

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ, Ю. В. КОКУНОВ,  
Ю. Д. ЧУБАР

### МЕРКАПТОФТОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия гексафторида вольфрама с серусодержащими органическими соединениями методом я.м.р.  $F^{19}$ . Ранее (<sup>1</sup>) нами было установлено образование в растворе тиофторидных комплексов вольфрама. В литературе данные о взаимодействии гексафторида вольфрама с серусодержащими органическими лигандами, имеющими в своем составе функциональную группу  $-SH$ , отсутствуют, в то время как исследованию реакций  $WF_6$  с кислородсодержащими органическими лигандами посвящен ряд работ (<sup>2-4</sup>). Гексафторид вольфрама реагирует с этиловым спиртом с образованием цис-формы  $WF_4(OC_2H_5)_2$  и аниона  $[WOF_5]^-$  (<sup>2</sup>). Соединения состава  $WF_n(OR)_{6-n}$  были получены при взаимодействии  $WF_6$  с алкилалкоксисилоном (<sup>3</sup>). Аналогично получены соединения  $WF_n(OPh)_{6-n}$  ( $n=3-5$ ).

Нами изучено взаимодействие  $WF_6$  с различными классами серусодержащих органических соединений: тиоспиртами (меркаптанами), тиофенолом и тиоуксусной кислотой. В связи с высокой склонностью  $WF_6$  к гидролизу все работы по приготовлению образцов проводились в сухом боксе в атмосфере азота. Органические серусодержащие соединения были тщательно очищены и высушены. Окончательная осушка проводилась с применением молекулярных сит.

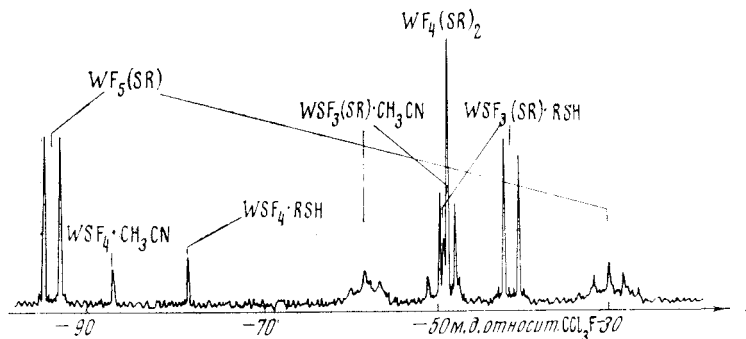


Рис. 1. Спектр я.м.р.  $F^{19}$  меркаптофторидных комплексов вольфрама

Запись спектров я.м.р.  $F^{19}$  проводилась на спектрометре Varian A  $^{56}/_{60}$  в интервале температур от 0 до  $-50^\circ$ . Химические сдвиги даны относительно  $CCl_3F$ . На рис. 1 представлен спектр я.м.р.  $F^{19}$  продуктов реакции  $WF_6$  с RSH в ацетонитриле, где  $R - C_2H_5, C_4H_9, C_6H_5$ . Состав обнаруженных комплексов и константы спин-спинового взаимодействия  $J_{F_a-F_x}, J_{W^{183}-F_a^{19}}$  приведены в табл. 1.

Схема взаимодействия  $WF_6$  с тиоспиртами и строение образующихся при этом комплексов изображены на рис. 2. По мере добавления к раствору гексафторида вольфрама в ацетонитриле небольшого количества тиоспирта происходит образование однозамещенного меркаптофторидного комплекса  $WF_5(SR)$  (I). Меркаптофторид вольфрама  $WF_5(SR)$ , так же

как и  $WF_5(OR)$  (4), неустойчив и при дальнейшем прибавлении RSH интенсивность его сигналов быстро падает, а на спектрах появляется синглет в более сильном поле. По-видимому, при действии RSH на  $WF_5(SR)$  происходит замещение атома фтора  $F_x$ , находящегося в транс-положении к SR-группе, и образование комплекса  $WF_4(SR)_2$  (II), в отличие от реакции  $WF_5(OR)$  с ROH, в результате которой образуется цис- $WF_4(OR)_2$ . Димеркаптофторид вольфрама весьма устойчив, его сигнал начинает исчезать лишь при значительном количестве RSH в растворе.

Таблица 1

Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия меркаптофторидных комплексов вольфрама

Комплекс	Вид спектра	$\delta F_a$ , м.д., отн. $CCl_3F$	$\delta F_x$ , м.д., отн. $CCl_3F$	$J_{F_a - F_x}$ , Гц	$J_{W^{18} - F_a}$ , Гц
$WF_5(SR)$	$A_4X$	-95,0	-30,0	69	39
$WF_4(SR)_2$	$A_4$	-49,0			43
$WSF_4 \cdot CH_3CN$	$A_4$	-87,0			
$WSF_4 \cdot RSH$	$A_4$	-79,0			
$WSF_3(SR) \cdot CH_3CN$	$A_2X$	-49,0	-58,5	62	
$WSF_3(SR) \cdot RSH$	$A_2X$	-41,5	-49,5	62	46
$WF_4(SPh)_2$	$A_4$	-51,5			43
$WSF_3(SPh) \cdot CH_3CN$	$A_2X$	-45,0	-	64	

представлен наиболее вероятный механизм образования тиофторидных комплексов, связанный с первоначальным присоединением меркапто-группы в цис-положении (в экваториальной плоскости), отщеплением молекулы тиоэфира и граневым переходом атома фтора (из транс-положения к атому серы в цис-положение). Освободившееся шестое координационное место в комплексе занимает молекула ацетонитрила. В результате образуется комплекс состава  $WSF_4 \cdot CH_3CN$  (III).

Замещение координированной молекулы ацетонитрила молекулой тиоспирта вызывает смещение резонансного сигнала в область сильного поля на 8 м.д. и ведет к получению тиофторидного комплекса  $WSF_4 \cdot RSH$  (IV). Из литературных данных известно об образовании группы  $W=O$  в результате реакции  $WF_6$  с кислородсодержащими соединениями (5, 6). Отрыв атомов серы и кислорода, по-видимому, свидетельствует о повышенной склонности вольфрама к образованию кратной связи  $W=O$  и  $W=S$ .

При значительном избытке тиоспирта на спектрах я.м.р.  $F^{19}$  появляется третья группа сигналов, которую можно отнести к образованию в растворе тиомеркаптофторидов вольфрама  $WSF_3(SR) \cdot CH_3CN$  (V) и  $WSF_3(SR) \cdot RSH$  (VI). Как представлено на рис. 2, тиомеркаптофторидные комплексы образуются как из имеющихся в растворе тиофторидных форм путем замещения одного из экваториальных атомов фтора меркапто-группой, так и из димеркаптофторида вольфрама  $WF_4(SR)_2$  по механизму, указанному выше. Смещение резонансных сигналов атомов фтора в область сильного поля при замещении молекулы ацетонитрила молекулой тиоспирта для тиомеркаптофторидных комплексов составляет в среднем +7 м.д., и близко к разнице химических сдвигов  $WSF_4 \cdot CH_3CN$  и  $WSF_4 \cdot RSH$  (+8 м.д.).

При взаимодействии  $WF_6$  с тиофенолом ожидалось образование пентафторидного комплекса  $WF_5(SPh)$ , однако нам не удалось его зафиксировать; в растворе сразу появляется комплекс состава  $WF_4(SPh)_2$  ((II), рис. 2) с транс-положением SPh-групп. Этот комплекс отличается большой устойчивостью в ацетонитриле и лишь при значительном избытке тиофенола и в течение длительного времени переходит в комплекс  $WSF_3(SPh) \cdot CH_3CN$  ((V), рис. 2). Образование тиофторидов вольфрама в данном случае не наблюдалось.

Прежде чем приступить к изучению реакции  $WF_6$  с тиоуксусной кислотой, мы предварительно исследовали взаимодействие  $WF_6$  с уксусной кислотой. Установлено, что в этом случае происходит отрыв атома кислорода из уксусной кислоты, ведущий к появлению в растворе оксотетрафторида вольфрама, который затем переходит в анионные оксофторидные комплексы  $[W_2O_2F_9]^-$  и  $[WOF_5]^-$  (7).

При взаимодействии  $WF_6$  с тиоуксусной кислотой происходит отрыв не только атомов кислорода, но и атомов серы с образованием соответ-

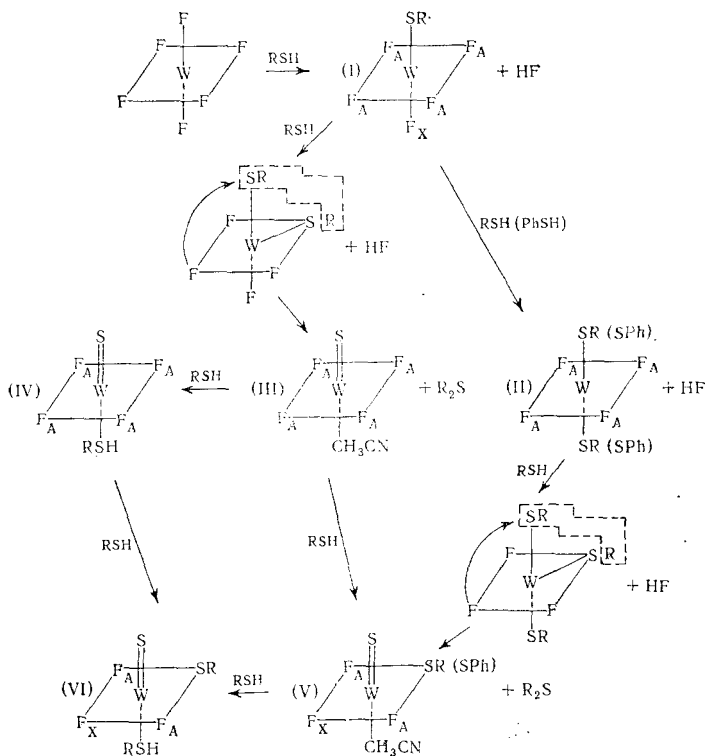
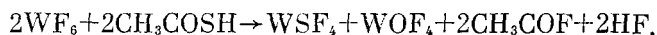


Рис. 2. Схема взаимодействия  $WF_6$  с тиоспиртами и тиофенолом

венно оксотетрафторида и тиотетрафторида вольфрама, которым на спектрах я.м.р.  $F^{19}$  соответствуют два синглета равной интенсивности ( $-67$  и  $-86,5$  м.д.). При дальнейшем увеличении отношения  $CH_3COSH : WF_6$  тио- и оксотетрафториды переходят в соответствующие димерные анионные комплексы  $[W_2S_2F_9]^-$  (1) и  $[W_2O_2F_9]^-$  (7) с мостиковым атомом фтора. Кроме того на спектре имеется слабый синглет при  $-64$  м.д., который отнесен нами к оксотетрафториду вольфрама с координированной молекулой тиоуксусной кислоты  $WOF_4 \cdot CH_3COSH$ .

Интенсивный квартет при  $-49$  м.д. с  $J_{F^{19}-H^1}=7$  гц относится к образовавшемуся в растворе ацилфториду  $CH_3COF$  (8). Таким образом, при взаимодействии  $WF_6$  с  $CH_3C(=O)SH$  из кислоты с равной вероятностью происходит отрыв карбонильного атома кислорода и атома серы из кислотной группы  $SH$ . Реакцию  $WF_6$  с  $CH_3COSH$  можно схематично представить следующим образом:



Сравнение химических сдвигов резонансных сигналов атомов фтора ( $F_x$ ), находящихся в транс-положении к группе заместителя, меркаптофторидного  $WF_5(SR)$  и этоксифторидного  $WF_5(OR)$  комплексов показывает, что сигнал атома фтора ( $F_x$ ) в  $WF_5(SR)$  значительно смещен в область сильного поля (+60 м.д.) по сравнению с аналогичным сигналом в  $WF_5(OR)$ . Это указывает на более сильное транс-влияние меркапто-

Таблица 2

Константы спин-спинового взаимодействия  $W^{183}-F_a^{19}$  некоторых оксо- и тиофторидных комплексов вольфрама

Комплекс	$J_{W^{183}-F_a^{19}}$ , Гц	Комплекс	$J_{W^{183}-F_a^{19}}$ , Гц	Источник
$WF_5(SR)$	39	$WF_5(OR)$	43	(3)
$\{WSF_5\}^-$	32	$[WOF_5]^-$	72	(7)
$WF_4(SR)_2$	43	$WF_4(OR)_2$	46	(2)
$WSF_4 \cdot CH_3CN$	35	$WOF_4 \cdot CH_3CN$	68	(7)

группы SR по сравнению с этокси-группой OR, что выражается в дестабилизации атома фтора ( $F_x$ ) в  $WF_5(SR)$  и последующем замещении его на вторую меркаптогруппу с образованием  $WF_4(SR)_2$ .

Замещение атома фтора, находящегося в цис-положении к лиганду, происходит только в том случае, если в качестве лиганда выступает кратносвязанный атом серы (образование комплексов  $WSF_3(SR) \cdot CH_3CN$  и  $WSF_3(SR) \cdot RSH$ ).

Интересно сравнить изменение константы спин-спинового взаимодействия  $W^{183}-F_a^{19}$  в случае замены меркапто-группы кратносвязанным атомом серы с аналогичным переходом от этоксифторидов вольфрама к оксофторидам (табл. 2). Переход от меркаптофторидов к тиофторидам сопровождается уменьшением константы спин-спинового взаимодействия  $W^{183}-F_a^{19}$ , тогда как замена OR-группы на кислород приводит к значительному увеличению  $J_{W^{183}-F_a^{19}}$ .

Сдвиг резонансных сигналов атомов фтора тиомеркаптофторидных комплексов  $WSF_3(SR) \cdot L$  ( $L=CH_3CN, RSH$ ) в область слабого поля (~50 м.д.) по сравнению с сигналами оксоэтоксифторидов вольфрама  $WOF_3(OR) \cdot L$  ( $L=CH_3CN, ROH$ ) является подтверждением увеличения парамагнитного вклада в константу экранирования в родственных комплексах при замещении лигандов их аналогами низших периодов.

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

Поступило  
5 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, Ю. Д. Чубар, ДАН, т. 213, 1083 (1973). <sup>2</sup> Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарева, ЖНХ, т. 10, 2611 (1971). <sup>3</sup> А. М. Noble, J. M. Winfield, J. Chem. Soc. (A), 1970, 2574. <sup>4</sup> А. М. Noble, J. M. Winfield, Chem. Commun., 1969, 151. <sup>5</sup> D. B. Copley, F. Fairbrother et al., J. Less Common Metals, v. 6, 407 (1964). <sup>6</sup> А. М. Noble, J. M. Winfield, Inorg. and Nucl. Chem. Letters, v. 4, 339 (1968). <sup>7</sup> Ю. А. Буслаев, Ю. В. Кокунов, В. А. Бочкарева, ЖСХ, т. 13, 4 (1972). <sup>8</sup> N. Muller, D. T. Carr, J. Phys. Chem., v. 67, 112 (1963).