
10. Россотти Ф., Россотти Х. — Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., Мир, 1965, с. 329.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. — Равновесия в растворах. М., Мир, 1983, с. 313.
12. Syamal A., Maurya M. R. — Trans. Met. Chem., 1985, vol 10, № 2, p. 45.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 237—242 (1986 г.)

УДК 542.94.459.547.22

НОВЫЙ СИНТЕЗ ДИПРОПАРГИЛ- и ДИ(2-БРОМ-2-ПРОПЕНИЛ) АЦЕТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, С. Г. АКОПЯН и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 22 III 1985

Получен ряд дипропаргилацеталей дегидрогалогенированием ди(2-бром-2-пропенил)- и ди(2,3-дибромпропил)ацеталей формальдегида, ацетальдегида, пропионового, масляного, изомасляного, бензойного, фурфурилового и пропилового альдегидов водным раствором гидроксида натрия или калия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован хлорид диметилалкил ($\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$) бензиламмония (катамин АБ).

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.