

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

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ЛИГАНДОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ
ТАНТАЛА (V)**

Системы, в которых происходит перераспределение лигандов могут быть условно разделены на три типа: 1) MX_n-MY_n , 2) $MX_n-\bar{E}X_m$ и 3) $MX_n-\bar{E}Y_m$ — перераспределение разнородных лигандов X и Y между различными центральными атомами M и Э. В системах, образованных галогенидами многовалентных элементов и донорными растворителями, реакции перераспределения лигандов часто осложняются сольватацией и диспропорционированием, которые могут приводить к образованию в растворе разноименно заряженных комплексов, причем реакции перераспределения лигандов могут протекать как между анионными, так и между катионными формами.

Настоящая работа посвящена исследованию методом я.м.р. F^{19} реакций перераспределения лигандов в системах с участием пентагалогенидов тантала (V) и галогенидов ниобия (V) и олова (IV): $TaF_5-TaCl_5-CH_3CN$, $TaF_5-NbCl_5-CH_3CN$, $TaCl_5-NbF_5-CH_3CN$, $TaF_5-SnCl_4-CH_3CN$ и $TaCl_5-SnF_4-CH_3CN$.

Таблица 1

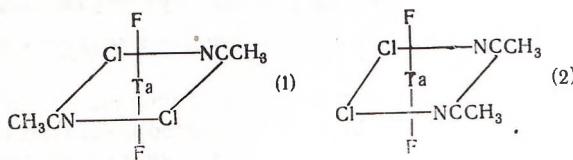
Химические сдвиги фторокомплексов тантала, образующихся в эквимолярном растворе $TaF_5 : TaCl_5$ в ацетонитриле

Форма в растворе	№ формы	Вид спектра	Хим. сдвиг отн. F_2 , м.д.
$[TaF_5Cl]^-$		Дублет	366,2
транс- $[TaF_4Cl_2]^-$		Квинтет	376,4
цис- $[TaF_4Cl_2]^-$		Синглет	343,6
транс- $[TaF_3Cl_3]^-$		Триплет	343,6
цис- $[TaF_3Cl_3]^-$		»	356,9
транс- $[TaF_2Cl_2(CH_3CN)_2]^+$	(1), (2)	Дублет	323,0
$[TaFCl_2(CH_3CN)_3]^{2+}$	(6)	Триплет	340,0
цис- $[TaF_2Cl_2]^-$		Синглет	339,1
$[TaFCl_3(CH_3CN)_2]^+$	(7), (8)	»	331,4
транс- $[TaF_2Cl_3CH_3CN]$	(3)	»	323,85
$[TaFCl_5]^-$		»	323,3
$[TaFCl_3(CH_3CN)_2]^+$	(4), (5)	»	319,7
транс- $[TaF_2Cl_4]^-$		»	318,45
		»	309,45
		»	307,85
		»	304,8

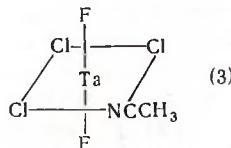
Исходные растворы пентагалогенидов ниobia и тантала в ацетонитриле готовили по методике, описанной ранее (¹). $SnCl_4$ и SnF_4 вводили в растворы пентагалогенидов тантала и затем добавляли ацетонитрил до полного растворения компонентов. Ацетонитрил сушили многократной перегонкой над P_2O_5 . Спектры я.м.р. F^{19} снимали на приборе «Varian» 56/60A при температуре от 40 до -60° .

В спектре исходного раствора пентафторида тантала в ацетонитриле присутствовали сигналы комплексов $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{TaF}_5\text{CH}_3\text{CN}]^-$ и цис- и транс- $[\text{TaF}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (2). В спектре эквимолярного раствора $\text{TaF}_5 - \text{TaCl}_5$ в ацетонитриле кроме сигналов, относящихся, как было установлено ранее (1), к фторохлоридным анионам тантала: $[\text{TaFCl}_5]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^-$ было найдено пять синглетных линий, появление которых вызвано образованием в растворе комплексов тантала, содержащих во внутренней сфере атомы фтора, хлора и молекулы ацетонитрила. Резонансные сигналы от комплексов, содержащих во внутренней сфере только атомы фтора и молекулы ацетонитрила, обнаружены не были.

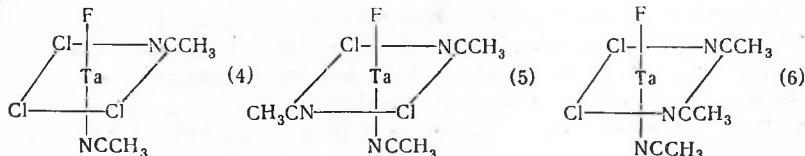
При интерпретации синглетных линий мы использовали аддитивность, которой подчиняются химические сдвиги фторидных комплексов ниobia (V) и тантала (V) (3). Исходя из положения резонансных линий $[\text{TaF}_6]^-$, транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$ и транс- $[\text{TaF}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, сигнал в области 433,1 м.д. был отнесен к катиону транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, который может присутствовать в растворе в виде двух геометрических изомеров (1), (2).



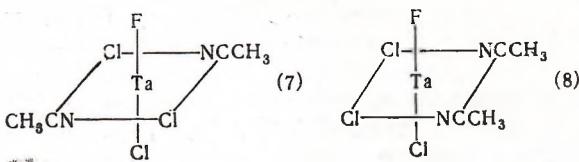
Величины их химических сдвигов должны быть близки, так как известно (3), что химические сдвиги атомов фтора мало зависят от взаимного расположения одних и тех же лигандов в цис-положении. Сигнал, расположенный на равном расстоянии между линиями транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^-$ и транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ связан с присутствием в растворе комплекса транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{CN}]$ (3).



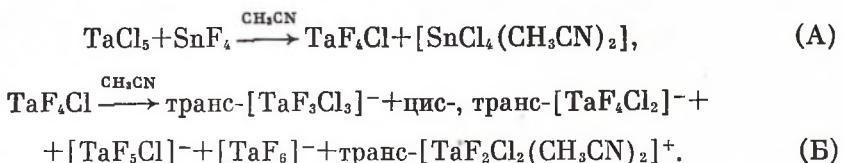
Две линии, расположенные на равном расстоянии в более слабом поле относительно сигналов транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{CN}]$ и транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, были отнесены к катионам $[\text{TaFCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (4) и $[\text{TaFCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$ (5), (6), в которых в транс-положении к атому фтора находится молекула ацетонитрила.



Единичный сигнал при 319,7 м.д., по нашему мнению, связан с образованием в растворе катиона $[\text{TaFCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (7), (8), в котором в транс-положении к атому фтора расположен атом хлора, вследствие чего резонансный сигнал расположен в более сильном поле относительно линии его геометрического изомера (4).

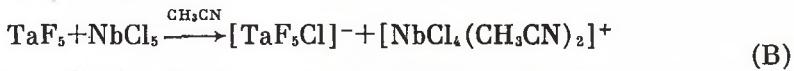


Представляло интерес изучить перераспределение атомов фтора и хлора в более сложных системах, содержащих два различных центральных атома. В системе $TaCl_5 - SnF_4 - CH_3CN$, в спектре эквимолярного раствора, были обнаружены сигналы фторохлоридных анионов тантала: транс- $[TaF_3Cl_3]^-$, цис- и транс- $[TaF_4Cl_2]^-$, $[TaF_5Cl]^-$ и $[TaF_6]^-$, а также катиона транс- $[TaF_2Cl_2(CH_3CN)_2]^+$. Резонансные сигналы фторохлоридных комплексов олова обнаружены не были. Протекающие в растворе процессы могут быть выражены уравнениями:



Измерение интегральных интенсивностей сигналов в спектрах я.м.р. F^{19} показывает, что отношение $\Sigma F : \Sigma Ta$ в растворе близко к 4, т. е. атомы фтора переходят к tantalу. При этом олово должно присутствовать в растворе в виде $[SnCl_4(CH_3CN)_2]$, образование которого подтверждается тем, что в системе $TaF_5 - SnCl_4 - CH_3CN$ перераспределения лигандов не происходит. В спектре эквимолярного раствора $TaF_5 - SnCl_4$ обнаружены только сигналы комплексов tantalа, содержащих во внутренней сфере атомы фтора и молекулы ацетонитрила: $[TaF_6]^-$, $[TaF_5 \cdot CH_3CN]$ и цис- и транс- $[TaF_4(CH_3CN)_2]^+$.

Если в системе, содержащей галогениды олова и тантала, перераспределение лигандов протекает таким образом, что среднее число атомов галогена на атом металла сохраняется (уравнение (A)), то в системе, содержащей элементы-аналоги ниобий и тантал, положение меняется. В спектре эквимолярного раствора TaF_5-NbCl_5 в ацетонитриле были найдены только сигналы фторохлоридных анионов тантала: транс-[TaF_3Cl_3]⁻, цис- и транс-[TaF_4Cl_2]⁻, [TaF_5Cl]⁻ и [TaF_6]⁻, линий фторохлоридных анионов ниobia и катионных форм тантала обнаружено не было. По интегральным интенсивностям сигналов было рассчитано, что отношение $\Sigma F : \Sigma Ta$ в растворе равно 5 и, следовательно, отношение $\Sigma Cl : \Sigma Ta$ равно 1. На основании этого можно сделать вывод, что перераспределения атомов фтора в этой системе не происходит, а весь фтор остается во внутренней сфере тантала. В отличие от системы TaF_5-SnCl_4 , во внутреннюю сферу тантала переходит пятая часть атомов хлора от $NbCl_5$, при этом ниобий должен присутствовать в растворе в виде комплексного катиона $[NbCl_4(CH_3CN)_2]^+$. Таким образом, при взаимодействии TaF_5 и $NbCl_5$ в ацетонитриле перераспределению подвергаются только атомы хлора, в результате чего тантал образует фторохлоридные анионы, а ниобий переходит в катионную форму, содержащую две молекулы ацетонитрила во внутренней сфере.



В системе $TaCl_5-NbF_5-CH_3CN$ обнаружено присутствие анионов тантала транс- $[TaF_3Cl_3]^-$, цис- и транс- $[TaF_4Cl_2]^-$, $[TaF_5Cl]^-$ и $[TaF_6]^-$. Рассчи-

таниое по спектру отношение $\Sigma F : \Sigma Ta$, близкое к 5, указывает, что атомы фтора полностью переходят во внутреннюю сферу тантала. Это свидетельствует о том, что равновесие



устанавливается сразу после приготовления раствора. Полученные данные свидетельствуют о существенном различии в устойчивости фторидных комплексов элементов-аналогов ниобия и тантала.

Исследование перераспределения атомов фтора и хлора в системах, содержащих галогениды тантала (V), ниобия (V) и олова (IV), позволило установить, что фторидные комплексы тантала более устойчивы по сравнению с фторидными комплексами ниобия и олова.

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

Поступило
26 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин и др., ДАН, **196**, № 2, 196 (1971). ² Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokupov et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., in press. ³ Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, М. Н. Круткина, ДАН, **201**, № 1, 99 (1972).