

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАКООРДИНАЦИОННЫХ  
ФТОРОХЛОРИДНЫХ АНИОНОВ ФОСФОРА (V)  
МЕТОДОМ Я.М.Р. P<sup>31</sup>

Изучение гексакоординационных комплексов  $[\text{PF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$  представляет значительный интерес с точки зрения рассмотрения стереохимических особенностей пятивалентного фосфора. Нами было установлено образование фторохлоридных анионов  $[\text{PF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$  при обмене лигандов между  $\text{PF}_5$  и  $\text{PCl}_5$  в растворе ацетонитрила и методом я.м.р. F<sup>19</sup> определен их состав и строение (1). Было найдено, что химические сдвиги резонансных сигналов я.м.р. F<sup>19</sup> фторохлоридных анионов фосфора (V) с увеличением числа атомов хлора в комплексном анионе смещаются в слабое поле, что было интерпретировано как указание на увеличение парамагнитного вклада в химический сдвиг ядер фтора во фторохлоридных анионах фосфора. Аналогичное положение наблюдалось ранее при изучении методом я.м.р. F<sup>19</sup> состава и строения смешанных фторохлоридных анионов переходных металлов V группы — ниобия и тантала (2, 3).

Целью настоящей работы было установление зависимости константы экранирования ядра фосфора (V) в октаэдрическом окружении от числа и взаимного расположения разнородных лигандов во внутренней сфере.

Растворы фторохлоридных анионов готовили по методике, описанной ранее (1). Спектры я.м.р. P<sup>31</sup> снимались на приборе «Varian» XL-100 на частоте 40,5 Мгц. Химические сдвиги измерялись относительно 85% фосфорной кислоты.

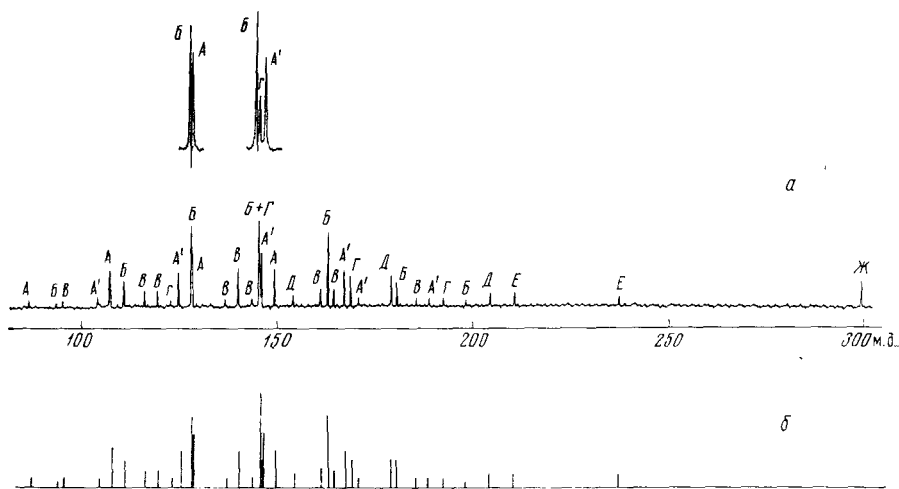
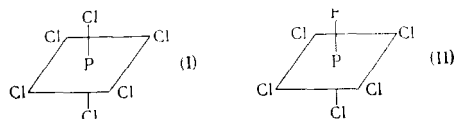


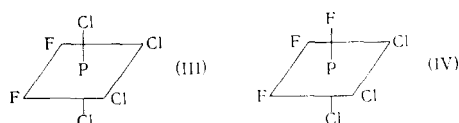
Рис. 1. Спектр я.м.р. P<sup>31</sup> фторохлоридных анионов фосфора (V). *a* — экспериментальный; *A, A'* —  $[\text{PF}_5\text{Cl}]^-$ ; *B* —  $[\text{PF}_6]^-$ ; *B* — цис- $[\text{PF}_4\text{Cl}_2]^-$ ; *Г* — цис- $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^-$ ; *Д* — цис- $[\text{PF}_2\text{Cl}_4]^-$ ; *Е* —  $[\text{PFCl}_5]^-$ ; *Ж* —  $[\text{PCl}_6]^-$ ; *б* — теоретический

На рис. 1 приведен спектр я.м.р.  $P^{31}$  фторохлоридных анионов фосфора (V). При интерпретации спектра были использованы константы  $J_{P-F}$ , найденные при изучении анионов  $[PF_nCl_{6-n}]^-$  методом я.м.р.  $F^{19}$  и величины химических сдвигов  $P^{31}$  двух известных октаэдрических галогенидных анионов фосфора  $[PF_6]^-$  и  $[PCl_6]^-$  (4-6).

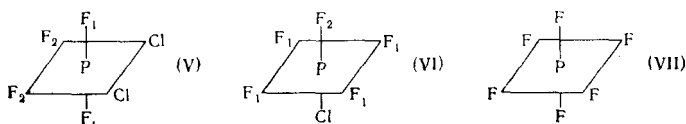
Синглет в самом сильном поле принадлежит аниону  $[PCl_6]^-$  (I), а дублет с к.с.с.в.  $J_{P-F}=1070$  гц был отнесен к аниону  $[PCl_5F]^-$  (II). Триплет



с соотношением интенсивности линий 1:2:1 с  $J_{P-F}=1015$  гц и кватер 1:3:3:1 с  $J_{P-F}=960$  гц свидетельствуют о присутствии в растворе цис-изомеров анионов  $[PF_2Cl_4]^-$  (III) и  $[PF_3Cl_3]^-$  (VI), в которых атомы фтора расположены в цис-положении друг к другу.



Триплет ( $J_{P-F_1}=980$  гц) триплетов ( $J_{P-F_2}=845$  гц) связан с образованием в растворе аниона цис- $[PF_4Cl_2]^-$  (V), в котором два атома фтора находятся в транс-положении друг к другу, а два других расположены в транс-положении к атомам хлора. Дублет ( $J_{P-F_1}=860$  гц) квинтетов ( $J_{P-F_1}=720$  гц) связан с присутствием в растворе аниона  $[PF_5Cl]^-$  (VI), а септет с к.с.с.в.  $J_{P-F}=710$  гц — аниона  $[PF_6]^-$  (VII).



На рис. 2 представлен график зависимости химических сдвигов резонансных сигналов я.м.р.  $P^{31}$  и  $F^{19}$  фторохлоридных комплексов фосфора

Таблица 1

Параметры спектра я.м.р.  $P^{31}$  фторохлоридных анионов фосфора (V)

Комплекс	Мультиплетность сигнала	Химический сдвиг ( $\delta$ , м.д.) отн. 85% $H_3PO_4$			К.с.с.в. $J_{P-F}$ , гц $\pm 10$ гц
		приближение (8)	по уравнению (1)	опыт	
$PCl_6^-$	Синглет	293,6	293,6	298	—
$PFCl_5^-$	Дублет	228,3	228,2	224	1070
Цис- $PF_2Cl_4^-$	Триплет	183,8	183,6	180	1010
Транс- $PF_2Cl_4^-$	Триплет	163,1	162,9	—	960
Цис- $PF_3Cl_3^-$	Кватер	160,0	159,8	158,5	960
Транс- $PF_3Cl_3^-$	Дублет триплетов	139,3	139,1	—	—
Цис- $PF_4Cl_2^-$	Триплет триплетов	137,3	137,9	141	960
Транс- $PF_4Cl_2^-$	Квинтет	115,5	115,1	—	840
					720
$PF_5Cl^-$	Дублет квинтетов	133,2	132,8	138	860
$PF_6^-$	Септет	150,4	150,4	146	710

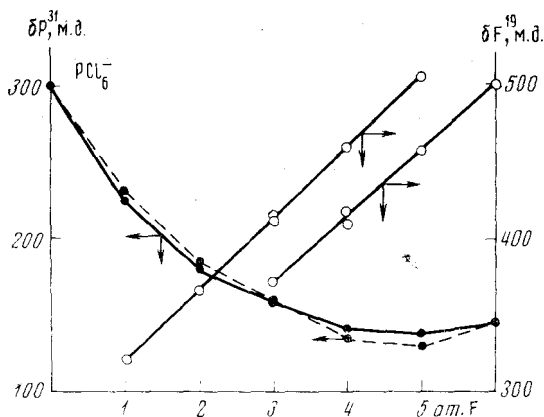


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов я.м.р.  $P^{31}$  и  $F^{19}$  фторохлоридных анионов от состава комплекса. Сплошными линиями обозначены экспериментальные данные, пунктирными — расчетные

(<sup>8</sup>), однако в этом приближении трудно сравнить вклады различных лигандов в экранирование ядра фосфора. В то же время увеличение константы экранирования ядра фосфора с уменьшением числа более электроотрицательных лигандов (атомов фтора) указывает на существенную роль индуктивного эффекта заместителей. Нам казалось возможным раз делить вклады атомов фтора и хлора в экранирование фосфора с учетом взаимного отталкивания атомов  $F-Cl$  во внутренней сфере, если выразить химический сдвиг в виде сумм трех вкладов

$$\delta P^{31} = n(P-F) + (6-n)(P-Cl) + X(F-Cl), \quad (1)$$

которые отличаются от зависимости (<sup>8</sup>) только коэффициентами. Полученные по обоим приближениям величины химических сдвигов  $P^{31}$  хорошо совпадают.

Константы спин-спинового взаимодействия  $J_{P-F}$  увеличиваются с уменьшением числа атомов фтора в комплексном анионе довольно значительно (от 710 гц для  $[PF_6]^-$  до 1070 гц для  $[PFCl_5]^-$ ). Интересно отметить, что для комплексов, содержащих неэквивалентные атомы фтора  $F_1$  и  $F_2$ , расположенные в транс-положении друг к другу и в транс-положении к атому хлора, величины  $J_{P-F_1} > J_{P-F_2}$ , что также было найдено на примере других известных октаэдрических комплексов фосфора типа  $[RPF_5]^-$  ( $R=Me, Et, Ph$ ) (<sup>9</sup>) и  $PF_5L$  (<sup>10</sup>).

Сравнивая зависимости к.с.с.в.  $J_{P-F}$  и химических сдвигов я.м.р.  $F^{19}$  и  $P^{31}$  от состава комплекса можно предполагать, что основной вклад в константу спин-спинового взаимодействия  $J_{P-F}$  вносит контактный член Ферми (<sup>8</sup>).

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

Поступило  
13 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, М. Н. Щербакова, ДАН, т. 217, 337 (1974). <sup>2</sup> Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин и др., ДАН, т. 196, 374 (1971). <sup>3</sup> Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, М. Н. Кружкина, ДАН, т. 200, 1345 (1971). <sup>4</sup> E. L. Muettterties, W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc., v. 81, 1084 (1959). <sup>5</sup> C. D. Schmulbach, J. X. Ahmed, J. Chem. Soc. A, 1968, 3008. <sup>6</sup> F. Ramirez, Pure Appl. Chem., v. 9, 337 (1964). <sup>7</sup> J. Letcher, J. Van Wazer, J. Chem. Phys., v. 44, 845 (1966). <sup>8</sup> T. Vladimiroff, E. R. Malinowski, J. Chem. Phys., v. 46, 1830 (1967). <sup>9</sup> G. S. Reddy, R. Schmutzler, Inorg. Chem., v. 5, 164 (1966). <sup>10</sup> E. L. Muettterties, T. A. Bither et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 16, 52 (1960).