

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՋՐՈՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ
ԵՎ 3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆ-1-ՈՒԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՕՊՏԻՄԱԼ
ՊԱՑՄԱՆՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՒՄԸ

Յ. Խ. ՍԵԳՅԱՆ, Չ. Չ. ԶԱՆԻԿՅԱՆ, Գ. Պ. ՄԱՑՈՅԱՆ Լ Կ. Մ. ՔԱԼՄԱԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլոր-2-բուտենի ջրով հիդրոլիզման ռեակցիան 60—90° ջերմաստիճանների միջակայքում, ջրի և դիքլորբուտենի 1÷6,5:1 մասսաներով հարաբերության դեպքում: Քանակական քրոմատոգրաֆիկ անալիզի եղանակով որոշված են ռեակցիայի բաղադրիչների փոփոխման արագությունները: Գտնված են օպտիմալ պայմաններ, երբ ապահովվում է 3-քլոր-2-բուտեն-1-ոլի ստացման առավելագույն ելքը:

KINETIC STUDIES OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE HYDROLYSIS
AND OPTIMAL CONDITIONS FOR 3-CHLORO-2-BUTENE-1-OL
PREPARATION

F. Kh. SNGRIAN, H. H. JANIKIAN, G. P. MATSOYAN and K. Tz. TAHMAZIAN

The hydrolysis of 1,3-dichloro-2-butene of 60—90° and at 1÷6,5:1 weight ratio of dichlorobutene to water has been studied. The rates of compounds changes during the reaction process have been determined by GLC analysis method. The optimal conditions for 3-chloro-2-butene-1-ol preparation with maximum yields have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мкрян М., Бабян В. О., Папаян Н. А. — Изв. АН АрмССР, 1947, т. 5, № 1, с. 17.
2. Hatch L. F., Ballin G. — Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1039.
3. Hatch L. F., Hudson P. S. — Am. Chem. Soc., 1950, 4. 72, p. 25 5

Армянский химический журнал., т. 43, № 10, стр. 635—639 (1990 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.776+546.786

КОМПЛЕКСОНАТЫ МОЛИБДЕНА (VI) И ВОЛЬФРАМА (VI)

I. РАЗНОЯДЕРНЫЕ НИТРИЛОТРИАЦЕТАТЫ Mo^{VI} И W^{VI}
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

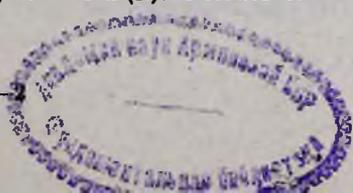
Н. В. АСАТРЯН, З. Ш. МГОЯН, Е. О. ДОБРИКОВА и Ж. Х. ГЮЛЬБЕКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Научно-производственное объединение ИРЕА, Москва

Поступило 14 XII 1987

Методами ИК и электронной спектроскопии и рН-метрического титрования исследованы реакции взаимодействия нитрилотриацетатов молибдена (VI) и вольфрама (VI) с нитрилотриацетатами меди (II) и никеля (II). Установлено образование в

635.



водных растворах разноядерных комплексонов состава $[M - M'(Nta)]^{4-}$ ($M = Mo^{VI}$, W^{VI} ; $M' = Cu^{II}$, Ni^{II} ; Nta^{3-} — анион нитрил триуксусной кислоты). Определены константы равновесия соответствующих реакций и предложено строение разноядерных комплексонов

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Как было показано ранее, в водных растворах шестивалентные молибден и вольфрам образуют с аминополикарбоновыми кислотами комплексы, в которых центральный атом в зависимости от pH входит в виде триоксо- либо диоксогруппы, и их взаимопревращение происходит через стадию образования комплексов, в которых оксогруппа центрального атома имеет состав (MO_2OH) ($M = Mo^{VI}$, W^{VI}) [1, 2]. Можно было ожидать, что результатом взаимодействия комплексов состава $[(MO_2OH)Nta]^{2-}$ с комплексами $[M'Nta]^-$ ($M' = Cu^{II}$, Ni^{II}), в которых центральный атом имеет ненасыщенную координационную сферу, может быть замещение протона оксогруппы молибдена (VI) или вольфрама (VI) с образованием разноядерного комплексоновата в виде димера состава $[(Nta)MO_2(\mu-O)M'(Nta)]^{4-}$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Растворы комплексов состава $[MO_3Nta]^{3-}$ и $[M'Nta]^-$ получали при комнатной температуре растворением оксидов молибдена (VI) и вольфрама (VI) и основных карбонатов меди (II) и никеля (II) и нитрилтриуксусной кислоты в водных растворах гидроксида натрия в молярных соотношениях $NaOH:MO_3:H_3Nta = 3:1:1$ (pH ~ 6) и $NaOH:M'(CO_3)M'(OH)_2:H_3Nta = 2:1:2$ (pH ~ 6—7). Ионную силу, равную 1,5 моль/л, создавали перхлоратом натрия. В качестве титранта использовали 0,1 н раствор соляной кислоты, приготовленный из фиксаля. Электронные спектры растворов получены на спектрофотометрах «СФ-26» и «SPECORD M 40». Измерения pH растворов проводили pH-метром «рН-262» при температуре растворов 25°.

Предварительно были получены электронные спектры растворов комплексов $[M'Nta]^-$ и $[M'(Nta)_2]^{4-}$, а также спектры растворов, содержащих эквимольные количества комплексов $[M'Nta]^-$ и $[(MO_3)Nta]^{3-}$ (рис.). Большая интенсивность полос в спектрах систем $[M'Nta]^- - [(MO_3)Nta]^{3-}$, по сравнению со спектрами комплексов $[M'Nta]^-$ и $[M'(Nta)_2]^{4-}$, указывает на то, что в системах $[M'Nta]^- - [(MO_3)Nta]^{3-}$, кроме реакций распада комплекса $[(MO_3)Nta]^{3-}$ и образования комплекса $[M'(Nta)_2]^{4-}$, происходит образование новых комплексов с участием центральных атомов Cu^{II} и Ni^{II} .

С целью определения химической модели описываемых систем были сняты ИК спектры продуктов, выделенных из растворов, содержащих эквимольные количества исходных комплексов, с помощью этанола. В ИК спектрах (табл.) в диапазоне 1610—1580 cm^{-1} имеются полосы, относящиеся, согласно [3], к валентным колебаниям координированных карбоксильных групп. В области валентных колеба-

лий связей $M-O (=O)$ имеются две группы полос, число и расположение которых характерно для группы $MO_2(\mu-O)$ [4]: две полосы с волновыми числами 920 и 880—860 cm^{-1} и полоса в диапазоне 790—770 cm^{-1} , причем первые две относятся к колебаниям связей металл—концевые атомы кислорода, а третья—к колебаниям связи металл—мостиковый атом кислорода.

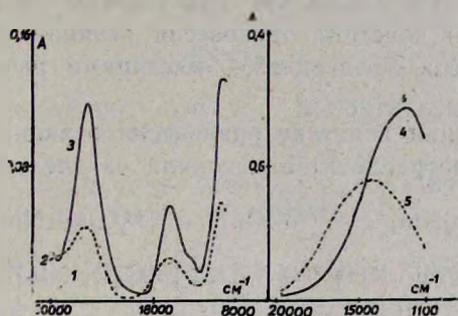


Рис. Примеры электронных спектров комплексов $[NiNta]^-$ (1), $[Ni(Nta)_2]^{4-}$ (2), $[MoO_3Nta]^{3-}-[NiNta]^-$ (3), $[CuNta]^-$ (4), $[Cu(Nta)_2]^{4-}$ (5), $[MoO_3Nta]^{3-}-[CuNta]^-$ (6).

Таблица

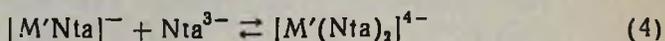
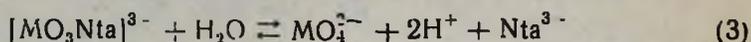
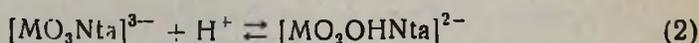
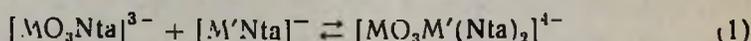
Волновые числа некоторых полос ИК спектров продуктов взаимодействия $[MO_3Nta]^{3-}$ с $[M'Nta]^-$ и их отнесения

№	Система	ν_{COO}^{as}	$\nu_{M=O}$	$\nu_{M-O-M'}$
I	$Mo^{VI}-Cu^{II}-Nta$	1595	891 920	775
II	$Mo^{VI}-Ni^{II}-Nta$	1600	895 925	785
III	$W^{VI}-Cu^{II}-Nta$	1600	895 920	780
IV	$W^{VI}-Ni^{II}-Nta$	1600	890 920	785

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате взаимодействия комплексов $[M'Nta]^-$ и $[MO_3Nta]^{3-}$ образуются разноядерные комплексы, в которых центральные атомы M' и M соединены мостиковым атомом кислорода. Представляло интерес выяснить характер координации нитрилотриацетат-ионов с центральными атомами. Как показал РСА комплексов $K_3[MoO_3Nta] \cdot H_2O$ и $Na_2[Mo_2O_5(HNta)_2] \cdot 8H_2O$, в этих соединениях одна карбоксильная группа свободна, т. е. потенциально тетраденатный лиганд— Nta^{3-} проявляет денатность, равную трем [4, 5]. Это является следствием отсутствия у центрального атома вакантных орбиталей, способных к перекрыванию с атомной орбиталью седьмого донорного атома [6, 7]. По расчетам авторов, для координации свободной карбоксильной группы лиганда, связанного двумя другими группами с цент-

ральным атомом М, с центральным атомом М' в разноядерном комплексе стерических препятствий нет. Согласно работе [3], полосы валентных колебаний координированных и некоординированных ионизированных карбоксильных групп могут перекрываться в области 1630—1600 см⁻¹. Поэтому определение по ИК спектрам координации свободной СОО⁻-группы с центральным атомом М' представляется затруднительным. Определенную информацию об этом может дать сравнение величин констант равновесия реакций образования разноядерных комплексов с лигандами, имеющими разное число карбоксильных групп.

При определении констант равновесия реакций образования разноядерных нитрилотриацетатов исходили из следующих реакций:



Константа равновесия реакции (1) образования разноядерных комплексов определяется соотношением:

$$K = \frac{(\text{C}_M^0 - A - \text{C}_{\text{H}^+}^0 + [\text{H}^+])[\text{H}^+]}{A[\text{H}'^+](A + \text{C}_{\text{H}^+}^0 - [\text{H}^+])^{1/2}}$$

полученным из уравнений материального баланса, где

$$A = \frac{\text{C}_{\text{H}^+}^0 - [\text{H}^+]}{K_2[\text{H}^+]}$$

C_M^0 — общая концентрация М; $\text{C}_{\text{H}^+}^0$ — общая, а $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов водорода; K_2 , K_3 и K_4 — константы равновесия реакций (2), (3) и (4), соответственно. Расчеты проводили на ЭВМ „СМ-4“ с применением метода наименьших квадратов. Были получены следующие величины констант: для системы $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (1,8 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{Mo}^{\text{VI}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{W}^{\text{VI}} - \text{Cu}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (1,9 \pm 0,1) \cdot 10^4$, для $\text{W}^{\text{VI}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Nta}$ $K = (2,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$.

ՄՈՒԻՔԻՆԻ (VI) ԵՎ ՎՈՒՅԻՐԱՄԻ (VI) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆԱՏՆԵՐԸ

1. Mo^{VI} -ի եւ W^{VI} -ի եւսուր միջոնԿԱՅԻՆ ԵՆՏՐԻՄԵՐԻԱՅՏԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Ե. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Զ. Շ. ՄՇՈՅԱՆ, Ե. Օ. ԴՈՐՐԻՎՈՎԱ և Ժ. Խ. ԳՅՈՒԼՐԵԿՅԱՆ

Էլեկտրոնային և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ և pH-մետրիկ տիտրաման մեթոդներով ուսումնասիրվել են ջրային լուծույթներում մուլիբդենի (VI) և վոլֆրամի (VI) նիտրիլտրիացետատների փոխազդեցության ռեակցիաները

նիկելի (II) և պղնձի (II) նիտրիլտրիացետատների հետ: Հաստատված է խառը միջուկային կոմպլեքսոնատների առաջացումը հետևյալ բաղադրությամբ՝ $[MO_3M'(Nta)_2]^{4-}$, որտեղ $M = Mo^{VI}, W^{VI}$, $M' = Cu^{II}, Ni^{II}$, Nta^{3-} -ն նիտրիլտրի քացախաթթվի անիոն է: Որոշված են համապատասխան ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները և հետևություն է արված ստացված խառը միջուկային կոմպլեքսոնատների կառուցվածքի մասին:

THE COMPLEXES OF MOLYBDENUM (6+) AND TUNGSTEN (6+)

I. HETERONUCLEAR Mo^{VI} AND W^{VI} NITRILTRIACETATES IN AQUEOUS SOLUTIONS

N. V. ASSATRIAN, Z. Sh. MHOYAN, E. O. DOBRIKOVA
and Zh. Kh. GYULBEKIAN

By IR, electron spectroscopy and pH-metric titration methods the reactions of Mo^{VI} or W^{VI} nitril triacetates with Cu^{II} or Ni^{II} nitril triacetates have been studied. The formation of heteronuclear complexes $[MO_3M' (Nta)_2]^{4-}$ ($M = Mo^{VI}, W^{VI}$; $M' = Cu^{II}, Ni^{II}$, Nta^{3-} — anion of nitril triacetic acid) in aqueous solutions has been shown. The equilibrium constants of the reactions have been determined. The structure of the complexes is discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kula R. J., Rabenstein D. L. — Anal. Chem., 1966, v. 38, № 13, p. 1934.
2. Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Проблемы химии комплексонов. Калинин, КГУ, 1985, с. 18.
3. Накамото К. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 279.
4. Knobler C. B., Robinson W. T., Wilkins C. J., Wilson A. J. — Acta cryst., 1983, с. 39, p. 443.
5. Butcher R. J., Penfold B. R. — J. Cryst. and Mol. Struct., 1976, v. 6, № 1, p. 13.
6. Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 233.
7. Мгоян Э. Ш., Каражас Е. И., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 8, с. 494.