

УДК 546.161+546.131+546.883

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ, Е. Г. ИЛЬИН,
С. В. БАЙНОВА, М. Н. КРУТКИНА

ЦИС-, ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРОХЛОРИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В РАСТВОРЕ

Колдиц и Фурхт (1) получили $NbCl_4F$ при взаимодействии $PCl_5 \cdot NbCl_5$ с AsF_3 . Аналогичным образом был получен и $TaCl_4F$ (2). Колдиц, Калов и Гриммер (3) путем сплавления пентахлоридов и пентафторидов ниобия и тантала получили ряд смешанных фторохлоридов состава MCl_4F , MCl_3F_2 , MCl_2F_3 , $TaCl_{1,7}F_{3,3}$, $TaCl_{2,3}F_{2,7}$, $NbCl_{1,6}F_{3,4}$ и $NbCl_{2,2}F_{2,8}$ и исследовали их методом я.м.р. F^{19} в кристаллическом состоянии и в расплаве. В расплавленном состоянии в спектрах $TaCl_2F_3$ и $TaCl_{1,7}F_{3,3}$ обнаружено две линии, причем сигнал в более слабом поле при -190 м.д. (относительно CF_3COOH) отнесен к концевым атомам фтора, а линия при -20 м.д. к мостиковым. В спектрах расплавов соединений ниобия был обнаружен только один сигнал.

Целью настоящей работы было изучение состава и строения фторохлорокомплексов ниобия и тантала в растворе ацетонитрила методом я.м.р. F^{19} . Рабочие растворы содержали 19 и 25 вес. % пентахлоридов ниобия и тантала соответственно. Пентахлорид тантала получали хлорированием

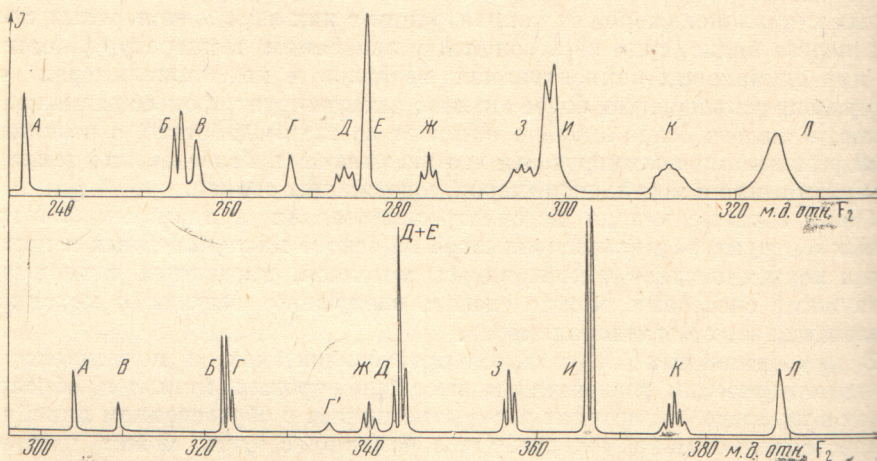
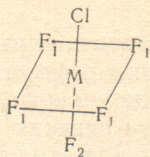


Рис. 1. Спектры я.м.р. F^{19} растворов $NbCl_5 : 3HF$ (вверху) и $TaCl_5 : 3HF$ (внизу). А — транс- $[MF_2Cl_4]^-$; Б — F_1 транс- $[MF_3Cl_3]^-$; В — $[MFCl_5]^-$; Г — цис- $[MF_2Cl_4]^-$; Г' — цис- $[MF_3Cl_3]^-$; Д — F_1 цис- $[MF_4Cl_2]^-$; Е — транс- $[MF_4Cl_2]^-$; Ж — F_2 транс- $[MF_3Cl_3]^-$; З — F_2 цис- $[MF_4Cl_2]^-$; И — F_1 $[MF_5Cl]^-$; К — F_2 $[MF_5Cl]^-$; Л — $[MF_6]^-$

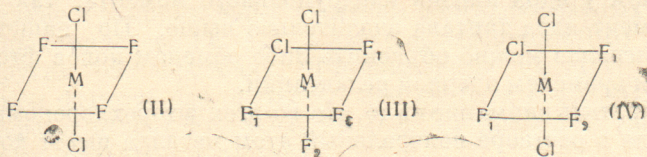
металла элементарным хлором. В работе использовали пентахлорид ниобия марки ч.д.а. В исходные растворы вводили раствор HF в ацетонитриле до определенного соотношения $MCl_5 : HF$. Спектры я.м.р. F^{19} снимались на приборе «Varian» 56,4/60 Å в интервале температур от -30 до -60° .

В спектре раствора $NbCl_5 : 3HF$ (рис. 1) присутствует 11 сигналов. Широкий сигнал в самом сильном поле при 325,5 м.д. относительно F_2 принадлежит $[NbF_6]^-$, что совпадает с данными работы (4). Дублет при 299,5 м.д. и квинтет при 343,5 м.д. с соотношением интенсивностей 4:1

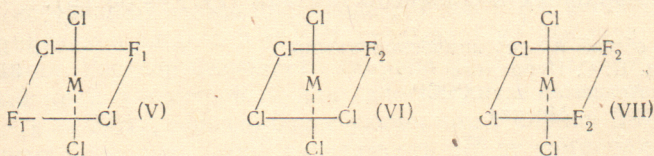
связаны с присутствием в растворе октаэдрического аниона $[\text{NbF}_5\text{Cl}]^-$ с четырьмя эквивалентными положениями атомов фтора в экваториальной плоскости и одним в транс-положении к хлору.



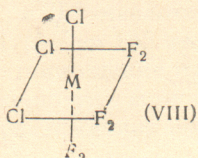
Синглет при 277,5 м.д. отнесен к транс-форме $[\text{NbF}_4\text{Cl}_2]^-$ (II), а два триплета при 275,0 и 296,2 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 1 к цис- $[\text{NbF}_4\text{Cl}_2]^-$ (III), причем триплет в более сильном поле отвечает атому фтора, расположенным в транс-положении к хлору (F_2). Дублет при



354,7 м.д. и триплет при 285,0 м.д. с соотношением интенсивностей 2 : 1 связаны с образованием в растворе аниона $[\text{NbF}_3\text{Cl}_3]^-$ (IV) с двумя эквивалентными положениями атомов фтора в транс-положении друг к другу (F_2) и одним в транс-положении к хлору (F_2). Следует отметить, что разность значений химических сдвигов сигналов от атомов фтора F_1 возрастает с увеличением числа атомов хлора в комплексе: для $[\text{NbF}_5\text{Cl}]^-$ $\delta\text{F}_2 - \delta\text{F}_1$ составляет 14 м.д., для цис- $[\text{NbF}_4\text{Cl}_2]^-$ 21,8 м.д., а для $[\text{NbF}_3\text{Cl}_3]^-$ 30,3 м.д. Химические сдвиги сигналов от атомов фтора F_1 с увеличением числа атомов хлора в анионе сдвигаются в слабое поле в среднем на величину 23 м.д. На основании этих наблюдений, синглет в самом слабом поле при 236,0 м.д. отнесен нами к транс- $[\text{NbF}_2\text{Cl}_4]^-$ (V), а сигнал в более сильном поле при 257,5 м.д. к $[\text{NbFCl}_5]^-$ (VI). Синглет при 288,0 м.д., по-видимому, связан с присутствием в растворе аниона цис- $[\text{NbF}_2\text{Cl}_4]^-$ (VII). При повышении содержания HF в растворе комплексные формы, содержащие 1—3 атома фтора исчезают.



В спектре раствора $\text{TaCl}_5 : 3\text{HF}$ (рис. 1) сигнал в самом слабом поле при 304,5 м.д., по аналогии с фторохлоридными формами ниобия, отнесен нами к транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^-$ (V), а сигнал при 310,0 м.д. к аниону $[\text{TaFCl}_5]^-$ (VI). Синглет при 323,5 м.д., по-видимому, связан с образованием в растворе комплексной анионной формы цис- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^-$ (VII). Дублет при 322,5 м.д. и триплет при 340,0 м.д. отвечают существованию в растворе аниона транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$ (IV). Широкий сигнал при 338,1 м.д., по нашему мнению, появляется в результате образования в растворе аниона цис- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$ (VIII). Интенсивный узкий сигнал при 343,4 м.д. связан с при-



сутствием в растворе транс-[TaF₄Cl₂]⁻ (II), а два триплета с соотношением интенсивностей 1 : 1 принадлежат цис-[TaF₄Cl₂]⁻ (III). Дублет и квинтет при 366,3 и 376,5 м.д. относятся к аниону [TaF₅Cl]⁻. При увеличении содержания HF в растворе в спектре появляется сигнал при 389,4 м.д. от [TaF₆]⁻.

Нам кажется интересным обратить внимание на то обстоятельство, что в спектрах обнаруженных фторохлороформ ниобия и тантала резонансные сигналы от F₂ лежат в более сильном поле по сравнению с сигналами от F₁, причем разница в химических сдвигах $\delta F_2 - \delta F_1$ для одноименных форм в случае ниобия всегда выше, что может служить указанием на большую степень транс-влияния хлора вследствие увеличения ковалентности связи ниобий—хлор по сравнению со связью тантал—хлор. Следует отметить также, что сигналы от соединений ниобия более широкие, и разрешение значительно хуже. По-видимому, уширение сигналов нельзя объяснить наличием у ядра ниобия квадрупольного момента, так как квадрупольный момент ядра тантала значительно выше. По нашему мнению, уширение сигналов можно объяснить либо обменом ионов фтора, либо более коротким временем ядерной релаксации.

Важно обратить внимание на то, что во всех фторохлорокомплексах ниобия и тантала в растворе центральный атом металла имеет координационное число 6 с октаэдрическим расположением лигандов. На основании того, что химические сдвиги фторидов переходных металлов IV, V и VI групп лежат в более слабом поле по сравнению с химическими сдвигами фторидов элементов основных подгрупп, было сделано предположение ⁽⁵⁾ о способности переходных металлов к образованию ковалентной связи металл—фтор повышенной кратности. Сопоставление величин химических сдвигов одинаковых по составу комплексов ниобия и тантала показывает, что химические сдвиги фторохлоридных форм ниобия примерно на 65 м.д. лежат в более слабом поле по отношению к комплексным анионам тантала. Если принять, что для таких элементов-аналогов, какими являются ниобий и тантал, величина химического сдвига для форм одинакового состава и конфигурации отражает изменения в характере связи металл—фтор, то можно прийти к заключению, что связь ниобий—фтор более ковалентна и имеет повышенную кратность за счет π -связи. Это находит подтверждение также в том, что константа спин-спинового взаимодействия фтор—фтор в фторохлорокомплексах ниобия выше ($J_{F-F} = 50$ гц) по сравнению с к.с.с.в. F—F фторохлоридных комплексов тантала ($J_{F-F} = 36$ гц).

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

Поступило
31 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Kolditz, G. Furcht, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 312, 11 (1961). ² L. Kolditz, C. Kurschner, U. Calov, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 329, 172 (1962). ³ L. Kolditz, U. Calov, A.-R. Grimmer, Zs. Chem., 10, 35 (1970). ⁴ E. L. Muettterties, K. J. Packer, J. Am. Chem. Soc., 85, 3035 (1963). ⁵ Ю. А. Бугаев, В. А. Щербаков, ЖСХ, 7, 345 (1966).