

Г. М. ЛАРИН, Е. В. СЕМЕНОВ, академик АН ТаджССР П. М. СОЛОЖЕНКИН  
**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ О,О-ДИЭТИЛДИТИОФОСФАТ-ИОНА  
 С ОКСОМОЛИБДЕНОМ В НСl, НBr И НF**

Изучение методом э.п.р. взаимодействия О,О-диэтилдитиофосфорной (ДДФ) кислоты с молибденом впервые проведено в работе <sup>(1)</sup>, где указывается, что параметры спинового гамильтонiana (с.г.) для комплексов, полученных в среде концентрированных НF, НCl, Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, практически одинаковы. Далее было сделано предположение <sup>(2-5)</sup>, что в ближайшую координационную сферу Mo входят два атома Cl<sup>35, 37</sup>, хотя д.с.т.с. наблюдалась только от одного атома хлора <sup>(2)</sup>. Поэтому предложенная в этих работах структурная формула комплекса ДДФ с MoO(III) вызывает сомнения



Кроме того, представленные в работах <sup>(1-6)</sup> параметры с.г. для комплекса I имеют существенный разброс, в результате чего нельзя судить об их достоверности.

Для выяснения этих противоречий и установления состава и строения образующихся комплексов нами методом э.п.р. было изучено комплексообразование О,О-диэтилдитиофосфорной кислоты с MoO(III) в концентрированных НCl, НBr, НF. Синтез комплексов осуществлялся по методикам, описанным в работах <sup>(1, 2)</sup>, или взаимодействием ДДФ натрия с раствором гидроокиси Mo(V) в концентрированных НCl, НBr, НF с последующим нагреванием до 60–70° С в течение нескольких минут.

На рис. 1а представлен спектр э.п.р. ДДФ комплекса MoO(III), полученного в среде концентрированной НCl и экстрагированного толуолом ( $g_s=1,962$ ; комплекс II). На интенсивном дуплете, возникающем в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром одного атома P<sup>31</sup>, наблюдается четырехкомпонентная д.с.т.с. от одного атома Cl<sup>35, 37</sup> ( $a_{Cl}=3,5$  э) (рис. 1в). С двух сторон от этого спектра наблюдаются более слабые линии от нечетных изотопов молибдена. Параметры всех изученных комплексов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. диэтилдитиофосфатных комплексов молибдена

Параметр	(ДДФ) <sub>2</sub> · ·ClMoO (II)	(ДДФ) <sub>2</sub> · ·BrMoO (III)	(ДДФ) <sub>3</sub> · ·MoO (IV)	Параметр	(ДДФ) <sub>2</sub> · ·ClMoO (II)	(ДДФ) <sub>2</sub> · ·BrMoO (III)	(ДДФ) <sub>3</sub> · ·MoO (IV)
$g_S \pm 0,003$	1,962	1,980	1,970	$g_{\parallel} \pm 0,003$	1,990	2,041	2,002
$a_{Mo} \pm 1$ э	46	44	42	$g_{\perp} \pm 0,003$	1,950	1,950	1,955
$a_P \pm 1$ э	43	38	37	$A_P \pm 1$ э	44	39	37
$a_{Cl} \pm 0,2$ э	3,5	—	—	$B_P \pm 1$ э	44	38	38
$a_{Br} \pm 0,5$ э	—	14	—	$A_{Cl} \pm 0,5$ э	11	—	—
$A_{Mo} \pm 2$ э	74	65	69	$A_{Br} \pm 1$ э	—	34	—
$B_{Mo}^*$	32	34	27				

\* Вычислено по формуле  $B_{Mo} = (3a_{Mo} - A_{Mo})/2$ .

На рис. 1б изображен спектр э.п.р. комплекса ДДФ с оксомолибденом, полученного в среде концентрированной HBr ( $g_s=1,980$ , комплекс III). Этот спектр состоит из интенсивной семикомпонентной сверхтонкой структуры, с обеих сторон которой расположены компоненты меньшей интенсивности. Такая форма спектра объясняется тем, что каждая из линий

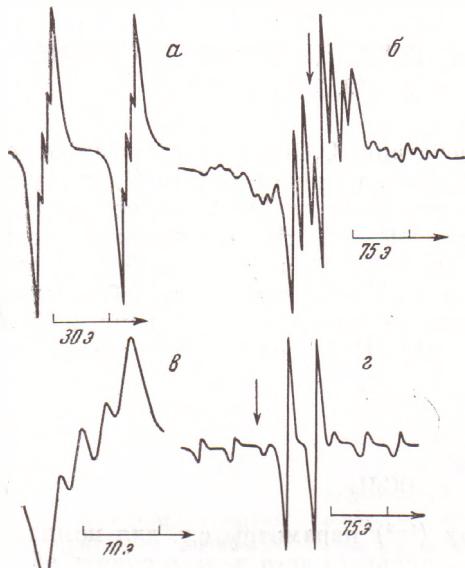


Рис. 1. Спектры э.п.р. толуольных растворов  $O,O$ -диэтилдитиофосфатных комплексов  $MoO(III)$ : *a* –  $(DDF)_2ClMoO$ ,  $250^{\circ}K$ ; *b* –  $(DDF)_2BrMoO$ ,  $293^{\circ}K$ ; *c* – линии спектра д.с.т.с. от атома  $Cl^{35,37}$ ; *d* –  $(DDF)_3MoO$ ,  $293^{\circ}K$

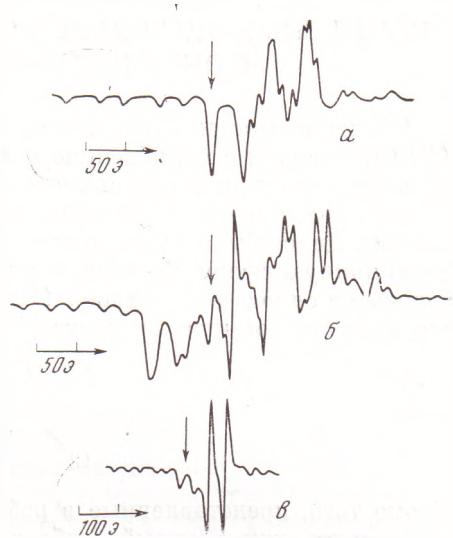
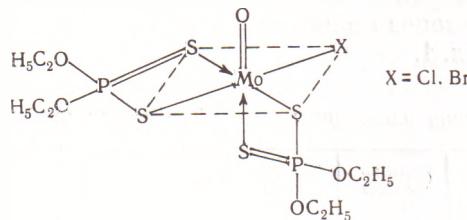


Рис. 2. Спектры э.п.р.  $O,O$ -диэтилдитиофосфатных комплексов  $MoO(III)$  в толуольных стеклах при  $77^{\circ}K$ . *a* –  $(DDF)_2ClMoO$ ; *b* –  $(DDF)_2BrMoO$ ; *c* –  $(DDF)_3MoO$ . Стрелками показано положение ДФПГ

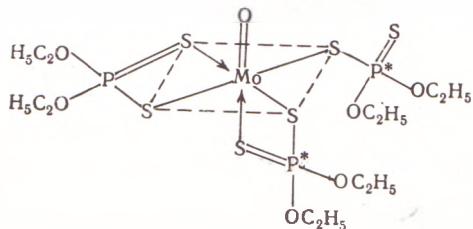
дуплета, обусловленного взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома  $P^{31}$ , расщепляется на четыре линии, появляющиеся в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром одного атома  $Br^{79,81}$  ( $\alpha_{Br}=14\text{ э}$ ).

Исходя из этих данных, для комплексов II и III можно предложить следующую структуру:



При синтезе ДДФ комплекса  $MoO(III)$  в среде 40% HF получается комплекс IV ( $g_s=1,970$ ), спектр которого приведен на рис. 1г. Комплекс, имеющий такой же спектр э.п.р., можно получить из комплексов II и III, если их толуольные растворы несколько минут встряхивать с твердым  $(C_2H_5O)_2PS_2Na$ . Из этих фактов, а также из отсутствия какой-либо д.с.т.с. от атомов галогенов в спектре э.п.р. комплекса IV можно сделать вывод, что при образовании комплекса IV анионы  $Cl^-$  и  $Br^-$  замещаются на анион  $DDF^-$ , т. е. комплекс IV имеет состав  $(DDF)_3MoO$ , которому можно при-

писать следующее строение:



Атомы фосфора, отмеченные звездочкой, не находятся в экваториальной плоскости, поэтому орбиталь  $d_{xy}$ , на которой расположен неспаренный электрон, не может с ними эффективно взаимодействовать и д.с.т.с. от них не наблюдается (6).

В спектре э.п.р. комплекса II при 77° К в перпендикулярной ориентации разрешается д.с.т.с. от одного атома хлора (рис. 2а), а в спектре комплекса III — от одного атома брома (рис. 2б). В отличие от диэтилдитиокарбаматно-галогенидных комплексов молибдена (7), нам не удалось в комплексах молибдена с ДДФ внедрить в координационную сферу молибдена больше одного атома галогена. Спектр э.п.р. комплекса III в стекле имеет сложный характер. Параметры с.г., полученные из экспериментального спектра, требуют уточнения на ЭВМ, поскольку не удалось достоверно отнести некоторые линии в экспериментальном спектре, хотя в спектре нет линий, относящихся к другим комплексам, так как при различных условиях синтеза этого соединения получались совершенно одинаковые спектры э.п.р.

Спектр э.п.р. комплекса IV при 77° К приведен на рис. 2в. Так же, как и при комнатной температуре, для этого спектра характерно отсутствие д.с.т.с. от атомов галогенов.

Таким образом, в растворах обнаружено образование комплексов состава  $(\text{ДДФ})_2\text{ClMoO}$ ,  $(\text{ДДФ})_2\text{BrMoO}$ ,  $(\text{ДДФ})_3\text{MoO}$  и установлено их строение.

Институт химии  
Академии наук ТаджССР  
Душанбе

Поступило  
24 IX 1973

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

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов, Теоретич. и эксп. хим., т. 1, 1, 118 (1965). <sup>2</sup> Н. С. Гарифьянов, С. Е. Каменев, И. В. Овчинников, там же, т. 3, 5, 661 (1967). <sup>3</sup> И. Ф. Гайнулин, Автореф. кандидатской диссертации, Казань, 1971.  
<sup>4</sup> Н. С. Гарифьянов, Парамагнитный резонанс 1944–1969, Всесоюзн. юбилейн. конфер., 24–29 июня, 1969, стр. 72. <sup>5</sup> И. Ф. Гайнулин, Н. С. Гарифьянов, Р. А. Черкасов, ЖНХ, т. 15, 11, 3099 (1970). <sup>6</sup> И. В. Овчинников, И. Ф. Гайнулин и др., ДАН, т. 191, № 2, 395 (1970). <sup>7</sup> Г. М. Ларин, П. М. Соловьев, Е. В. Семенов, ДАН, т. 214, № 6 (1974).