

Г. М. ЛАРИН, академик АН ТаджССР П. М. СОЛОЖЕНКИН, Е. В. СЕМЕНОВ

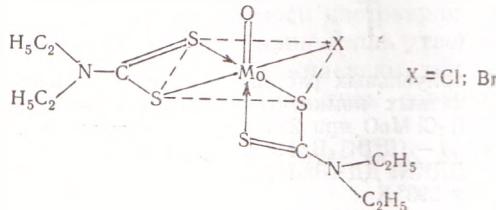
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НАТРИЯ С ОКСОМОЛИБДЕНОМ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТАХ

Ранее методом э.п.р. были изучены диэтилдитиокарбаматные (ДДК) комплексы молибденила, полученные в различных неорганических кислотах⁽¹⁾. На основании проведенных исследований авторам не удалось установить состав и строение образующихся комплексов. Для установления состава и строения образующихся комплексов нами методом э.п.р. было изучено комплексообразование ДДК натрия с MoO(III) в концентрированных HCl, HBr, HF. Исследования были выполнены на радиоспектрометре марки JES-3BX в растворах в температурном интервале 330–200° К и в толуольных стеклах при 77° К.

Синтез комплексов осуществлялся по методике, описанной в работе⁽¹⁾. На рис. 1, 1, 2 представлен спектр э.п.р. комплекса ДДК с MoO(III), полученного в среде концентрированной HCl и экстрагированного толуолом ($g_s=1,963$, комплекс I). При комнатной температуре на интенсивной линии от четных изотопов молибдена наблюдается плохо разрешенная д.с.т.с. (рис. 1, 1). При охлаждении образца разрешение д.с.т.с. улучшается (рис. 1, 2). Из рис. 1, 2 хорошо видно, что д.с.т.с. состоит из 4 линий с величиной расщепления 3,5 э. На рис. 1, 3 изображен спектр э.п.р. комплекса ДДК с MoO(III), полученного в среде концентрированной HBr ($g_s=1,980$, комплекс II). Он состоит из интенсивного квартета с величиной расщепления 14 э. С двух сторон от интенсивного спектра наблюдается по 7 компонент меньшей интенсивности.

Сравнивая спектры э.п.р. комплексов MoO(III) с ДДК, полученных в среде HCl и HBr, можно сделать вывод, что в первом случае наблюдается д.с.т.с. от одного атома Cl^{35, 37} ($a_{Cl}=3,5$ э), а во втором — от одного атома Br^{79, 81} ($a_{Br}=14$ э).

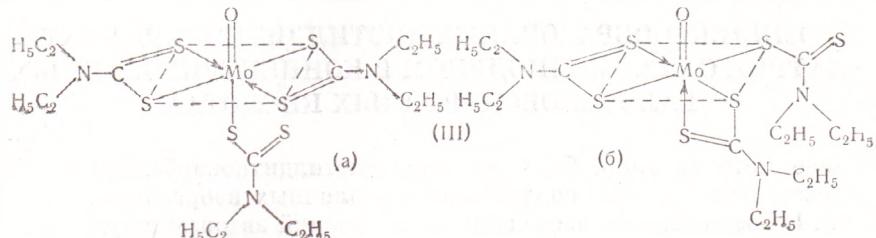
Таким образом, на основании приведенных данных для комплексов I и II, можно предложить следующее строение:



При синтезе ДДК комплекса MoO(III) в среде концентрированной 40% HF получается соединение, спектр э.п.р. которого состоит из интенсивной линии от четных изотопов молибдена и 6 слабых линий с.т.с. от ядер нечетных изотопов молибдена (рис. 1, 4, комплекс III). g_s -Фактор комплекса III равен 1,978. Остальные параметры всех изученных комплексов приведены в табл. 1.

Комплекс III можно получить также из комплексов I [(ДДК)₂ClMoO] и II [(ДДК)₂BrMoO], если их толуольные растворы несколько минут

встряхивать с твердым $(C_2H_5)_2NCSSNa$. Следовательно, в обоих случаях происходит замещение анионов Cl или Br на анион ДДК, т. е. комплекс III имеет состав $(DDK)_3MoO$. При синтезе в среде 40% HF и в разбавленных HCl и HBr атом галогена не входит в координационную сферу Mo, а сразу образуется комплекс III. Для него можно предложить две структурные формулы:



На наш взгляд, предпочтение необходимо отдать формуле (б) по следующим соображениям: во-первых, прочность связи Mo—S в аксиальном положении меньше, чем в экваториальной плоскости, поэтому выгоднее иметь три валентных связи в экваториальной плоскости, а координацион-

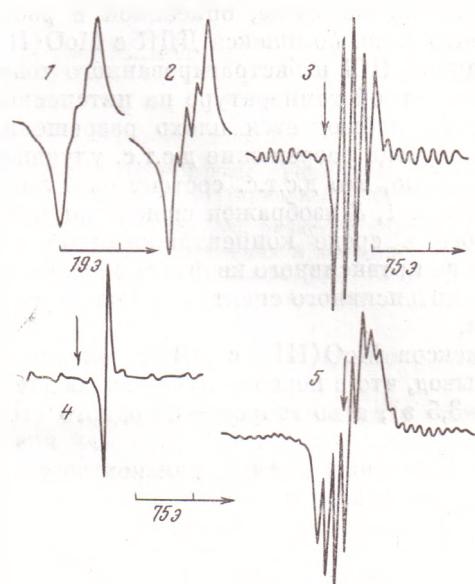


Рис. 1. Спектры э.п.р. толуольных растворов диэтилдитиокарбаматных комплексов MoO (III): 1, 2 — $(DDK)_2Cl MoO$ при 293 и 243° К соответственно; 3 — $(DDK)_2Br MoO$, 4 — $(DDK)_3MoO$; 5 — $DDKNa DDKBr_2MoO$; 3, 4, 5 — при 293° К

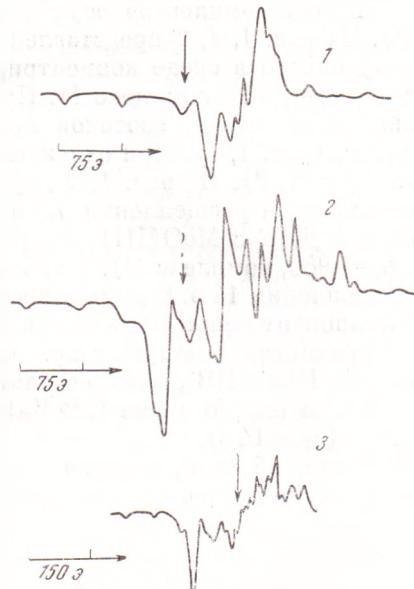
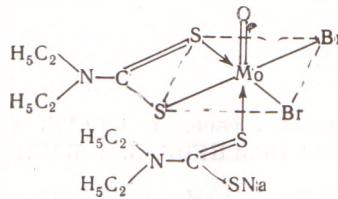


Рис. 2. Спектры э.п.р. диэтилдитиокарбаматных комплексов MoO (II) в толуольных стеклах при 77° К: 1 — $(DDK)_2ClMoO$; 2 — $(DDK)_2BrMoO$; 3 — $DDKNa DDKBr_2MoO$

ную связь в аксиальном положении; во-вторых, по-видимому, происходит простое замещение Cl или Br на анион ДДК без существенной перестройки положения лигандов.

В том случае, если синтез комплекса ДДК с MoO(III) в среде концентрированной HBr проводить при кипячении или длительном перемешивании (5 час.), образуется комплекс IV, спектр э.п.р. которого приведен на рис. 1, 5. На интенсивной линии от четных изотопов Mo и на линиях с.т.с. от ядер нечетных изотопов молибдена наблюдается д.с.т.с. из 7 линий. Она обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалент-

ными атомами Br^{79, 81}. Комплекс IV, по-видимому, имеет следующее строение:



Все попытки получить комплексы MoO(III) с большим количеством атомов Cl и Br, чем описанные выше, а также комплекс с фтором не привели к успеху.

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. комплексов MoO (III) с ДДК натрия

	Соединения			
	I	II	III	IV
$g_s \pm 0,003$	1,963	1,980	1,978	1,999
$a_{Mo} \pm 1 \text{ э}$	49	42	39	44
$a_{Cl} \pm 0,2 \text{ э}$	3,5	—	—	—
$a_{Br} \pm 0,2 \text{ э}$	—	14	—	11,5
$g_{\parallel} \pm 0,003$	1,983	2,013	1,978	2,075
$g_{\perp} \pm 0,003$	1,953	1,957	1,978	1,964
$A_{Mo} \pm 1 \text{ э}$	75	65	39	65
$B_{Mo}^* \pm 1 \text{ э}$	36	31	39	34
$A_{Cl} \pm 1 \text{ э}$	11	—	—	—
$A_{Br} \pm 1 \text{ э}$	—	32	—	25

* Вычислено по формуле $B = (3a - A)/2$.

В спектре э.п.д. комплекса I при 77° К в перпендикулярной ориентации разрешается д.с.т.с. от атома хлора, а в спектрах комплексов II и IV — от одного и двух атомов брома соответственно (рис. 2). Спектры э.п.р. комплексов II и IV в стеклах имеют сложный характер. Параметры спинового гамильтониана, полученные из экспериментальных спектров, требуют уточнения на ЭВМ, поскольку не удалось достоверно отнести некоторые линии в экспериментальном спектре. Можно лишь утверждать, что в спектрах нет линий, относящихся к другим комплексам, так как при различных условиях синтеза этих соединений получались совершенно одинаковые спектры.

Спектр э.п.р. комплекса III в стекле при 77° К описывается изотропным спиновым гамильтонианом.

Институт химии
Академии наук ТаджССР
Душанбе

Институт общей и неорганической химии
им. Н. Д. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. С. Гарифьянов, С. Е. Каменев, И. В. Овчинников, Теоретич. и эксп. хим., 3, 5, 661 (1967).