

УДК 541.621.3.18.16.13

ХИМИЯ

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

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ СМЕШАННЫЕ ФТОРОХЛОРИДНЫЕ АНИОНЫ ФОСФОРА (V)

В литературе имеется относительно мало работ, посвященных изучению замещенных гексафторофосфатных анионов. Ионы $[\text{RPF}_5]^-$ ($\text{R}=\text{Me}$, Et , Ph) были получены при исследовании реакций диспропорционирования пятикоординационных алкил- или арил-(диалкилами)-трифторофосфоранов в растворе ацетонитрила и при реакции соответствующих тетрафторофосфоранов с фтористым нитрозилом (¹, ²). При взаимодействии производных трифторофосфоранов $[\text{RPF}_3\text{H}]$ с аминами или их фтористоводородными слоями были получены анионы типа $[\text{RPF}_4\text{H}]^-$. Гексакоординационные фторофосфатные анионы типа $[\text{R}_n\text{PF}_{5-n}\text{H}]^-$ ($\text{R}=\text{CF}_3$) обнаружены при изучении реакций соответствующих фторофосфинов $\text{R}_n\text{PF}_{3-n}$ с бифторидом калия в растворе ацетонитрила (³).

Нейтральные гексакоординационные фторокомплексы фосфора(V) образуются при реакции PF_5 с различными органическими основаниями (эфир, сульфоксиды, амины, амиды и нитрилы). В случае эфиров и нитрилов отсутствие дублетно-квинтетной структуры в спектре я.м.р. F^{19} объясняется эквивалентностью атомов фтора, вследствие процессов обмена (⁴). Быстрый обмен атомов фтора в PF_5 приводит к тому, что даже при температуре -197° методом я.м.р. F^{19} не удалось установить различия между аксиальными и экваториальными атомами фтора (⁵). Лишь совсем недавно, с помощью метода рентгено-электронной спектроскопии удалось показать различие в энергии $1s$ -электронов аксиальных и экваториальных атомов фтора в молекуле PF_5 (⁶).

В отношении смешанных галогенидов фосфора(V) известна его способность образовывать фторохлориды $\text{PF}_n\text{Cl}_{5-n}$, имеющие структуру тригональной бипирамиды, строение которых было подробно изучено методами и.к. и раман-спектроскопии, я.м.р. F^{19} и я.к.р. Cl^{35} (⁷⁻¹¹). Известен устойчивый анион $[\text{PF}_6]^-$. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристаллическом состоянии пентахлорид фосфора содержит катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и анионы $[\text{PCl}_6]^-$ (¹²). Доказательства образования в растворе ацетонитрила катионных и анионных форм были получены методом я.м.р. P^{31} (¹³). Отсутствие сигнала координированного лиганда в спектре п.м.р. раствора PCl_5 в ацетонитриле также было объяснено образованием в растворе $[\text{PCl}_4]^+$ и $[\text{PCl}_6]^-$ (¹⁴). При реакции PCl_5 с AsF_3 удалось получить гексафторофосфат тетрахлорофосфония $[\text{PCl}_4]^+[\text{PF}_6]^-$ (¹⁵).

Целью настоящей работы было получение и исследование методом я.м.р. F^{19} состава и строения смешанных фторохлоридных анионов фосфора(V). Для этого мы использовали реакцию обмена лигандов между PCl_5 и PF_5 в растворе ацетонитрила. Вследствие того, что PCl_5 в растворе ацетонитрила образует катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и анионы $[\text{PCl}_6]^-$, реакцию проводили с избытком PCl_5 , чтобы избежать полного фторирования $[\text{PCl}_6]^-$ до $[\text{PF}_6]^-$. Спектры я.м.р. F^{19} снимались на приборе «Varian» 56/60A при температуре от $+30$ до -80° . О ходе реакции судили по изменениям в спектре я.м.р. F^{19} .

При растворении PF_5 в ацетонитриле образуется комплекс $\text{PF}_5\text{CN}_3\text{CN}$, спектр я.м.р. F^{19} которого представляет собой дублет с константой спин-спинового взаимодействия $J_{\text{P-F}}=780$ гц (рис. 1а), находящейся в пределах, указанных в работе (⁴) для такого типа комплексов. По мере растворения в этом растворе кристаллического пентахлорида фосфора цвет раствора становился темно-красным и в спектре раствора, наряду с дублетом от

[PF₅CH₃CN], появлялись дублет в более сильном поле, при 501,9 м.д. (относительно F₂) с $J_{P-F}=710$ гц, относящийся к аниону [PF₆]⁻, дублет дублетов в более слабом поле, мультиплеты к которому, вследствие малой интенсивности, обнаружить не удалось, а также дублет при 414,8 м.д. (рис. 1б). При дальнейшем растворении PCl₅ появлялись новые сигналы. Растворение пентахлорида проводили при комнатной температуре в течение суток.

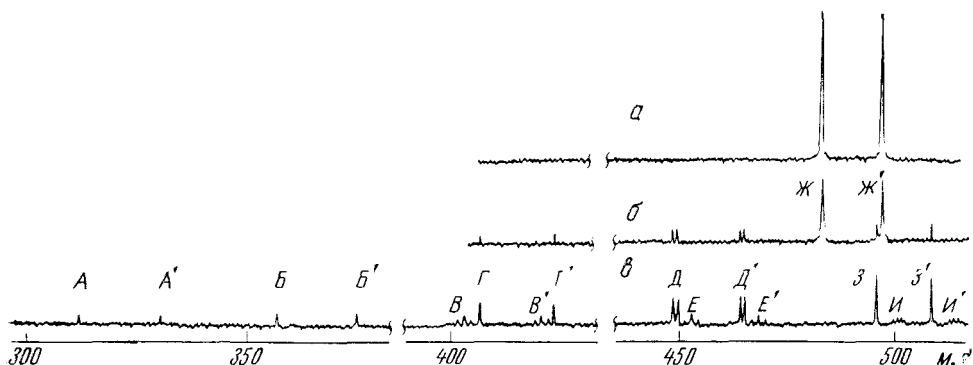
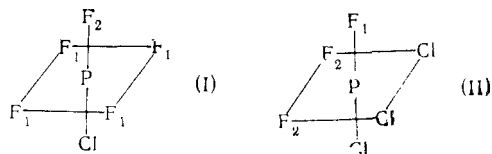


Рис. 1. Спектры я.м.р. F¹⁹ смешанных фторсодержащих комплексов фосфора(V): а — исходный раствор PF₅ в CH₃CN; б — неравновесный раствор PCl₅:PF₅ в CH₃CN; в — равновесный раствор PCl₅:PF₅ в CH₃CN. А, А' — [PCl₅F]⁻; Б, Б' — цис-[PCl₄F₂]⁻; В, В' — F₁ цис-[PF₄Cl₂]⁻; Г, Г' — цис-[PF₃Cl₃]⁻; Д, Д' — F₁[PF₅Cl]⁻; Е, Е' — F₂ цис-[PF₄Cl₂]⁻; Ж, Ж' — [PF₅·CH₃CN]; З, З' — [PF₆]⁻; И, И' — F(2) [PF₅Cl]⁻

Окончательный спектр раствора PF₅:PCl₅ в ацетонитриле приведен на рис. 1в. Сигнал PF₅·CH₃CN исчез и появились линии, которые мы отнесли к фторохлоридным анионам [PF_nCl_{6-n}]⁻. Интерпретация резонансных сигналов проводилась с учетом изменения величин химических сдвигов резонансных сигналов и к.с.с.в. J_{P-F} и J_{F-F} в зависимости от числа атомов фтора в комплексном анионе. Дублет дублетов при 456,5 м.д. с $J_{P-F_1}=886$ гц и $J_{F-F}=56$ гц мы отнесли к образованию в растворе октаэдрического аниона [PF₅Cl]⁻ (I). Разность химических сдвигов резонансных сигналов $\delta F_2 - \delta F_1$, равная 50,5 м.д., значительно превышает наблюдавшиеся ранее для замещенных фторофосфатных анионов (например, для [PF₅H]⁻ (5)).

Два дублета триплетов равной интенсивности с химическими сдвигами 411,8 и 460,2 м.д. были отнесены к цис-изомеру аниона [PF₄Cl₂]⁻ (II).

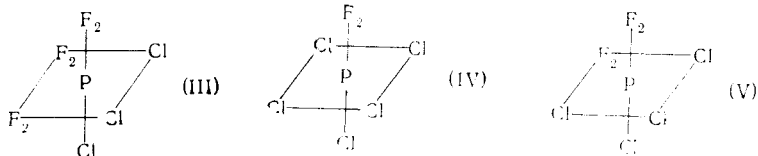


Дублет триплетов в более сильном поле относится к атомам фтора, расположенным в транс-положении к атомам хлора. Это подтверждается также тем, что величина J_{P-F_2} меньше J_{P-F_1} , что было найдено и для [PF₅Cl]⁻, а также для других, наблюдавшихся ранее комплексов фосфора(V), имеющих координационное число 6: [PF₅L] (4), [RPF₅]⁻ (1, 2) и [RF₅H]⁻ (3). J_{P-F} и J_{F-F} возрастают при переходе от [PF₅Cl]⁻ к цис-[PF₄Cl₂]⁻.

Дублет в области 414,8 м.д. с $J_{P-F}=970$ гц был отнесен к образованию в растворе цис-изомера аниона [PF₃Cl₃]⁻ (III), в котором одноименные лиганды расположены в цис-положении друг к другу.

Дублет в самом слабом поле, при 221,7 м.д. с $J_{P-F}=1075$ гц, по нашему мнению, связан с присутствием в растворе аниона [PFCl₅]⁻ (IV). Дублет, расположенный на равном расстоянии между сигналами от анионов

$[\text{PFCl}_5]^-$ и *цис*- $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^-$ и имеющий промежуточную по величине константу $J_{\text{P-F}}=1035$ гц, был отнесен к комплексу *цис*- $[\text{PF}_2\text{Cl}_4]^-$ (V), в котором атомы фтора расположены в транс-положении к атомам хлора.



По нашему мнению, доказательством правильности отнесения резонансных сигналов может быть линейная зависимость изменения величин химических сдвигов резонансных сигналов от числа атомов фтора или хлора в комплексном анионе, а также пропорциональное изменение величин $J_{\text{P-F}}$ в зависимости от числа атомов фтора. Из рис. 2 видно, что с уменьшением числа атомов фтора в комплексе резонансные сигналы фторохлоридных анионов смещаются в более слабое поле и происходит увеличение к.с.с.в. P—F. Если считать, что величина химического сдвига отражает ионность характера связи M—F, то из полученных нами данных следует, что замещение атомов фтора в анионе $[\text{PF}_6]^-$ на атомы хлора приводит к уменьшению ионности связи P—F, это также согласуется с увеличением $J_{\text{P-F}}$. Следует отметить, что во фторохлоридных анионах фосфора, так же как и в ранее изученных фторгалогенидных анионах ниобия и тантала, атомы фтора, расположенные в транс-положении к атомам хлора, вследствие транс-влияния последнего, имеют более ионный характер связи с центральным атомом, по сравнению с атомами фтора, расположенными в транс-положении друг к другу.

Обращает на себя внимание тот факт, что среди фторохлоридных анионов фосфора (V) нами были обнаружены лишь *цис*-изомеры форм $[\text{PF}_2\text{Cl}_4]^-$, $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{PF}_4\text{Cl}_2]^-$. Это тем более интересно, что при изучении фторгалогенидных анионов ниобия и тантала была установлена более высокая устойчивость транс-изомеров, в которых одноименные лиганды расположены на одной ординате.

Фторохлоридные анионы были также получены и при реакции PCl_5 с HF в растворе ацетонитрила, а также в результате обмена лигандов между PCl_5 и TaF_5 в растворе ацетонитрила. При наименьших взятых отношениях $1,5\text{HF}:\text{PCl}_5$ и $3\text{HF}:\text{PCl}_5$ в спектре раствора были найдены сигналы вышних по фтору анионов $[\text{PF}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{PF}_6]^-$. При более высоких отношениях $4\text{HF}:\text{PCl}_5$, $5\text{HF}:\text{PCl}_5$ и $6\text{HF}:\text{PCl}_5$, наряду с дублетом от $[\text{PF}_6]^-$, появляется дублет дублетов при 479,6 м.д. с $J_{\text{P-F}_1}=840$ гц и $J_{\text{P-F}}=44$ гц, а также дублет квинтетов при 496,2 м.д. с $J_{\text{P-F}_2}=730$ гц, которые мы отнесли к образованию в растворе димерного аниона $[\text{P}_2\text{F}_{10}\text{Cl}]^-$ (VI), в котором роль мостикового ато-

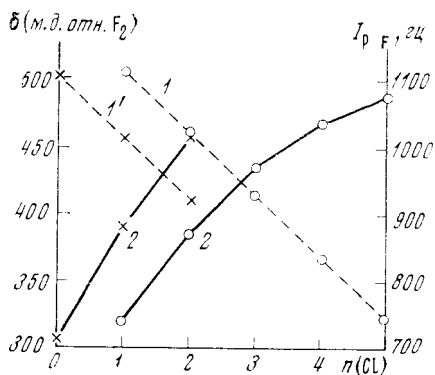
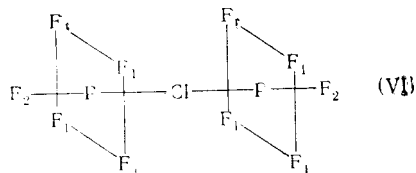


Рис. 2. Зависимость величин химических сдвигов (I, I') и к.с.с.в. P—F ($2, 2'$) фторохлоридных комплексов P(V) от числа атомов хлора в комплексном анионе



Химические сдвиги и к.с.с. J_{P-F} и J_{F-F} фторохлоридных анионов фосфора(V)

Состав комплекса	Хим. сдвиг, м.д. отн. F ₂	Отнесение *	J_{P-F} , Гц		Состав комплекса	Хим. сдвиг, м.д. отн. F ₂	Отнесение *	J_{F-F} , Гц	
			J_{P-F} , Гц	J_{F-F} , Гц				J_{P-F} , Гц	J_{F-F} , Гц
[PF ₆] ⁻	501,9	F(1)	710	—	цис-[PF ₄ Cl ₂] ⁻	411,8	F(1)	1015	86
[P ₂ F ₁₀ Cl] ⁻	479,7	F(1)	840	43		460,2	F(2)	870	
	495,9	F(2)	720		цис-[PF ₃ Cl ₃] ⁻	414,8	F(2)	970	—
[PF ₅ Cl] ⁻	456,5	F(1)	880	56	цис-[PF ₂ Cl ₄] ⁻	367,4	F(2)	1010	—
	506,0	F(2)	720		[PFCl ₅] ⁻	321,7	F(2)	1070	—

* F(1) F — транс к F; F(2) F — транс к Cl.

ма выполняет атом хлора (рис. 3). После стояния раствора в течение нескольких дней при комнатной температуре димерный анион [P₂F₁₀Cl]⁻ распадается и в спектре появляются линии аниона [PF₅Cl]⁻. Интересно отметить, что разность величин химических сдвигов резонансных сигналов

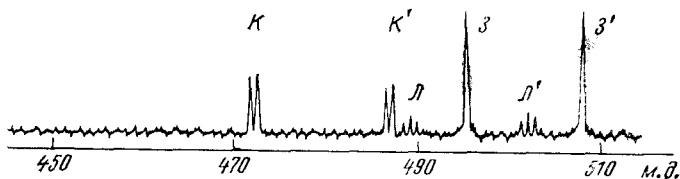


Рис. 3. Спектр я.м.р. F¹⁹ раствора PCl₅:6HF в CH₃CN: Z, Z' — [PF₅Cl]⁻; K, K' — F₁[P₂F₁₀Cl]⁻; L, L' — F₂[P₂F₁₀Cl]⁻

атомов фтора F₂ и атомов фтора F₁ для димерного аниона значительно меньше, чем для [PF₅Cl]⁻ (см. табл. 1). Разумно принять, что разность величин $\delta F_2 - \delta F_1$ для комплексов одного типа отражает величину транс-влияния хлора, следовательно транс-влияние мостикового атома хлора меньше транс-влияния концевой атома.

Анион [P₂F₁₀Cl]⁻ является первым примером димерных галогенидных анионов фосфора(V), в то время как полимерные анионы сурьмы(V) хорошо известны.

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

Поступило
25 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 4500 (1964). ² G. S. Reddy, R. Schmutzler, Inorg. Chem., v. 5, 164 (1966). ³ J. F. Nixon, J. R. Swain, J. Chem. Soc. A, 1970, 2075. ⁴ E. L. Muettterties, T. A. Bither et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 16, 52 (1960). ⁵ E. L. Muettterties, Accounts Chem. Res., v. 3, 266 (1970). ⁶ R. W. Shaw jr., T. X. Carroll, T. D. Thomas, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 5870 (1973). ⁷ J. E. Griffiths, R. P. Carter jr., R. R. Holmes, J. Chem. Phys., v. 41, 863 (1964). ⁸ R. R. Holmes, W. P. Gallagher, Inorg. Chem., v. 2, 433 (1963). ⁹ E. L. Muettterties, W. Malher, R. Schmutzler, Inorg. Chem., v. 2, 613 (1963). ¹⁰ R. R. Holmes, R. P. Carter jr., G. E. Peterson, Inorg. Chem., v. 3, 1748 (1964). ¹¹ R. P. Carter, R. R. Holmes, Inorg. Chem., v. 4, 738 (1965). ¹² H. Preiss, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 380, 51 (1971). ¹³ C. D. Schmulbach, J. X. Ahmed, J. Chem. Soc. A, 1968, 3008. ¹⁴ J. Y. Ahmed, C. D. Schmulbach, Inorg. Chem., v. 11, 228 (1972). ¹⁵ L. Kolditz, Zs. anorg. u. allgem. Chem., B. 284, 144 (1956).