

УДК 546.883.882.841.16.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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) $MX_n-ЭX_m$ и 3) $MX_n-ЭY_m$ — 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

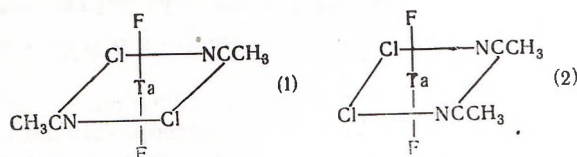
Химические сдвиги фторокомплексов тантала, образующихся в эквимольном растворе $TaF_5 : TaCl_5$ в ацетонитриле

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
		Триплет	343,6
		»	356,9
транс- $[TaF_3Cl_3]^-$		Дублет	323,0
		Триплет	340,0
цис- $[TaF_3Cl_3]^-$		Синглет	339,1
транс- $[TaF_2Cl_2(CH_3CN)_2]^+$	(1), (2)	»	331,1
$[TaFCl_2(CH_3CN)_3]^{2+}$	(6)	»	323,85
цис- $[TaF_2Cl_4]^-$		»	323,3
$[TaFCl_3(CH_3CN)_2]^+$	(7), (8)	»	319,7
транс- $[TaF_2Cl_3CH_3CN]$	(3)	»	318,45
$[TaFCl_5]^-$		»	309,45
$[TaFCl_3(CH_3CN)_2]^+$	(4), (5)	»	307,85
транс- $[TaF_2Cl_4]^-$		»	304,8

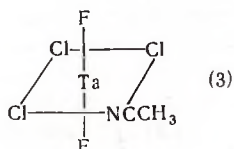
Исходные растворы пентагалогенидов ниобия и тантала в ацетонитриле готовили по методике, описанной ранее (1). $SnCl_4$ и SnF_4 вводили в растворы пентагалогенидов тантала и затем добавляли ацетонитрил до полного растворения компонентов. Ацетонитрил сушили многократной перегонкой над P_2O_5 . Спектры 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 эквимольного раствора $\text{TaF}_5 - \text{TaCl}_3$ 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- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_2]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$ 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.

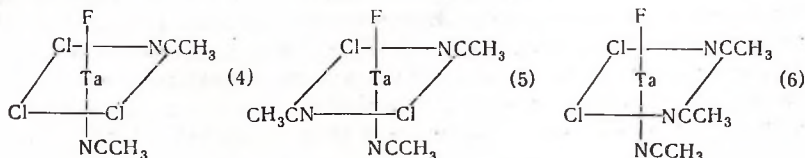
При интерпретации синглетных линий мы использовали аддитивность, которой подчиняются химические сдвиги фторидных комплексов ниобия (V) и тантала (V) (3). Исходя из положения резонансных линий $[\text{TaF}_6]^-$, транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$ и транс- $[\text{TaF}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, 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).



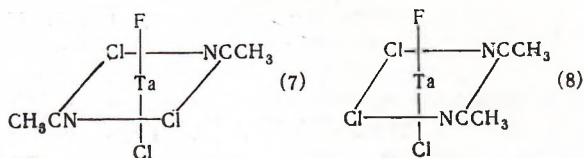
Величины их химических сдвигов должны быть близки, так как известно (3), что химические сдвиги атомов фтора мало зависят от взаимного расположения одних и тех же лигандов в цис-положении. Сигнал, расположенный на равном расстоянии между линиями транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^-$ и транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$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



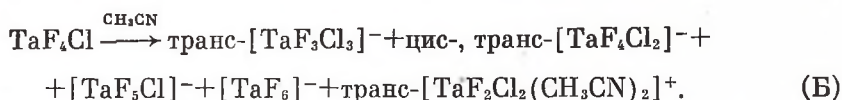
Две линии, расположенные на равном расстоянии в более слабом поле относительно сигналов транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{CN}]$ и транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$, были отнесены к катионам $[\text{TaFCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ (4) и $[\text{TaFCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$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

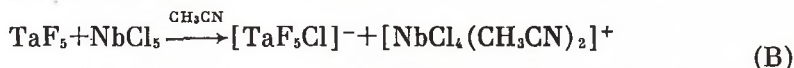


Представляло интерес изучить перераспределение атомов фтора и хлора в более сложных системах, содержащих два различных центральных атома. В системе $\text{TaCl}_5 - \text{SnF}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$, в спектре эквимольного раствора, были обнаружены сигналы фторохлоридных анионов тантала: транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$, $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{TaF}_6]^-$, а также катиона транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. 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 $\Sigma\text{F} : \Sigma\text{Ta}$ в растворе близко к 4, т. е. атомы фтора переходят к танталу. При этом олово должно присутствовать в растворе в виде $[\text{SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, образование которого подтверждается тем, что в системе $\text{TaF}_5 - \text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$ перераспределения лигандов не происходит. В спектре эквимольного раствора $\text{TaF}_5 - \text{SnCl}_4$ обнаружены только сигналы комплексов тантала, содержащих во внутренней сфере атомы фтора и молекулы ацетонитрила: $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{TaF}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ и цис- и транс- $[\text{TaF}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$.

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 эквимольного раствора $\text{TaF}_5 - \text{NbCl}_5$ в ацетонитриле были найдены только сигналы фторохлоридных анионов тантала: транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$, $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{TaF}_6]^-$, линий фторохлоридных анионов ниобия и катионных форм тантала обнаружено не было. По интегральным интенсивностям сигналов было рассчитано, что отношение $\Sigma\text{F} : \Sigma\text{Ta}$ в растворе равно 5 и, следовательно, отношение $\Sigma\text{Cl} : \Sigma\text{Ta}$ 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 $\text{TaF}_5 - \text{SnCl}_4$, во внутреннюю сферу тантала переходит пятая часть атомов хлора от NbCl_5 , при этом ниобий должен присутствовать в растворе в виде комплексного катиона $[\text{NbCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$. 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 $\text{TaCl}_5 - \text{NbF}_5 - \text{CH}_3\text{CN}$ обнаружено присутствие анионов тантала транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$, цис- и транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^-$, $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{TaF}_6]^-$. Рассчи-

танное 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. Kokunov et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., in press. ³ Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, М. Н. Круткина, ДАН, 201, № 1, 99 (1972).