

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

КОВАЛЕВ Владимир Васильевич

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКСОКОМПЛЕКСОВ
ВАНАДИЯ (IV)**

(02.00.01 — неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР **Ю. А. Буслаев**; кандидат химических наук **А. А. Коновалова**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Н. М. Сеницын**; кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник **В. М. Новоторцев**.

Ведущее предприятие — Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится 23 мая 1979 г. в 10 часов на заседании Специализированного Ученого совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 23 апреля 1979 г.

*Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук*

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии имени
Н.С. Курнакова

на правах рукописи

КОВАЛЕВ Владимир Васильевич

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКСОКОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ/IV/
/02.00.01 - неорганическая химия/

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1979

АКТУАЛЬНОСТИ ПРОБЛЕМЫ. Координационная химия ванадия в его устойчивых окислительных состояниях представлена главным образом соединениями, которые образует оксокаатион $VO/II/$. Неизменность этой диатомной группы в различных химических превращениях и агрегатных состояниях оксокомплексов $V/IV/$, разнообразие стабильных комплексных форм и наличие неспаренного электрона на $3d$ орбитали центрального атома являются теми факторами, которые обуславливают повышенный интерес к исследованию ванадиевых соединений.

Весьма перспективным можно считать направление, связанное с изучением стереохимии комплексов $VO/II/$, образующихся в присутствии анионов, в которых центральным атомом является переходный элемент. Синтез и выяснение строения гетероядерных комплексов $VO/II/$ вызваны не только научным интересом к этим неизученным типам ванадиевых соединений. Находясь во внешней сфере, анионы, образованные переходными металлами, могут оказывать существенное влияние на координационные формы $VO/II/$, что важно при разработке технологических схем, включающих экстракцию и ионный обмен, для отделения ванадия от других металлов.

Кроме того, ввиду ценных каталитических, магнитных, электрических и оптических свойств все большее применение находят смешанные соединения, в состав которых входят ионы различных d -элементов, что относится и к гетероядерным комплексам ванадила. Последние могут служить в качестве исходных соединений для получения уже используемых в различных областях новой техники оксидных, нитридных соединений, а также смешанных катализаторов.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Наиболее распространенными анионными формами, которые образуют d -элементы, являются кислородсодержащие, а так-

же комплексные галогенидные и псевдогалогенидные анионы. В связи с этим были предприняты синтез и исследование строения перренатов, гексахлороплатинатов и гексароданоплатинатов UO_2^{II} в присутствии нейтральных органических лигандов различного типа.

Из-за отсутствия данных о стереоспецифичности реакций обмена лигандов в координационной сфере UO_2^{II} часть работы была посвящена изучению методом ЭПР комплексообразования ванадила в неводной среде. С целью выяснения конкурирующего поведения нейтральных и ацидолигандов с разными π -донорно-акцепторными свойствами были изучены реакции замещения координированных молекул диметилсульфоксида и ионов хлора в растворе ацетонитрила.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Полученные соединения идентифицировали химическим анализом и изучали методом ИК спектроскопии, измерением эффективных магнитных моментов и электропроводности в растворах нитрометана, ацетонитрила и спирта. ИК спектры записывали на спектрофотометре UR-20, используя методику растирания с вазелиновым маслом. Для выяснения состояния $[PtCl_6]^{2-}$ в гексахлороплатинатных комплексах использовался метод ЯКР ^{35}Cl . Спектры ЯКР ^{35}Cl снимали на спектрофотометре ИСП-1-12 производства СКБ и ИРЭ АН СССР при температуре жидкого азота. Монокристаллы $[UO_2(DMSO)_5]/\theta O_4/2$, где $\theta = Re, Cl$, и $[UO_2(DMSO)_5][Pt/SCN/6]$ исследованы методом рентгеноструктурного анализа с использованием автоматических дифрактометров "Хильгер-Уотто" и "Синтекс Р2₁" на Mo -излучении. Спектры ЭПР сняты при комнатной температуре на радиоспектрометре JES-3Bx фирмы "Jesol".

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Синтезирован ряд неизвестных перренатных, гексахлороплатинатных и гексароданоплатинатных комплексов UO_2^{II} с нейтральными органическими лигандами различного типа. Установлены способность ReO_4^- и $[Pt/SCN/6]^{2-}$ образовывать координа-

ционные связи с $UO/II/$, влияние комплексного катиона на структурное состояние ионных групп ReO_4^- , $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt/SCN/6]^{2-}$, а также распределение лигандов между $UO/II/$ и $Pt/IV/$ в выделенных платинатах. Изучены структуры катионных комплексов $UO/II/$ с однотоишим составом координационной сферы, что позволило оценить транс-влияние кратносвязанного атома кислорода. Получены кристаллографические характеристики гексароданоцилатинатного аниона.

Используя метод ЭПР, впервые выяснены некоторые стереохимические закономерности комплексообразования $UO/II/$ в растворах. Показано, что ацидолиганды склонны к координации в экваториальной плоскости комплекса $UO/II/$ вследствие дополнительного $p\pi \rightarrow d\pi$ взаимодействия за счет d_{xy} орбитали ванадия и π -электронной пары ацидолиганда. Бидентатные хелатирующие лиганды независимо от природы своих функциональных групп занимают цис-положения относительно кратносвязанного атома кислорода. Для комплексов $UO/II/$ обнаружен факт вытеснения координированных ионов хлора тиомочевинной, являющейся мягким основанием Льюиса.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ РАБОТЫ. Синтезированные комплексы представляют собой гетероядерные соединения двух d -элементов. Наличие двух разных каталитических центров и возможность перевода соединений в раствор неполярного органического растворителя /при использовании минимального количества полярного растворителя/ позволяет считать их перспективными для проведения гомогенного катализа. В связи с этим платинаты ванадила испытываются в качестве катализаторов при жидкофазном окислении олефинов.

Результаты исследования стереохимии комплексов $UO/II/$ в растворах дают ценную практическую информацию для проведения синтеза ванадийных соединений, основанного главным образом на реак-

циях лигандного обмена.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты работы докладывались на III Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах /г. Ростов-на-Дону, 1976/, на II Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений /г. Алма-Ата, 1976/ и на ежегодной конференции ИОНХ АН СССР /1976/.

По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ. Работа состоит из краткого введения, шести глав, выводов и списка литературы.

В первой главе приведены литературные данные об известных комплексах $VO/II/$ с неорганическими анионами - галогенидами, псевдогалогенидами, сульфатами, перхлоратами и некоторыми другими. Рассмотрены синтез и строение ванадиевых комплексов с указанными анионами, способность последних входить в координационную сферу $VO/II/$, природа и особенности краевой связи $V=O$. Обсуждены некоторые аспекты комплексообразования $VO/II/$ в растворах, типы координационных полиэдров $V/IV/$ в ванадиевых комплексах и известные гетероядерные соединения $VO/II/$ с d -элементами. В главе II описываются синтез исходных веществ, очистка растворителей, методы химического анализа и исследования полученных соединений. Глава III посвящена обсуждению стереохимии комплексов $VO/II/$ в ацетонитрильном растворе, изученной методом ЭПР. В главах IV-VI приведены описание синтеза и результатов исследования соответственно перренатов, гексахлороплатинатов и гексасроданоплатинатов ванадила.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Конкурирующее поведение лигандов в координационной сфере ванадила.

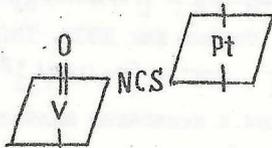
Известно, что стереоспецифичность реакций замещения лигандов в октаэдрических комплексах d -элементов с кратной связью металл-кислород во многом определяется заселенностью d_{xy} орбитали центрального атома. Как правило, вакантная орбиталь $/d_{xy}^0/$ стабилизирует в цис-позиции к кратносвязанному атому π -донорные лиганды, а заполненная $/d_{xy}^2/$ - лиганды с π -акцепторными свойствами. Для выяснения роли d^4 -электронной конфигурации $U/IV/$ в реакциях лигандного обмена методом ЭПР было исследовано образование координационных форм $VO/II/$ в ацетонитрильном растворе при взаимодействии $VOCl_2/CH_3CN/2$ и $[VO/DMCO/5]/ClO_4/2$ с O -, N - и S -содержащими лигандами, такими как ДМСО, Thio, *o*-фенантролин, Δ, Δ -дипиридил, $/EtO/2P/S/S^-$, NCS^- и $[Pt/SCN/6]^{2-}$. В связи с тем, что метод ЭПР нечувствителен к замещению аксиального лиганда последний во всех приведенных формулах обозначен через L .

При добавлении ДМСО в ацетонитрильный раствор $VOCl_2/CH_3CN/2$ в соотношении ДМСО:VO/II/ = 3:1 происходит вытеснение слабосвязанных молекул CH_3CN и образование комплекса $VOCl_2/DMCO/2L$ $/g = 1,966/$. Дальнейшее увеличение содержания ДМСО вплоть до соотношения 5:1 не приводило к изменению спектров ЭПР. Вытеснение ионов Cl^- и образование комплекса $[VO/DMCO/4L]^{2+}$ $/g = 1,960/$ наблюдалось лишь при значительном избытке ДМСО /10:1/.

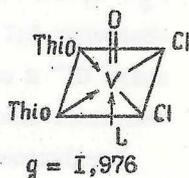
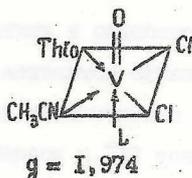
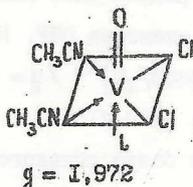
Устойчивость ионов Cl^- к воздействию более сильного σ -донора, каким является ДМСО, по-видимому, вызвано образованием помимо ковалентной σ -связи, дополнительной донорно-акцепторной $p\pi \rightarrow d\pi$ связи за счет d_{xy} орбитали ванадия и π -электронной пары хлора. Вероятно, что в случае соединений $U/IV/$ $/d^4$ -конфигурация/ также, как это наблюдалось и для комплексов металлов с d^0 -конфигурацией, в цис-позиции к кратносвязанному атому кислорода стабилизируются π -донорные лиганды. В соответствии с этим находится

и тот факт, что ионы NCS^- , способные проявлять π -донорные свойства, замещают в комплексе $[\text{VO}/\text{DMCO}/_4\text{L}]^{2+}$ все молекулы ДМСО - лиганда близкого или равного с роданогруппами по ϵ -донорной способности. Причем, наблюдаемое вытеснение ДМСО протекает симбатно увеличению концентрации NCS^- -групп в растворе.

При взаимодействии $[\text{VO}/\text{DMCO}/_5]/\text{ClO}_4/2$ с $\text{K}_2[\text{Pt}/\text{SCN}/_6]$ в ацетонитриле спектры ЭПР показывают, что $[\text{Pt}/\text{SCN}/_6]^{2-}$, подобно ионам NCS^- , вытесняет ДМСО из координационной сферы $\text{VO}/\text{II}/$, но при большей концентрации, чем роданогруппы. Можно предположить, что $[\text{Pt}/\text{SCN}/_6]^{2-}$ координируется как монодентатный лиганд.



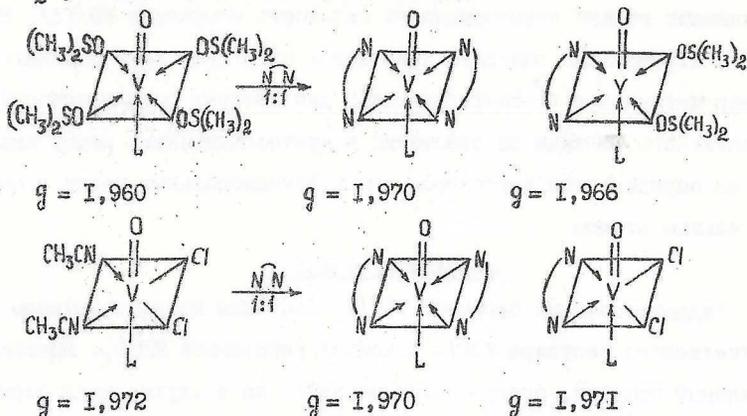
Тиомочевина, которая является мягким основанием, довольно легко вытесняет ацетонитрил, если учесть их относительную концентрацию в растворе. При соотношении $\text{Thio}:\text{VO}/\text{II}/ = 5:1$ спектр ЭПР показывает существование в растворе трех комплексов:



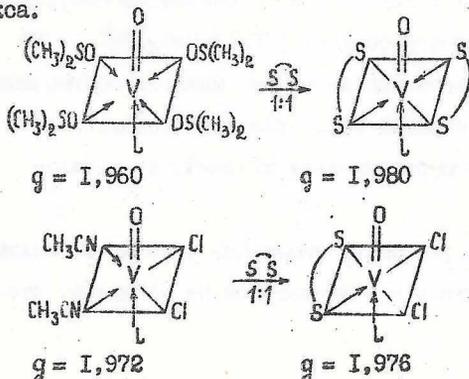
При большом избытке $\text{Thio} / 50:1/$, наряду с указанными тиомочевинными комплексами, появляется также комплекс $[\text{VO}/\text{Thio}/_4\text{L}]^{2+} / g = 1,980/$, причем, исходный ацетонитрильный комплекс исчезает. Следует отметить, что образование $[\text{VO}/\text{Thio}/_4\text{L}]^{2+}$ трудно было предположить даже в случае большого избытка Thio относительно ионов Cl^- . До сих пор полное вытеснение последних нейтральными донорами наблюдалось лишь для сильных O- и N-содержащих лигандов.

Изученные бидентатные лиганды легко замещают в комплексах

$[YO/DMCO/4L]^{2+}$ и $[YOCl_2/CH_3CN/2L]$ как молекулы ДМСО, так и ионы Cl^- . В растворах каждого из указанных комплексов после добавления о-Фенантролина или α, α' -дипиридила наблюдается появление формы $[YO/N\widehat{N}/2L]^{2+}$ уже при соотношении Phen/Dipy / YO/II = 1:1.



Дитиофосфатный лиганд, как показано на рис., при соотношении $[YO/S_2S/2L]$ лишь в случае реакции с $[YO/DMCO/5]$ / $ClO_4/2$. Ионы хлора в комплексе $[YOCl_2/CH_3CN/2]$ при этом же соотношении исходных компонентов не замещаются вследствие вышеуказанной способности Cl^- более прочно, чем молекулы ДМСО, удерживаться в экваториальной плоскости комплекса.



Взаимодействие Phen, Dipy и $\text{EtO}/_2\text{P}/\text{S}/\text{S}^-$ с $[\text{VO}/\text{DMCO}/_5]/\text{ClO}_4/2$ или $\text{VOCl}_2/\text{CH}_3\text{CN}/_2$ при соотношениях $\text{NN}/\text{SS}/ : \text{VO}/\text{II}/ = 2:1$ приводит к образованию лишь одной формы - $[\text{VO}/\text{NN}/_2\text{L}]^{2+}$ или $[\text{VO}/\text{S}/\text{S}/_2\text{L}]$. Следует отметить, что Phen, Dipy и $\text{EtO}/_2\text{P}/\text{S}/\text{S}^-$ занимают только экваториальную плоскость комплекса $\text{VO}/\text{II}/$. В этом стереохимия ванадила отличается от стереохимии оксокатионов металлов с d^0 -конфигурацией, для которых расположение бидентатного лиганда по отношению к кратносвязанному атому кислорода определяется характером связи функциональных групп с центральным атомом.

Перренаты ванадила.

Гидратированный перренат $\text{VO}/\text{II}/$ получали взаимодействием солянокислого раствора VOCl_2 с концентрированной HReO_4 . Выделенный зеленый продукт, быстро расплывающийся на воздухе, имел состав $\text{VO}/\text{ReO}_4/2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Соединение из-за его гигроскопичности не исследовали и использовали как исходное для синтеза остальных перренатных комплексов.

Из диметилсульфоксидного раствора $\text{VO}/\text{ReO}_4/2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ после удаления растворителя выделяются голубые кристаллы $[\text{VO}/\text{DMCO}/_5]/\text{ReO}_4/2$. При добавлении Phen или Dipy /L/ к спиртовым растворам пентагидрата в соотношении $\text{L} : \text{VO}/\text{II}/ = 2:1$ осаждаются соответствующие желто-зеленые комплексы состава $[\text{VO}/\text{L}/_2\text{ReO}_4]\text{ReO}_4 \cdot 0,5\text{L}$. В случае с о-фенантролином при несколько меньшем соотношении Phen : $\text{VO}/\text{II}/ =$ и последующей обработке выделенного осадка кипящим спиртом образуется светло-зеленый комплекс состава $[\text{VO}/\text{Phen}/_2\text{ReO}_4]\text{ReO}_4$.

Магнитные моменты комплексов, указанные в табл. I, близки к чисто спиновому значению и с температурой не меняются, что сви-

детельствует об отсутствии обменных взаимодействий между ионами У/IV/.

Таблица I.

Магнитные моменты перренатов УO/II/ при 293°K и их молекулярная электропроводность в нитрометане /25°/.

Комплекс	M _{эфф.} М.Б.	Λ	
		ом ⁻¹	см ² моль ⁻¹
		300-500 моль/л	1000 моль/л
[УO/DMCO/5]/ReO ₄ /2	1,77	86	150
[УO/Phen/2ReO ₄]ReO ₄	1,73	79	157
[УO/Phen/2ReO ₄]ReO ₄ ·0,5Phen	1,79	-	-
[УO/Dipy/2ReO ₄]ReO ₄ ·0,5Dipy	-	80	164

В ИК спектрах синтезированных перренатов наблюдаются узкие интенсивные полосы в области 985-995 см⁻¹, указывающие на существование в соединениях изолированных связей У=O. Спектры феррантролиновых и динирицилового комплексов в областях 700-800, 1000-1200 и 1400-1600 см⁻¹ содержат полосы внеплоскостных, плоскостных деформационных колебаний С-Н и валентных колебаний ароматических колец координированных Phen и Dipy. В спектре диметилсульфоксидного комплекса полоса √S=O/ сдвинута в низкочастотную область, что характерно при координации ДМСО с металлом через атом кислорода.

Самое интенсивное поглощение, наблюдающееся в области 900-920 см⁻¹, обусловлено валентными колебаниями тетраэдрического аниона ReO₄⁻. В спектрах [УO/L/2ReO₄]ReO₄·0,5L /L = Phen, Dipy/ и [УO/Phen/2ReO₄]ReO₄ полоса √₃Re-O/ расщеплена на несколько компонент. Кроме того, обнаружена полоса, которую можно

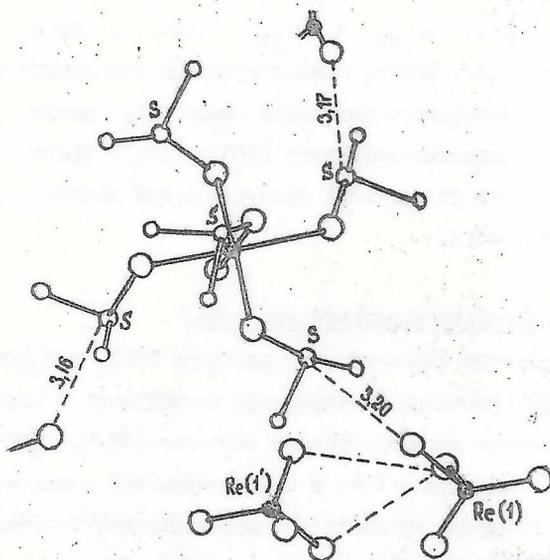
относит к валентным колебаниям связей Re-O типа ν_I . Такой характер спектров указывает на сильное понижение симметрии ReO_4^- , что, по-видимому, является результатом образования координационных связей ReO_4^- с U/IV . Этот вывод подтверждается значениями молекулярной электропроводности соединений в нитрометане /табл. I/, согласно которым комплексы диссоциируют в растворе при разбавлении 300-500 моль/л как двухионные электролиты. При большем разбавлении молекулы растворителя вытесняют координированную перренато-группу.

Как следует из спектров ЭПР, бидентатный лиганд занимает экваториальную плоскость комплекса, поэтому координация одной ReO_4^- -группы возможна лишь в транс-положение к кратносвязанному атому кислорода.

Отсутствие расщепления полосы $\nu_3/Re-O/$ в спектре $[UO_2(DMSO)_5]/ReO_4/2$ свидетельствует о том, что обе перренато-группы в комплексе являются внешнесферными анионами. Тем не менее, измерение электропроводности этого соединения дает те же результаты, что и для вышерассмотренных перренатов. Причина "аномального" электролитического поведения $[UO_2(DMSO)_5]/ReO_4/2$ была выяснена при помощи рентгеноструктурного анализа монокристаллов этого соединения. Структурными единицами кристаллов являются мономерные комплексные катионы $[UO_2(DMSO)_5]^{2+}$ с октаэдрической координацией атома урана и два сорта тетраэдрических анионов ReO_4^- , занимающих разные кристаллографические позиции и играющих существенно разную роль в кристаллической структуре.

Строение комплекса типично для стереохимии UO_2/II . Связь U-O в уранильной группе наиболее короткая и имеет обычную длину 1,61 А. Расположенная в транс-позиции к кратносвязанному атому кислорода молекула DMSO наиболее удалена от центрального атома

$\nu=0$ 2,18 Å. Среднее значение длины четырех экваториальных связей равно 2,03 Å. Часть тетраэдров Re/2/ распределены в кристалле равномерно, как типичные ионы, и окружены только комплексными катионами. Иначе ведут себя перренат-ионы Re/1/. Они распределены в структуре неравномерно и, как показано на рис., образуют контакты не только с молекулами ДМСО комплексных катионов, но и с атомами кислорода соседнего тетраэдра Re/1/.



Каждый из Re/1/-тетраэдров вступает в межмолекулярные контакты с атомами серы трех соседних комплексов /0...5 3,16-3,20 Å/. Несмотря на то, что эти контакты близки к сумме межмолекулярных радиусов, направленность взаимодействия и результативная геометрия окружающих атомов серы дает основание считать, что здесь

образуются так называемые вторичные связи /или "специфическое" межмолекулярное взаимодействие/. Эта особенность структуры, вероятно, проявляется в аномальном сольволитическом поведении соединения в растворе. При разведении 500моль/л перренат-ионы, по-видимому, остаются в какой-то мере еще связанными.

Рассмотренную структуру интересно было сравнить со структурой перхлоратного аналога - $[UO_2(DMSO)_5]/ClO_4^-$. Рентгеноструктурное исследование последнего показало, что комплексный катион имеет обычное строение / $U=O$, $U-O_{акс.}$ и $U-O_{эkv.}$ 1,591, 2,188 и 2,034 Å соответственно/. Анализ межмолекулярных расстояний и характера упаковки комплексного катиона и ионов ClO_4^- выявил отсутствие каких-либо взаимодействий между $DMSO$ и ClO_4^- . Это довольно редкий пример различно построенных кристаллов при внешней, кажущейся изоструктурности.

Гексахлороплатинаты ванадия.

При концентрировании солянокислого раствора $VOCl_2$ и $H_2[PtCl_6]$ выделяются зеленые кристаллы, которые при высушивании в вакууме превращаются в зеленое порошкообразное вещество $[VO(H_2O)_n][PtCl_6]$. Взаимодействием последнего с O,S- и O,N-содержащими монодентатными лигандами в полярных органических растворителях получены комплексы состава $[VO/L_n][PtCl_6]$, где L = ДМСО, ДМА, n = 5, L = тетраметилмочевина /ТММ/, n = 4, и $[VO(DMSO)_5][PtCl_6] \cdot 8DMSO$.

Добавление бидентатных азетосодержащих лигандов в раствор $[VO(H_2O)_5][PtCl_6]$ сопровождается вытеснением хлора из аниона $[PtCl_6]^{2-}$. Фенантролин и λ,λ' -диниридил дают комплексы состава $VOPtCl_{5,5}/OH/_{0,5} \cdot 2 \cdot nH_2O$ /L = Phen, n = 0,5 и 2,0; L = Dipy, n = 1,0/. Комплекс с Dipy такого состава выделяется только из органических растворов. В водно-органической среде происходит осаж-

дение комплекса Pt/IV/, не содержащего ванадий. В случае этилендиамина и γ, δ -дициридила также осаждаются лишь платиновые комплексы с указанными лигандами.

Магнитные моменты комплексов с монодентатными лигандами $/\text{H}_2\text{O}$, ДМСО, ДМФА, ТММ/ близки к спиновому значению и не меняются с температурой. Частоты валентных колебаний $/\nu=0/$ расположены в области $985\text{--}1010\text{ см}^{-1}$, обычной для ванадийных соединений с изолированной связью $\nu=0$. Понижение частоты $\nu/S=0/$ и $\nu/C=0/$ в спектрах комплексов с ДМСО и ДМФА, ТММ соответственно относительно спектров свободных лигандов свидетельствует о координации их с $\text{VO}/\text{II}/$ через атом кислорода. В ацетонитриле указанные комплексы диссоциируют как электролиты 1:1. Для выяснения состояния гексахлороплатинатного аниона были исследованы спектры ЯКР ^{35}Cl комплексов $[\text{VO}/\text{L}/\text{n}][\text{PtCl}_6]$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, ДМСО, ДМФА $/\text{n} = 5/$ и ТММ $/\text{n} = 4/$. Данные таблицы 2 показывают наличие расщеплений в спектрах, а также высокочастотных сдвигов средних значечки частот ЯКР ^{35}Cl относительно частоты $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Из табл. 2 следует, что с увеличением размера комплексного катона частота в спектре ЯКР ^{35}Cl возрастает. Это находится в хорошем соответствии с такой же закономерностью, наблюдаемой для известных гексахлороплатинатов щелочных металлов. Расщепление спектров ванадийных комплексов свидетельствует о пониженной симметрии анионов по сравнению с симметрией $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в производных щелочных металлов и в известных комплексах $\text{M}[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ и др. Положение частот в спектрах ЯКР ^{35}Cl гексахлороплатинатов $\text{VO}/\text{II}/$ и небольшая величина расщепления однозначно указывают на то, что в этих соединениях платина присутствует в виде $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Понижение симметрии последнего связано, видимо, с особенностями кристаллической упаковки, вызванными наличием в структуре сильно

искаженных октаэдрических катионов УО/II/ или пентакоординационного $[УО/ТММ/4]^{2+}$.

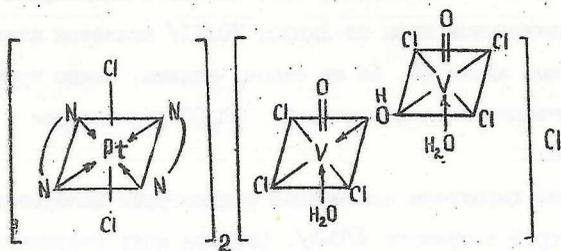
Таблица 2.

Спектры ЯКР ^{35}Cl при $77^{\circ}K$ $K_2[PtCl_6]$ и гексахлороплатинатов ванадила.

Соединение	ν Мгц	Относительная интенсивность линий	Средняя частота ν , Мгц
$K_2[PtCl_6]$	26,04		
$[УО/Н_2О/5][PtCl_6]$	25,40		26,26
	26,10		
	26,65		
	26,90		
$[УО/ДМСО/5][PtCl_6]$	27,28	2	26,88
	27,07	1	
	26,75	1	
	26,57	2	
$[УО/ДМСА/5][PtCl_6]$	27,18	3	27,04
	26,97	1	
	26,81	2	
$[УО/ТММ/4][PtCl_6]$	28,06	1	27,19
	27,45	1	
	27,28	2	
	26,60	1	
	26,19	1	

Строение комплексов с бидентатными лигандами существенно отличается от рассмотренных гексахлороплатинатов. Магнитные моменты $УОPtCl_5,5/ОН/0,5/Епен/2-nH_2O$ сильно понижены /1,49-1,53 М.Б. при $293^{\circ}K$ /. С уменьшением температуры эти значения снижаются до 1,35 М.Б. при $80^{\circ}K$. Резонансные сигналы в спектре ЯКР ^{35}Cl фенантролинового комплекса /n = 2/ отсутствуют. Такие данные указывают на существование в комплексах мостиковых групп /или атомов/, связывающих ионы У/IV/, а также, возможно, и на относительно невысокую концентрацию ионов Cl^- в координационной

сфере Pt/IV/, что позволяет предположить в комплексах с Phen и Dipu существование платины в катионной, а ванадия в димерном анионной форме, как это показано на рис.



Гексароданоплатинаты ванадила.

Для получения соединений смешивали солянокислый раствор VOCl_2 со спиртовым раствором $\text{K}_2[\text{Pt}/\text{SCN}/6]$, отфильтровывали KCl и полученный фильтрат использовали для дальнейшего синтеза. Концентрированием этого раствора был выделен $\text{VOPt}/\text{SCN}/6 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При добавлении в раствор ТММ или ДМСО /L/ получены соответствующие $\text{VOPt}/\text{SCN}/6 \cdot 4\text{L}$. Комплекс с пятью координированными молекулами ДМСО синтезирован реакцией $[\text{VO}/\text{ДМСО}/5]/\text{ReO}_4/2$ с $\text{K}_2[\text{Pt}/\text{SCN}/6]$ в спирте. Введение бидентатных лигандов /Phen, Dipu/ в реакционную систему $\text{VO}/\text{II}/ - [\text{Pt}/\text{SCN}/6]^{2-}$ приводит к образованию трудноидентифицируемых соединений переменного состава, зависящего от условий проведения синтеза. Комплекс $\text{VOPt}/\text{SCN}/6 \cdot 2\text{Phen}$ удалось получить, добавляя $\text{K}_2[\text{Pt}/\text{SCN}/6]$ к ацетонитрильному раствору $[\text{VO}/\text{ДМСО}/5]/\text{ClO}_4/2$ и Phen. Изменение порядка дозавления приводило к осаждению фенантролиновых комплексов $\text{VO}/\text{II}/$, не содержащих платину.

Все полученные соединения по своим магнитным свойствам и характеру ИК спектров в областях $\nu/\nu=0/$ и валентных колебаний связей координированных лигандов подобны вышерассмотренным перренатам и гексахлороплатинатам.

Факт координации ДМСО и ТММ в соответствующих комплексах через атом кислорода дает основание предположить, что эти лиганды связаны с ванадием, а не с платиной, т.к. согласно классификации акцепторов электронной пары по Льюису $VO/II/$ является жесткой, а $Pt/IV/$ мягкой кислотой. То же самое, видимо, можно предположить и в отношении места координации C_2H_5OH в комплексе $VOPt/SCN/6 \cdot 2C_2H_5OH$.

Для установления характера связывания роданогрупп использованы данные ИК спектров в области $\nu/C-N/$. Спектры всех соединений содержат в указанной области полосы, число, положение и интенсивность которых меняется в зависимости от состава внутренней координационной сферы $V/IV/$.

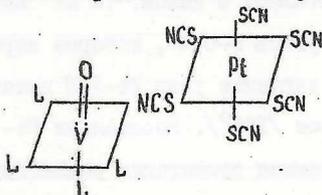
Таблица 3.

Частоты $/cm^{-1}/$ $\nu/C-N/$ тиоцианатных групп в ИК спектрах гексароданолатинатов ванадила.

Соединение	$\nu/C-N/$
$VOPt/SCN/6 \cdot 2C_2H_5OH$	2090, 2170
$VOPt/SCN/6 \cdot 4TMM$	2085, 2140, 2170
$VOPt/SCN/6 \cdot 4DMCO$	2085, 2130, 2165
$[VO/DMCO/5][Pt/SCN/6]$	2130-2140
$VOPt/SCN/6 \cdot 2Phen$	2065, 2125, 2155

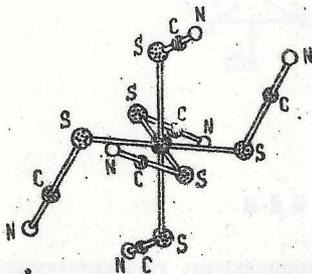
Полосы $\nu/C-N/$, наблюдающиеся в спектрах при 2155-2170 cm^{-1} /табл. 3/, указывают на существование в комплексах, за исключением $[VO/DMCO/5][Pt/SCN/6]$, мостиковых CNS -групп. В соответствии с этим, фенантролиновый комплекс в ДМСО неэлектропроводен, а величина электропроводности $VOPt/SCN/6 \cdot 2C_2H_5OH$ и $VOPt/SCN/6 \cdot 4L$ /L - ТММ, ДМСО/ в спирте меньше наблюдаемой для двухионных

электролитов. Сопоставляя эти данные с результатами исследования комплексообразования УО/II/ методом ЭПР, для комплексов $UOPt/SCN/6 \cdot 4l$ можно предположить следующее строение:



В комплексе с C_2H_5OH координационную связь с У/IV/ образуют, видимо, не менее двух тиоцианатных групп.

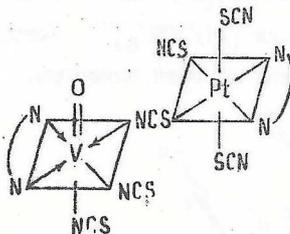
Отсутствие полос в области $2150-2170 \text{ см}^{-1}$, относящихся к мостиковым CNS-группам, в спектре $[UO/DMCO/5][Pt/SCN/6]$ вполне понятно, т.к. присоединение пяти молекул ДМСО к ванадию исключает возможность образования связи последнего с родано-платиновым анионом. Рентгеноструктурный анализ кристаллов $[UO/DMCO/5][Pt/SCN/6]$ также показал, что этот комплекс является ионным соединением с катионом $[UO/DMCO/5]^{2+}$ и анионом $[Pt/SCN/6]^{2-}$. Следует отметить, что структурные характеристики $[Pt/SCN/6]^{2-}$, который изображен на рис., до настоящего времени не были известны.



Средние значения расстояния S-C и C-N составляют 1,625 и 1,16 Å соответственно и сопоставимы с аналогичными величинами в других роданокомплексах. Указанные значения относятся к четырем тио-

цианатным группам. Для остальных двух эти параметры значительно отличаются / S-C 1,80 Å, C-N 1,09 Å/, что можно отнести за счет неупорядоченности кристаллов в целом. То же самое наблюдается в значениях валентных углов S-C-N, которые варьируют в пределах 172-177°. Среднее значение угла Pt-S-C имеет обычное для роданокомплексов значение /105°. Расстояния Pt-S лежат в пределах 2,355-2,387 Å. Взаимная ориентация роданогрупп в анионе [Pt/SCN/6]²⁻ такова, что комплекс помимо кристаллографического центра инверсии не обладает какой-либо собственной симметрией. Специфическое /вторичное/ межмолекулярное взаимодействие, которое наблюдали в структуре перренатного комплекса, в данном случае не обнаружено.

Неэлектропроводность $VOPt/SCN/6 \cdot 2Phen$ и присутствие в его ИК спектре очень интенсивной полосы при 2065 см^{-1} позволяют предполагать для этого соединения строение, в котором о-бензотролин координирован с $VO/II/$ и с $Pt/IV/$.



В В О Д Ы

I. Впервые синтезированы перренатные, гексахлороплатинатные и гексароданоплатинатные комплексы ванадила $VO/II/$ с O-, O,S-, O,N- и N,N-содержащими лигандами. Исследование полученных соединений методами ИК и ЛКР спектроскопии, рентгеноструктурного ана-

лиза, кондуктометрии и с помощью магнитных измерений позволило выявить координационные формы $UO/II/$ с анионами ReO_4^- , $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt/SCN/6]^{2-}$, распределение нейтральных лигандов в системах $UO/II/ - [PtCl_6]^{2-} - L$ и $UO/II/ - [Pt/SCN/6]^{2-} - L$, а также влияние комплексного катиона $UO/II/$ на строение перренатного и платинатных анионов. Методом ЭПР изучено конкурирующее поведение нейтральных и ацидוליгандов в координационной сфере $UO/II/$ в неводных растворах и выяснена роль d^1 -электронной конфигурации $U/IV/$ в реакциях лигандного обмена.

2. Реакцией солянокислых растворов $UOCl_2$ с $HReO_4$, $H_2[PtCl_6]$ или $K_2[Pt/SCN/6]$ в присутствии моно- и бидентатных нейтральных лигандов выделен ряд ранее неизвестных комплексов состава $UO/ReO_4/2 \cdot 5H_2O$, $[UO/DMCO/5]/ReO_4/2$, $[UO/Phen/2ReO_4]ReO_4$, $[UO/L/2ReO_4]ReO_4 \cdot 0,5L$ /L = Phen, Dipy/, $[UO/L/n][PtCl_6]$, где $L = H_2O$, ДМСО, ДМФА, $n = 5$, $L =$ тетраметилмочевина /ТММ/, $n = 4$, $[UO/DMCO/5][PtCl_6] \cdot 3DMCO$, $UO/PtCl_5,5/OH/0,5L_2 \cdot nH_2O$ /L = Phen, Dipy/ и $UO/Pt/SCN/6 \cdot nL$, где $L = C_2H_5OH$ / $n = 2/$, ДМСО, ТММ / $n = 4/$, ДМСО / $n = 5/$, Phen / $n = 2/$.

3. Методом ЭПР идентифицированы комплексы $UO/II/$ с ДМСО, Phen, Dipy, Thio, $/EtO/2P/S/5^-$, NCS^- , $[Pt/SCN/6]^{2-}$, Cl^- в растворе ацетонитрила. Исследование комплексобразования $UO/II/$ показало, что, как и в случае оксокомплексов металлов с d^0 -электронной конфигурацией, в соединениях ванадила ацидוליганды координированы с металлом в экваториальной плоскости комплекса вследствие дополнительного π -связывания за счет d_{xy} орбитали ванадия и π -электронной пары ацидוליганда. Бидентатные лиганды, как нейтральные σ -доноры, так и моноосновные хелатирующие агенты, образующие донорно-акцепторную и ковалентную связь, в комплексах $UO/II/$ также занимают cis -положения по отношению к крат-

носвязанному атому кислорода. В этом проявляется специфика d^4 -конфигурации U/IV , т.к. в оксокомплексах d^0 -электронных систем расположение бидентатного лиганда определяется природой его функциональных групп. Впервые обнаружен факт вытеснения прочносвязанных ионов Cl^- из координационной сферы U/IV тиомочевинной при ее избытке в растворе. В связи с этим предположено, что Thio, которая считается мягким основанием Льюиса, по отношению к U/IV занимает промежуточное положение между мягкими и жесткими основаниями.

4. Установлено, что в системах с нейтральными хелатирующими лигандами ReO_4^- -группы способны образовывать координационные связи с U/IV , при этом ReO_4^- находится в транс-положении к кратносвязанному атому кислорода, которое в ванадилных комплексах, как правило, занимает нейтральный лиганд.

5. Обнаружена склонность перренато-групп к "специфическим" вторичным взаимодействиям с молекулами ДМСО в комплексе $[U/DMCO/5]/ReO_4/2$. Рентгеноструктурное исследование этого соединения показало, что перренат-ионы играют существенно разную роль в структуре кристаллов. Только половина из них проявляет свойства анионов, вторая половина вступает в определенное межмолекулярное взаимодействие с атомами серы диметилсульфоксидных групп ванадильного комплекса. Сравнение внешне изоструктурных соединений $[U/DMCO/5]/ReO_4/2$ и $[U/DMCO/5]/ClO_4/2$ позволило предположить, что возникновение связей такого типа определяется наличием аниона, образованного переходным элементом. Рентгеноструктурное изучение $[U/DMCO/5]/ClO_4/2$ показало, что его структура отлична от структуры $[U/DMCO/5]/ReO_4/2$. В перхлоратном комплексе вторичное межмолекулярное взаимодействие между внешнесферными ионами ClO_4^- и ДМСО отсутствует.

6. В гексахлороплатинатах УО/II/ ион $[PtCl_6]^{2-}$ всегда выступает в качестве внешнесферного аниона, тогда как в гексародано-платинатных комплексах ванадила ион $[Pt/SCN/6]^{2-}$ образует с УО/II/ ионные и нейтральные гетероядерные комплексы. В последних связь между У/IV/ и Pt/IV/ осуществляется через мостиковые NCS-группы. При комплексообразовании с УО/II/ ион $[Pt/SCN/6]^{2-}$ способен вытеснять из координационной сферы ванадила нейтральные молекулы сильных δ -доноров.

7. Изучение гексахлороплатинатов УО/II/ методом ЯКР ^{35}Cl и рентгеноструктурный анализ ионного комплекса $[УО/DMCO/5][Pt/SCN/6]$ выявили неэквивалентность ацидогрупп платинатных анионов в данных соединениях. Найдено, что в комплексах $[УО/L/n][PtCl_6]$, где $L = H_2O, DMCO, DMBA, TMM$, симметрия аниона $[PtCl_6]^{2-}$ понижена, тогда как в известных производных щелочных и переходных металлов гексахлороплатинатный анион имеет правильное октаэдрическое строение. В соединении $[УО/DMCO/5][Pt/SCN/6]$ две роданогруппы аниона $[Pt/SCN/6]^{2-}$ по своим линейным и угловым параметрам отличаются от остальных четырех. Возможно, что отмеченные особенности строения анионов $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt/SCN/6]^{2-}$ связаны с влиянием искаженных полиэдров У/IV/ на кристаллическую упаковку в соединениях.

8. Монодентатные лиганды с O-, O,S- и O,N-донорными атомами в реакционных системах УО/II/ - $[PtCl_6]^{2-}$ и УО/II/ - $[Pt/SCN/6]^{2-}$ образуют комплексы с ванадием, а не с платиной. В то же время бидентатные N,N-содержащие лиганды взаимодействуют как с УО/II/, так и с платинатными анионами. Введение этих лигандов в растворы с $[PtCl_6]^{2-}$ приводит к образованию либо соответствующих соединений Pt/IV/, либо смешанных ванадий-платиновых комплексов, в которых Pt/IV/ находится, видимо, в катионной, а УО/II/ в

анионной форме. В случае иона $[Pt/SCN/6]^{2-}$ получаются нейтральные гетероядерные комплексы, в которых указанные лиганды координированы с $UO/II/$ и с $Pt/IV/$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

1. Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А., Ковалев В.В., Калинин В.Т. "Перренаты оксованадия/ U/IV ". Журнал неорганической химии, 1974, 19, с. 3398-3400.
2. Кузнецова А.А., Ковалев В.В., Кравченко Э.А., Токтомагов Т.А. "Комплексные гексахлороплатинаты ванадила". Координационная химия, 1976, 2, с. 1406-1409.
3. Кузнецова А.А., Ковалев В.В., Токтомагов Т.А. "Синтез гексахлороплатинатов $UO/II/$ в неводных средах и некоторые их свойства". Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах /г. Ростов-на-Дону, 1976/, с. 129.
4. Кузнецова А.А., Ковалев В.В., Кодашова Т.С. "Синтез перренатов $UO/II/$ в неводных средах и некоторые их свойства". Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах /г. Ростов-на-Дону, 1976/, с. 130.
5. Кузнецова А.А., Ковалев В.В. "Комплексные перренаты и платинаты ванадила". Тезисы II Всесоюзного совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений /г. Алма-Ата, 1976/, с. 167.
6. Кодашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А., Ковалев В.В. "Особенности строения кристаллов $[UO/DMCO/5]/ReO_4/2$ ". Координационная химия, 1977, 3, с. 38-45.

7. Кузнецова А.А., Ковалев В.В. "Тетрасароданооплатинаты ванадила". Координационная химия, 1977, 3, с. 1888-1891.
8. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С., Буслаев Ю.А., Кузнецова А.А., Ковалев В.В., Бутман Л.А. "Кристаллическая структура $[UO_2(DMSO)_5][Pt(SCN)_6]$ ". Координационная химия, 1978, 4, с. 941-945.
9. Ходашова Т.С., Порай-Кошиц М.А., Сергиенко В.С., Бутман Л.А., Буслаев Ю.А., Ковалев В.В., Кузнецова А.А. "Рентгеноструктурное исследование кристаллов $[UO_2(DMSO)_5]/ClO_4/2$ ". Координационная химия, 1978, 4, с. 1909-1915.

Т 08036 от 20/IV-79 г. Заказ 366 Тираж 100 Обьем 1,75 п. л.

Типография МХТИ имени Д. И. Менделеева