

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

**СОСТАВ, ЦИС,- ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ
В РАСТВОРЕ ФТОРОБРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
НИОБИЯ И ТАНТАЛА**

Ранее методом я.м.р. F^{19} нами было показано существование в растворе цис- и транс-изомеров октаэдрических комплексных фторохлоридных анионов ниобия и тантала $[MF_nCl_{6-n}]^-$ и определены их состав и строение (1). Целью настоящей работы было изучение состава и строения

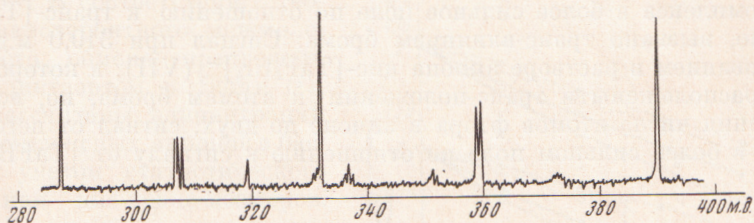
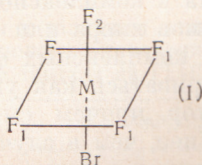


Рис. 1. Я.м.р. F^{19} спектр раствора пентабромиды тантала в ацетонитриле с отношением $HF : TaBr_5$, близким к 3

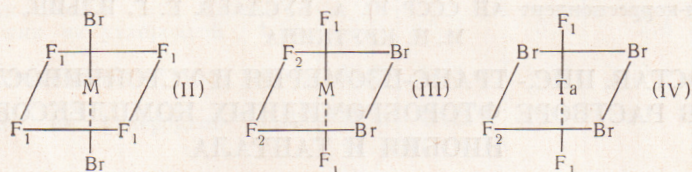
смешанных фторобромидных комплексов ниобия и тантала в растворе ацетонитрила методом я.м.р. F^{19} . Пентабромиды ниобия и тантала получали бромированием металла элементарным бромом, разбавленным аргоном. В исходные растворы пентабромидов ниобия и тантала в ацетонитриле, содержащие 20 и 35 вес. % пентабромидов соответственно, вводили раствор HF в ацетонитриле до отношения $HF : MBr_5$, близкого к 3, так как при таком отношении в растворе присутствует максимальное число различных комплексов. Спектры растворов снимались на приборе «Varian» 56/60A при температуре от -10 до -40° .

На рис. 1 приведен спектр раствора пентабромиды тантала в ацетонитриле с HF . Сигнал в самом сильном поле при 390 м.д. относительно F_2 принадлежит аниону $[TaF_6]^-$. Дублет и квинтет при 359,2 и 372,7 м.д. отвечает присутствию в растворе аниона $[TaF_5Br]^-$ (I) с четырьмя эквивалентными положениями атомов фтора в экваториальной плоскости и одним в транс-положении к атому брома.

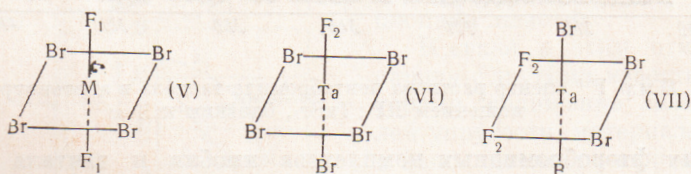


Для аниона $[TaF_4Br_2]^-$ возможно образование в растворе двух геометрических изомеров. Действительно, в спектре раствора нами обнаружен синглет при 331,6 м.д., отвечающий присутствию в растворе аниона транс- $[TaF_4Br_2]^-$ (II), а два триплета равной интенсивности при 331,2 и 351,3 м.д. относятся к аниону цис- $[TaF_4Br_2]^-$ (III), в котором два атома

Фтора расположены в транс-положении один к другому, а два других атома фтора находятся в транс-положении к атомам брома. Последним соответствует триплет, находящийся в более сильном поле. Для аниона $[\text{TaF}_3\text{Br}_3]^-$ нами обнаружено присутствие в растворе лишь цис-изомера (IV), которому в спектре отвечают дублет и триплет при 307,0 и 336,7 м.д.



Синглет в самом слабом поле, по аналогии с химическими сдвигами фторохлорокомплексов ниобия и тантала ⁽¹⁾, был отнесен к аниону транс- $[\text{TaF}_2\text{Br}_4]^-$ (V). Сигнал в более сильном поле при 308,0 м.д. отвечает присутствию в растворе аниона $[\text{TaFBr}_5]^-$ (VI). Смещение сигнала от этого комплекса в более сильное поле по отношению к транс- $[\text{TaF}_2\text{Br}_4]^-$, вероятно, вызвано транс-влиянием брома. Сигнал при 319,0 м.д. связан с образованием в растворе аниона цис- $[\text{TaF}_2\text{Br}_4]^-$ (VII), в котором атомы фтора расположены в транс-положении к атомам брома, но, вследствие увеличения числа атомов фтора в анионе до двух, сигнал от него должен лежать в более сильном поле по отношению к сигналу от $[\text{TaFBr}_5]^-$.



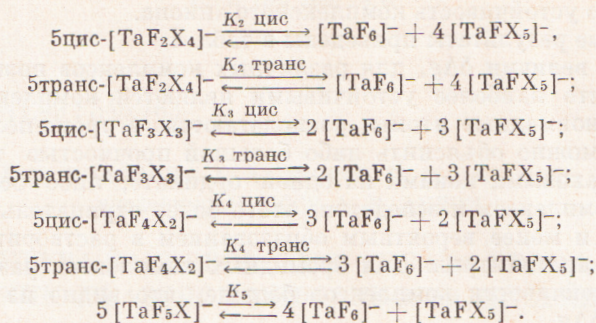
В спектре раствора, содержащего фторобромидные комплексы ниобия, нами было обнаружено семь сигналов. Синглет в самом сильном поле принадлежит аниону $[\text{NbF}_6]^-$. Два сигнала с соотношением интенсивности 4 : 1 при 292 и 309,6 м.д. связаны с образованием в растворе аниона $[\text{NbF}_5\text{Br}]^-$. Единичный сигнал при 269 м.д. отвечает присутствию в растворе аниона транс- $[\text{NbF}_4\text{Br}_2]^-$, а сигналы равной интенсивности при 268 и 290 м.д. относятся к аниону цис- $[\text{NbF}_4\text{Br}_2]^-$. Сигнал в самом слабом поле при 222 м.д., по-видимому, связан с присутствием в растворе аниона транс- $[\text{NbF}_2\text{Br}_4]^-$. Сигналов от других фторобромидных анионов ниобия не обнаружено.

Представляло интерес сравнить величины химических сдвигов я.м.р. F^{19} от фторохлоридных и фторобромидных анионов ниобия и тантала.

На рис. 2 представлен график зависимости химических сдвигов от числа атомов хлора или брома в комплексном анионе. Из графика видно, что с увеличением числа атомов хлора или брома в анионе химические сдвиги сигналов я.м.р. F^{19} от комплексных форм смещаются в более слабое поле, что может рассматриваться как указание на увеличение ковалентности связи металл — фтор, причем смещение сигналов бромсодержащих комплексов значительнее, чем в случае хлорсодержащих комплексов. Для всех комплексных анионов сигналы от атомов фтора F_2 лежат в более сильном поле по отношению к сигналам от F_1 для одного и того же комплекса, что связано с транс-влиянием хлора или брома соответственно.

Для получения количественной характеристики относительной устойчивости комплексов тантала в растворе нами рассчитаны константы равновесия реакций диспропорционирования смешанных анионов с образова-

измер [TaF₆]⁻ и [TaFX₅]⁻ по следующим схемам:



Константы равновесия рассчитывались на основании концентраций каждого комплексного аниона, определенных по интегральным интенсивностям сигналов в спектрах

я.м.р. F¹⁹. В соответствии с теорией равновероятного межмолекулярного обмена, предложенной Калингаэртом и Бэти (2), нами рассчитаны концентрации всех комплексных анионов в растворе с учетом статистического отношения цис-транс-изомеров. Дин и Эванс (3) провели расчеты подобного типа для смешанных фторсодержащих комплексов кремния, германия и олова с бидентатными лигандами. Концентрация каждого комплекса типа [TaF_nCl_{6-n}]⁻ принималась равной соответствующему терму биномиального разложения выражения (a + b)⁶, где a и b — концентрации [TaF₆]⁻ и [TaX₆]⁻ соответственно и (a + b) =

= 1 мол/л. Отсюда теоретическая концентрация комплексов была равна: [TaF₆]⁻ (a⁶); [TaF₅X]⁻ (6a⁵b); цис-[TaF₄X₂]⁻ (12a⁴b²); транс-[TaF₄X₂]⁻ (3a⁴b²); цис-[TaF₃X₃]⁻ (8a³b³); транс-[TaF₃X₃]⁻ (12a³b³); цис-[TaF₂X₄]⁻ (12a²b⁴); транс-[TaF₂X₄]⁻ (3a²b⁴) и [TaFX₅]⁻ (6ab⁵). Исходя из констант равновесия, рассчитаны величины изменения свободной энергии реакции по формуле $\Delta g = -\frac{RT}{3} \ln K_n$ для теоретического распределения и по экс-

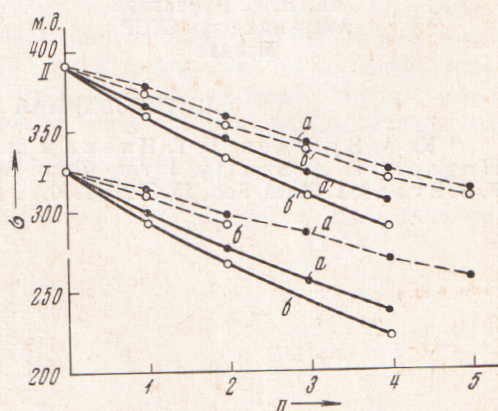


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов сигналов фторгалогенидных комплексов ниобия (I) и тантала (II) от числа атомов хлора (a) или брома (b) в анионе. Сплошные линии — сигналы от F₁, штриховые — от F₂

Таблица 1

Константы равновесия и величины изменения свободной энергии (ккал·моль⁻¹) реакций диспропорционирования смешанных фторгалогенидных комплексов тантала на [TaF₆]⁻ и [TaX₅F]⁻

Формула аниона	lg K _{теор}	Δg _{теор}	TaF _n Cl _{6-n}			TaF _n Br _{6-n}		
			lg K _n	Δg _n	δΔg _n	lg K _n	Δg _n	δΔg _n
Цис-[TaF ₂ X ₄] ⁻	-2,28	0,85	0,52±0,25	-0,2±0,09	-1,05	3,18±0,05	-1,2	-2,05
Транс-[TaF ₂ X ₄] ⁻	0,725	-0,27	1,15±0,3	-0,44±0,1	-0,16	0,94±0,05	-0,36	-0,08
Цис-[TaF ₃ X ₃] ⁻	-2,18	0,85	2,39±0,3	-0,91±0,1	-1,725			
Транс-[TaF ₃ X ₃] ⁻	-3,05	1,15	-1,35±0,22	0,52±0,1	-0,63	0,39±0,05	-0,15	-1,30
Цис-[TaF ₄ X ₂] ⁻	-3,85	1,44	-1,29±0,11	0,5±0,06	-0,94	1,17±0,05	-0,45	-1,89
Транс-[TaF ₄ X ₂] ⁻	-0,83	0,312	-0,96±0,03	0,37±0,03	0,068	-0,37±0,05	0,13	-0,182
Транс-[TaF ₅ X] ⁻	-3,11	1,17	-2,02±0,02	0,78±0,02	-0,39	-0,62±0,02	0,26	-0,91

периментальным данным для каждого комплексного аниона. Разность указанных величин изменений свободной энергии $\delta\Delta g_n$ характеризует относительную устойчивость комплексного аниона.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Сравнение величин $\delta\Delta g_n$ для различных комплексов позволяет сделать заключение, что наиболее устойчивыми являются комплексные анионы, в которых одноименные атомы располагаются в транс-положении друг к другу. Это можно объяснить либо большой прочностью трехцентровых связей с одинаковыми ионами на одной ординате, либо большой полярностью цис-комплексов и вследствие этого более отрицательной энтропией их сольватации и менее вероятным образованием в растворителе такой полярности как ацетонитрил. Для бромидных комплексов различие в относительной устойчивости комплексов больше, что видно из соответствующих величин $\delta\Delta g$.

Авторы выражают благодарность И. И. Моисееву за обсуждение работы и ценные замечания.

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

Поступило
2 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин и др., ДАН, 196, № 2, 374 (1971). ² G. Cailingaert, H. A. Beatty, J. Am. Chem. Soc., 61, 2748 (1939). ³ P. A. W. Dean, F. D. Evans, J. Chem. Soc., 15, 2569 (1970).