

УДК 538.113

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. ЛАРИН, Е. В. СЕМЕНОВ, академик АН ТаджССР П. М. СОЛОЖЕНКИН

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ О,О-ДИЭТИЛДИТИОФOSFAT-ИОНА С ОКСОМОЛИБДЕНОМ В HCl, HBr И HF

Изучение методом э.п.р. взаимодействия О,О-диэтилдитиофосфорной (ДДФ) кислоты с молибденилом впервые проведено в работе (1), где указывается, что параметры спинового гамилтониана (с.г.) для комплексов, полученных в среде концентрированных HF, HCl, H₂SO₄, практически одинаковы. Далее было сделано предположение (2-5), что в ближайшую координационную сферу Мо входят два атома Cl^{35, 37}, хотя д.с.т.с. наблюдалась только от одного атома хлора (2). Поэтому предложенная в этих работах структурная формула комплекса ДДФ с МоО(III) вызывает сомнения



Кроме того, представленные в работах (1-6) 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 МоО(III) в концентрированных HCl, HBr, HF. Синтез комплексов осуществлялся по методикам, описанным в работах (1, 2), или взаимодействием ДДФ натрия с раствором гидроокиси Мо(V) в концентрированных HCl, HBr, HF с последующим нагреванием до 60-70° С в течение нескольких минут.

На рис. 1а представлен спектр э.п.р. ДДФ комплекса МоО(III), полученного в среде концентрированной HCl и экстрагированного толуолом ($g_s=1,962$; комплекс II). На интенсивном дуплете, возникающем в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром одного атома P³¹, наблюдается четырехкомпонентная д.с.т.с. от одного атома Cl^{35, 37} ($a_{Cl}=3,5$ э) (рис. 1б). 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) ₂ · ·ClMoO (II)	(ДДФ) ₂ · ·BrMoO (III)	(ДДФ) ₃ · ·MoO (IV)	Параметр	(ДДФ) ₂ · ·ClMoO (II)	(ДДФ) ₂ · ·BrMoO (III)	(ДДФ) ₃ · ·MoO (IV)
$g_s \pm 0,003$	1,962	1,980	1,970	$g_{ } \pm 0,003$	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 НВг ($g_s=1,980$, 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

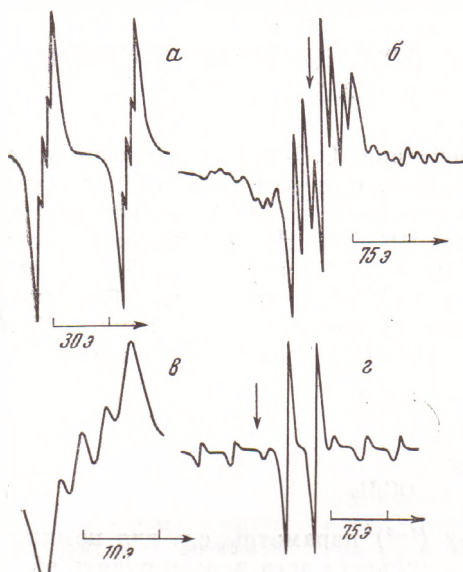


Рис. 1. Спектры э.п.р. толуольных растворов О,О-диэтилдитиофосфатных комплексов MoO(III) : а — $(\text{ДДФ})_2\text{ClMoO}$, 250° К; б — $(\text{ДДФ})_2\text{BrMoO}$, 293° К; в — линии спектра д.с.т.с. от атома $\text{Cl}^{35, 37}$; г — $(\text{ДДФ})_3\text{MoO}$, 293° К

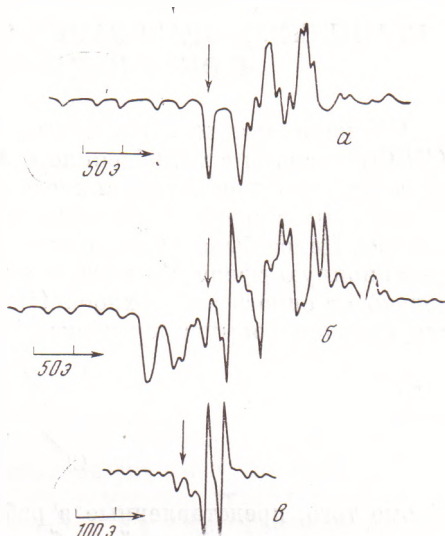
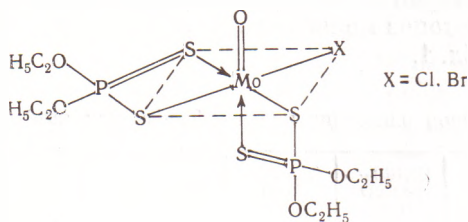


Рис. 2. Спектры э.п.р. О,О-диэтилдитиофосфатных комплексов MoO(III) в толуольных стеклах при 77° К. а — $(\text{ДДФ})_2\text{ClMoO}$; б — $(\text{ДДФ})_2\text{BrMoO}$; в — $(\text{ДДФ})_3\text{MoO}$. Стрелками показано положение ДФПГ

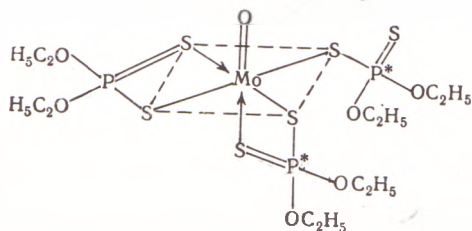
дуплета, обусловленного взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома P^{31} , расщепляется на четыре линии, появляющиеся в результате взаимодействия неспаренного электрона с ядром одного атома $\text{Br}^{79, 81}$ ($a_{\text{Br}}=14 \text{ э}$).

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



При синтезе ДДФ комплекса MoO(III) в среде 40 % НВг 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 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}_2\text{S}_2\text{Na}$. 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 ДДФ $^-$, т. е. комплекс IV имеет состав $(\text{ДДФ})_3\text{MoO}$, 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

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