

УДК 546.776'16'21+546.786'16'21

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ, Ю. В. КОКУНОВ,
В. А. БОЧКАРЕВА, Е. М. ШУСТОРОВИЧ

О ЦИС-ВЛИЯНИИ «ИЛОВОГО» КИСЛОРОДА В РЕАКЦИЯХ МОНООКСОКОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

В диоксосоединениях молибдена (VI) и вольфрама (VI) группа MO_2 ($\text{M} = \text{Mo}$ и W) имеет нелинейную конфигурацию, отвечающую цис-расположению атомов кислорода (¹⁻⁸). Наиболее вероятная причина состоит в возможном увеличении кратности (прочности) связи металл — кислород (по сравнению с транс-расположением атомов кислорода при линейной конфигурации группы MO_2) в результате донорно-акцепторного $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия (^{2, 9, 10}). В указанных диоксосоединениях «иловый» атом кислорода (образующий кратную связь с металлом) существенно ослабляет связь молибдена и вольфрама с транс-лигандом, что проявляется в увеличении длины этой связи (⁴⁻⁸). Вследствие этого, например, в диоксокомплексах молибдена соответствующие транс-лиганды достаточно лабильны и легко замещаются другими донорными молекулами (¹¹).

Известные в литературе сведения относительно строения монооксосоединений молибдена (VI) и вольфрама (VI) более ограничены, однако они также свидетельствуют о заметной дестабилизации лиганда в транс-положении к иловому атому кислорода. В частности, в структуре MoOF , транс-атом фтора находится на более далеком расстоянии от атома металла, чем цис-атомы фтора (¹²). Далее, аналогичное удлинение связи металл — лиганд (транс) найдено также в монооксокомплексах Mo (V) (¹³⁻¹⁵).

Таким образом, в монооксосоединениях Mo(VI) и W(VI) влияние илового кислорода в реакциях замещения лигандов должно проявляться, вообще говоря, в активации транс-позиции. Однако, если замещающий лиганд является кислородсодержащей группой (способной к донорно-акцепторному $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействию с атомом металла), то возникают условия для образования фрагмента MO_2 , для которого, как уже отмечалось, должно быть выгодно цис-строение. Это означает, что при замещении

Таблица 1

Состав, химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия для монооксофторокомплексов молибдена и вольфрама

Фторокомплекс	Вид спектра	Химический сдвиг отн. CFCl_3 , м. д.			$J_{\text{F-F}}$, Гц		
		F_A	F_B	F_X	$F_A - F_B$	$F_A - F_X$	$F_B - F_X$
$\text{MoOF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	Синглет	-147,7					
$\text{MoOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	A_2B	-46,5	-57,7		113		
$\text{MoOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	A_2B	-41,2	-49,3		108		
$\text{MoOF}_3(\text{CH}_3\text{COCHCOCHCOCH}_3)$	A_2X	-139,2		-114,5		108	
$[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_6]^-$	A_6X	-141,5		+135,0		56	
$[\text{WOF}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$	A_2BX	+4,0	+22,1	+122,0	75	57	66
		$J_{\text{W}^{182}\text{-F}^{19}\text{A}} = 80$ Гц)					

кислородсодержащими лигандами иловый кислород может активировать цис-позицию.

В целях выяснения возникающей альтернативы в направленности реакций замещения лигандов монооксокомплексов W(VI) и Mo(VI) мы изучили взаимодействие $[\text{WOF}_5]^-$ и MoOF_4 с этиловым спиртом и ацетилацетоном методом я.м.р. F^{19} . Спектры записывали на спектрометре «Varian» A 56/60 при температурах от -30 до -60° .

В табл. 1 приведены состав и строение идентифицированных нами оксофторокомплексов молибдена и вольфрама.

Исходный раствор $[\text{WOF}_5]^-$ приготовили путем добавления избытка HF к WOCl_4 в ацетонитриле. Спектр я.м.р. F^{19} $[\text{WOF}_5]^-$ состоит из дублета и квинтета с отношением интенсивностей 4:1, что свидетельствует

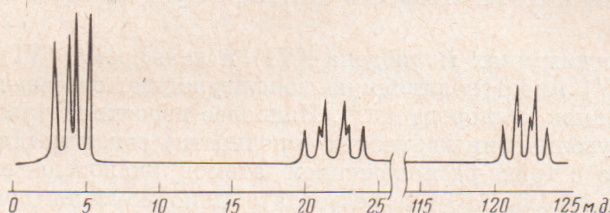
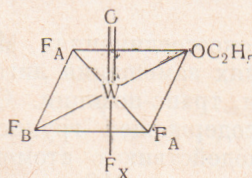


Рис. 1. Спектр я.м.р. F^{19} комплексного аниона $[\text{WOF}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$ в растворе ацетонитрила

о расположении четырех атомов фтора в экваториальной плоскости октаэдра и одного атома фтора в транс-положении к иловому кислороду. При добавлении в этот раствор этилового спирта линии в спектре $[\text{WOF}_5]^-$ уменьшаются по интенсивности и одновременно появляется спектр, относящийся к типу A_2BX (рис. 1). Это значит, что в растворе образовался новый комплекс вольфрама с четырьмя атомами фтора, занимающими три неэквивалентных положения в октаэдре. Данный спектр может быть отнесен к комплексному аниону $[\text{WOF}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$, в котором группа $-\text{OC}_2\text{H}_5$ занимает цис-положение к атому кислорода.



Таким образом, при взаимодействии $[\text{WOF}_5]^-$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на этокси-группу замещается атом фтора, находящийся в цис-положении к иловому кислороду.

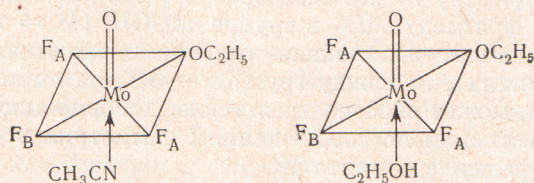
Интересно отметить, что в результате реакции $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с концентрированным раствором HF в этиловом спирте также образуется комплексный анион $[\text{WOF}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)]^-$, в котором оставшаяся группа $-\text{OC}_2\text{H}_5$ лежит в экваториальной плоскости октаэдра. Из этого следует, что в $\text{WO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ только одна этокси-группа, лежащая в цис-положении к иловому кислороду, не замещается на атом фтора.

Спектр я.м.р. F^{19} раствора $\text{MoOF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в ацетонитриле представляет собой интенсивный узкий синглет, связанный с образованием комплекса $\text{MoOF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, в котором четыре эквивалентных атома фтора лежат в экваториальной плоскости октаэдра, а молекула ацетонитрила находится в транс-положении к атому кислорода.

При добавлении к $\text{MoOF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ в ацетонитриле этилового спирта

* MoOF_4 был любезно предоставлен нам Э. Г. Раковым, за что авторы выражают ему благодарность.

в спектре я.м.р. F^{19} раствора вместо синглетной линии появляются две группы сигналов, каждая из которых соответствует спектру типа A_2B (рис. 2). Полученный спектр свидетельствует об образовании в ацетонитрильном растворе двух октаэдрических комплексов молибдена, в которых три атома фтора занимают два неэквивалентных положения в экваториальной плоскости. При введении избытка C_2H_5OH линии I исчезают, а интенсивность сигналов II возрастает. На этом основании спектр A_2B I отнесен нами к соединению $MoOF_3(OC_2H_5) \cdot CH_3CN$, а A_2B II — к $MoOF_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5OH$, причем в обоих случаях группа OC_2H_5 находится в цис-положении к атому кислорода. Кроме того, в спектре наблюдается широкий сигнал при $+167,0$ м.д., указывающий на появление в растворе HF .



Приведенные экспериментальные данные показывают, что при взаимодействии $MoOF_4 \cdot CH_3CN$ с C_2H_5OH в реакцию замещения в первую очередь вступает один из атомов фтора, занимающих цис-положение к иловому кислороду (хотя большая лабильность ацетонитрильного транс-лиганда подтверждается его последующим замещением на молекулу спирта). Реакция между ацетилацетоном и $MoOF_4 \cdot CH_3CN$ в ацетонитриле приводит к получению в растворе двух новых комплексов молибдена. Спектр я.м.р. F^{19} одного из них состоит из дублета ($\delta_F = -139,2$ м.д.) и триплета ($\delta_F = -114,5$ м.д.) с отношением интенсивностей 2:1 и $J_{F-F} = 108$ гц. Средняя линия триплета немного расщеплена, что указывает на переходный характер полученного спектра от типа A_2X к типу A_2B . Данный спектр отнесен нами к комплексу $MoOF_3(CH_3COCHCOCH_3)$, в котором ацетилацетонатная группа является бидентатным лигандом и ее два атома кислорода лежат соответственно в цис- и транс-положениях к иловому кислороду. Оставшиеся три места в экваториальной плоскости октаэдра занимают атомы фтора.

Спектр другого комплекса молибдена состоит из дублета при $-141,5$ м.д. и мультиплета при $+135,0$ м.д. с отношением интенсивностей 8:1 и $J_{F-F} = 56$ гц. По-видимому, полученный спектр можно отнести к димерному аниону $[Mo_2O_2F_9]^-$ с мостиковым атомом фтора по аналогии с $[W_2O_2F_9]^-$ ⁽¹⁶⁾.

Интересно обратить внимание на значения констант спин-спинового взаимодействия фтор — фтор и положение резонансных сигналов атомов фтора в

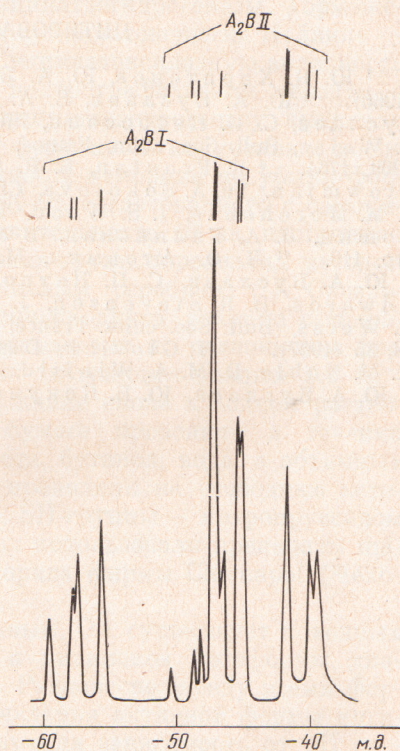


Рис. 2. Спектр я.м.р. F^{19} ацетонитрильного раствора, содержащего $MoOF_4$ и этиловый спирт (A_2BI — $MoOF_3(OC_2H_5) \cdot CH_3CN$, A_2BII — $MoOF_3(OC_2H_5) \cdot C_2H_5OH$)

спектрах комплексов $\text{MoOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{MoOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (табл. 1) и $\text{WOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\delta_{\text{FA}} = -3,27$ м.д., $\delta_{\text{FB}} = +1,67$ м.д. и $J_{\text{F-F}} = 79,5$ гц⁽¹⁷⁾). В отличие от $\text{WOF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для комплексов молибдена отмечены две особенности: 1) заметное увеличение значения константы спин-спинового взаимодействия $F_A - F_B$ и 2) резонансный сигнал атома фтора, лежащего в транс-положении к OC_2H_5 -группе (F_B), находится в более слабом поле по отношению к сигналу от транс-атомов фтора (F_A).

Полученные результаты позволяют заключить, что в монооксокомплексах молибдена (VI) и вольфрама (VI) с кислородсодержащими соединениями, способными к реакциям замещения, в первую очередь взаимодействуют лиганды, находящиеся в цис-положении к иловому кислороду. Наиболее вероятную причину такого своеобразного цис-влияния мы уже отмечали выше: если фрагмент MO_2 в группе MOOR ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CCHCOCH}_3$) имеет нелинейное строение (аналогичное MoO_2 и WO_2 и диоксо соединениях), то между группой —OR и атомом M, помимо ковалентной σ -связи, может образоваться также донорно-акцепторная $p_\pi - d_\pi$ -связь (не осуществимая по соображениям симметрии в случае строго линейной конфигурации фрагмента MO_2).

Если указанная причина является решающей, то должно существовать аналогичное цис-влияние илового кислорода и по отношению к некоторым другим активным π -донорным лигандам.

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

Поступило
4 V 1971

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 Ю. А. Буслаев, С. П. Петросянц, ЖСХ, 10, № 6, 1105 (1969).
- ⁴ D. Grandjean, R. Weiss, Bull. Soc. chim. France, 1967, 3049.
- ⁵ R. H. Fenn, J. Chem. Soc. A, 1969, 1764.
- ⁶ R. Frontan, E. R. Corey, Inorg. Chem., 7, 723 (1968).
- ⁷ L. O. Atowmjan, Yu. A. Sokolova, Chem. Commun., 12, 649 (1969).
- ⁸ F. A. Cotton, S. M. Morehouse, I. S. Wood, Inorg. Chem., 3, 1603 (1964).
- ⁹ М. А. Порай-Кошиц, Э. А. Гилинская, В сборн. Итоги науки. Кристаллохимия, М., 1966, стр. 110.
- ¹⁰ Л. О. Атовмян, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, 10, 853 (1969).
- ¹¹ Ю. А. Буслаев, С. П. Петросянц, ЖНХ, 16, № 5, 1234 (1971).
- ¹² A. I. Edwards, B. R. Stevenson, J. Chem. Soc. A, 1968, 2503.
- ¹³ D. Grandjean, R. Weiss, Bull. Soc. chim. France, 1967, 3054.
- ¹⁴ I. C. Scane, Acta crystallogr., 23, 85 (1967).
- ¹⁵ T. Gloviak, Diss. Universit. Wroclaw, 1967.
- ¹⁶ J. I. Darragh, A. M. Noble, D. M. A. Winfield, J. Inorg. and Nucl. Chem., 32, 5, 1747 (1970).
- ¹⁷ Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарева, ЖНХ, 10 (1971).