

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ,
С. П. ПЕТРОСЯНЦ, В. П. ТАРАСОВ

СПЕКТРЫ Я.М.Р. F^{19} ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ФТОРОКОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

В работах (1-4) было показано, что анион $[MoO_2F_4]^{2-}$ ($M=Mo$ и W) в соответствующих солях и в растворе имеет октаэдрическую конфигурацию с нелинейным расположением атомов кислорода. Нами были изучены фторокомплексы молибдена и вольфрама в водных растворах методом я.м.р. F^{19} . Прибор и использованная методика описаны ранее (4).

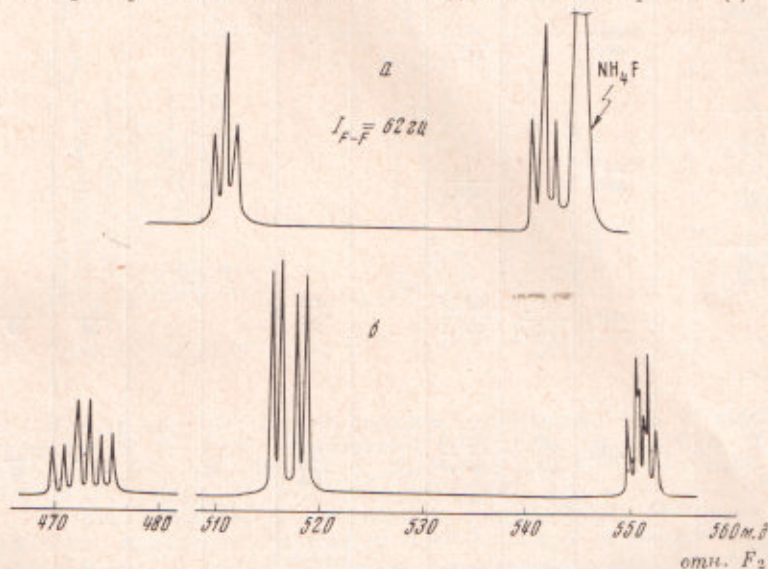
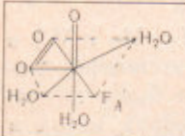
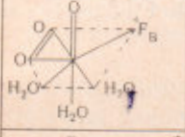
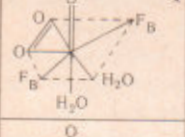
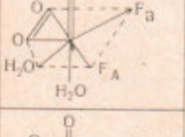
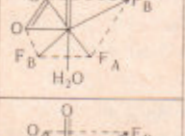
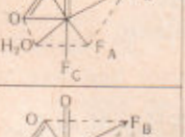
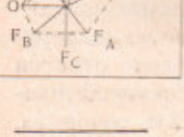


Рис. 1. Спектр я.м.р. F^{19} водного раствора $(NH_4)_2MoO_2F_4$ с добавкой NH_4F при -17° (а) и с добавкой H_2O_2 при -20° (б)

На рис. 1а показан спектр я.м.р. F^{19} раствора соли $(NH_4)_2MoO_2F_4$, к которому для замедления обмена атомов фтора добавлен фтористый аммоний (4). Спектр соответствует типу A_2B_2 и подтверждает неэквивалентность атомов фтора в анионе $[MoO_2F_4]^{2-}$. Триплет в сильном поле отнесен к атомам фтора в транс-положении к кислороду (4). Диоксотетрафтороанионы молибдена и вольфрама легко реагируют с перекисью водорода, образуя оксопероксофторокомплексы, для которых характерна форма пентагональной бипирамиды (5, 6). На рис. 1б приведен спектр раствора, содержащего $(NH_4)_2MoO_2F_4$ и H_2O_2 в мольном отношении 1 : 1. Спектр соответствует типу AB_2C (6). Оксопероксофторокомплексы с числом атомов фтора < 4 получены при введении H_2O_2 в раствор MoO_2F_2 или $NHMoO_2F_3$. В табл. 1 представлены найденные нами формы пероксофторидов молибдена. Из сравнения химических сдвигов атомов фтора в положениях А, В и С следует, что фтор в положении А наиболее чувствителен к соседним лигандам. Значения J_{F-F} в оксопероксотетрафторокомплексе отличаются от J_{F-F} для диоксотетрафторокомплекса: взаимодействие атомов фтора в положении А и В значительно больше ($128 \div 138$ гц), чем в октаэдре (62 гц).

Таблица 1

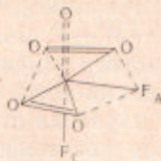
Состав, строение, химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для оксопероксофторомолибдатов и вольфраматов*

Комплекс	Спектр	Химический сдвиг, м. д. отн. F ₂			J _{F-F} , Гц			J _{W-F} , Гц		
		F _A	F _B	F _C	F _A -F _B	F _A -F _C	F _B -F _C	W-F _A	W-F _B	W-F _C
	Синглет	$\frac{448,3}{477,0}$								
	Синглет		$\frac{502,5}{512,4}$							
	Синглет			$\frac{521,3}{521,3}$						
	AB	$\frac{457,7}{478,0}$	$\frac{502,8}{508,1}$		$\frac{136}{130}$			$\frac{32}{32}$	$\frac{80}{80}$	
	AB ₂	$\frac{462,0}{482,3}$	$\frac{515,5}{518,1}$		$\frac{138}{134}$			$\frac{34}{34}$	$\frac{65}{65}$	
	ABC	$\frac{470,2}{488,1}$	$\frac{507,3}{511,6}$	$\frac{\sim 557}{\sim 558}$	$\frac{128}{122}$	$\frac{68}{77}$	$\frac{42}{48}$			
	AB ₂ C	$\frac{477,5}{492,1}$	$\frac{520,0}{523,1}$	$\frac{557,7}{558,6}$	$\frac{130}{124}$	$\frac{64}{70}$	$\frac{47}{51}$	$\frac{37,5}{37,5}$	$\frac{65,5}{65,5}$	$\frac{51,5}{51,5}$

* Для каждого комплекса верхняя строка относится к оксопероксофторомолибдату, нижняя — к оксопероксофторовольфрамату.

На рис. 2 приведен спектр я.м.р. F¹⁹ водного раствора, содержащего 55% W (отношение F:W = 2,3) и перекись водорода. В табл. 1 показаны обнаруженные нами семь форм оксопероксофторовольфраматов. Как и в случае молибдена, образуются преимущественно формы, содержащие фтор в положении B. По-видимому, атом фтора, находящийся в положении C, испытывает влияние «илового» кислорода и легко замещается на молекулу воды. В отличие от оксопероксофторомолибдатов, изменение концентрации H₂O₂ в растворе не сказывается на содержании и составе

оксопероксофторовольфраматов. Однако при длительном кипячении $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ с 30% H_2O_2 образуется дипероксоформа:



В спектре я.м.р. F^{19} этого комплекса наблюдали два дублета с химическими сдвигами 561,7 и 574,5 м.д. и $J_{\text{F}-\text{F}} = 80$ гц.

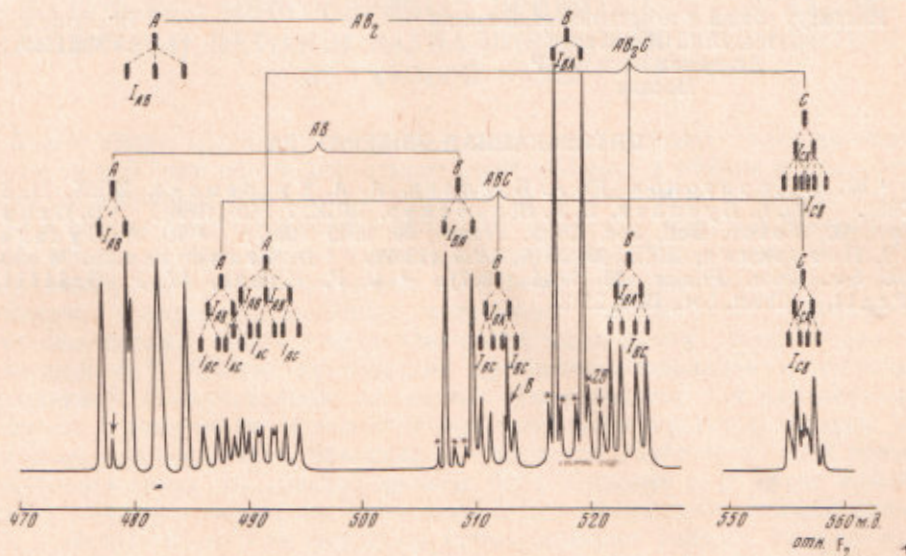


Рис. 2. Спектр я.м.р. F^{19} водного раствора, содержащего 55% W и 5,7% H_2O_2 (отношение $\text{F}:\text{W} = 2,3$), температура -20° : A — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, B — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$, 2B — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, AB — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_2\text{F}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, ABC — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_2\text{F}_2\text{F}_2\cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, AB_2 — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_2\text{F}_2\text{H}_2\text{O}]^-$, AB_2C — $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_2\text{F}_2\text{F}_2\text{C}]^{2-}$. Звездочкой отмечены сателлиты от взаимодействия $\text{W}^{183} - \text{F}^{19}$.

Интересно проследить за изменением $J_{\text{W}-\text{F}}$ при переходе от $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ к $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$. В случае $[\text{WO}_2\text{F}_4]^{2-}$ константы спин-спинового взаимодействия вольфрам — фтор составляли 118 и 50 гц для атомов фтора в цис- и транс-положении к кислороду (4). Для $[\text{WO}(\text{O}_2)\text{F}_4]^{2-}$ константы спин-спинового взаимодействия вольфрам-фтор равны 37,5; 65,5 и 51,5 гц для F_A , F_B и F_C соответственно. Константа $J_{\text{W}-\text{F}_C}$ имеет почти одно и то же значение для октаэдрической и бипирамидальной конфигурации (50 и 51,5 гц). Постоянство $J_{\text{W}-\text{F}}$ говорит о сохранении транс-влияния кислорода при переходе от октаэдра к бипирамиде.

Наибольшие изменения произошли в $J_{\text{W}-\text{F}}$ для атомов фтора, лежащих в экваториальной плоскости бипирамиды, из-за присутствия пероксогруппы. В результате присоединения к вольфраму O_2^{2-} угол $\text{F}_B - \text{W} - \text{F}_A$ стал меньше 180° , что повлекло падение $J_{\text{W}-\text{F}}$ с 118 до 65,5 гц, по-видимому, за счет изменения $d_{\pi} - p_{\pi}$ -взаимодействий $\text{W} - \text{F}$. В этом смысле влияние пероксогруппы в экваториальной плоскости можно рассматривать как своеобразный случай цис-эффекта в комплексной молекуле, сопровождающийся одновременно заметным транс-влиянием, которое проявляется в снижении величин $J_{\text{W}-\text{F}}$ до 37,5 гц.

Обращает внимание изменение констант спин-спинового взаимодействия фтор — фтор. Если учесть, что спин-спиновое взаимодействие переда-

ется по связи $M-F$, то можно было бы ожидать наибольшее значение J для атомов F_B и F_C . Значительное увеличение $J_{F_A-F_B}$ (с 60 до 124 гц) при уменьшении J_{W-F} означает, что взаимодействие фтор—фтор осуществляется не только через связь $F-W-F$, но и имеет место так называемое взаимодействие через пространство, обусловленное особенностями расположения атомов фтора в координационной сфере. Если иметь в виду, что, по аналогии с молибденом, при переходе от октаэдра $[WO_2F_4]^{2-}$ к бипирамиде $[WO(O_2)F_4]^{2-}$ межатомные расстояния $W-F$ существенно не изменились (^{3, 5}), но атом вольфрама в экваториальной плоскости увеличил число соседних атомов с четырех до пяти, то такой рост $J_{F_A-F_B}$ можно объяснить более плотной упаковкой атомов фтора в плоскости.

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

Поступило
15 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев, А. А. Кузнецова, ЖНХ, 11, 821 (1966). ² Ю. А. Буслаев, В. А. Щербаков, ЖСХ, 7, 345 (1966). ³ D. Grandjean, R. Weiss, Bull. Soc. Chim. France, 36, 3049 (1967). ⁴ Ю. А. Буслаев, С. П. Петросянц, ЖСХ, 10, № 6, 1105 (1969). ⁵ D. Grandjean, R. Weiss, Bull. Soc. Chim. France, 36, 3044 (1967). ⁶ D. F. Evans, W. P. Griffith, L. Pratt, J. Chem. Soc., 1965, 2182.