

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 (К 002.37.01) 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  $\pi$ -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 Р2<sub>1</sub>" 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  $\pi$ -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  $\pi$ -донорные лиганды, а заполненная  $/d_{xy}^2/$  - лиганды с  $\pi$ -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  $DMCO$ ,  $Thio$ ,  $o$ -фенантролин,  $\Delta, \Delta$ -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  $L$ .

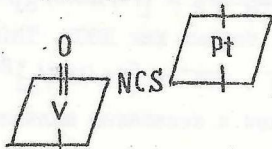
При добавлении  $DMCO$  в ацетонитрильный раствор  $VOCl_2/CH_3CN/2$  в соотношении  $DMCO:VO/II/ = 3:1$  происходит вытеснение слабосвязанных молекул  $CH_3CN$  и образование комплекса  $VOCl_2/DMCO/2L$   $/g = 1,966/$ . Дальнейшее увеличение содержания  $DMCO$  вплоть до соотношения  $5:1$  не приводило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

Устойчивость ионов  $Cl^-$  к воздействию более сильного  $\sigma$ -донора, каким является  $DMCO$ , по-видимому, вызвано образованием помимо ковалентной  $\sigma$ -связи, дополнительной донорно-акцепторной  $p\pi \rightarrow d\pi$  связи за счет  $d_{xy}$  орбитали ванадия и  $\pi$ -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  $\pi$ -донорные лиганды. В соответствии с этим находится

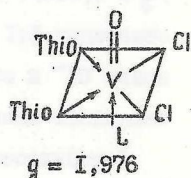
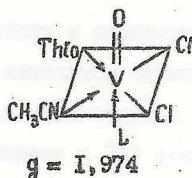
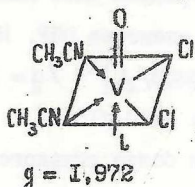


и тот факт, что ионы  $\text{NCS}^-$ , способные проявлять  $\pi$ -донорные свойства, замещают в комплексе  $[\text{VO}/\text{DMCO}/4\text{L}]^{2+}$  все молекулы ДМСО - лиганда близкого или равного с роданогруппами по  $\epsilon$ -донорной способности. Причем, наблюдаемое вытеснение ДМСО протекает симбатно увеличению концентрации  $\text{NCS}^-$ -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 ЭП показывают, что  $[\text{Pt}/\text{SCN}/6]^{2-}$ , подобно ионам  $\text{NCS}^-$ , 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 ЭП показывает существование в растворе трех комплексов:

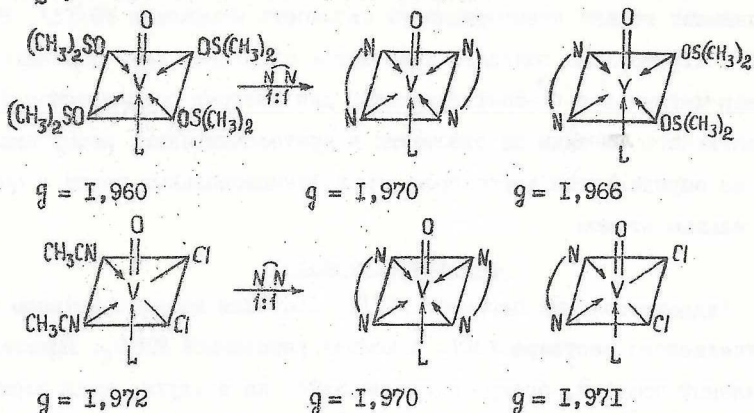


При большом избытке  $\text{Thio} / 50:1/$ , наряду с указанными тиомочевинными комплексами, появляется также комплекс  $[\text{VO}/\text{Thio}/4\text{L}]^{2+} / g = 1,980/$ , причем, исходный ацетонитрильный комплекс исчезает. Следует отметить, что образование  $[\text{VO}/\text{Thio}/4\text{L}]^{2+}$  трудно было предположить даже в случае большого избытка  $\text{Thio}$  относительно ионов  $\text{Cl}^-$ . До сих пор полное вытеснение последних нейтральными донорами наблюдалось лишь для сильных O- и N-содержащих лигандов.

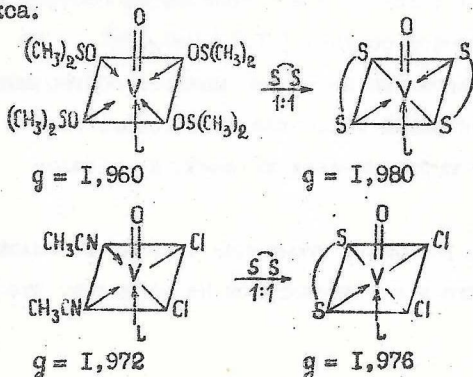
Изученные бидентатные лиганды легко замещают в комплексах



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



Дитиофосфатный лиганд, как показано на рис., при соотношении  $EtO/2P/S/S^- : YO/II = 1:1$  образует комплекс  $[YO/S^2S/2L]$  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  $\text{VOCl}_2$  с концентрированной  $\text{HReO}_4$ . 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 <sub>эфф.</sub> М.Б.	Λ	
		ом <sup>-1</sup>	см <sup>2</sup> моль <sup>-1</sup>
		300-500 моль/л	1000 моль/л
[УO/DMCO/5]/ReO <sub>4</sub> /2	1,77	86	150
[УO/Phen/2ReO <sub>4</sub> ]ReO <sub>4</sub>	1,73	79	157
[УO/Phen/2ReO <sub>4</sub> ]ReO <sub>4</sub> ·0,5Phen	1,79	-	-
[УO/Dipy/2ReO <sub>4</sub> ]ReO <sub>4</sub> ·0,5Dipy	-	80	164

В ИК спектрах синтезированных перренатов наблюдаются узкие интенсивные полосы в области 985-995 см<sup>-1</sup>, указывающие на существование в соединениях изолированных связей У=O. Спектры феррантролиновых и динирицилового комплексов в областях 700-800, 1000-1200 и 1400-1600 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, обусловлено валентными колебаниями тетраэдрического аниона ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>. В спектрах [УO/L/2ReO<sub>4</sub>]ReO<sub>4</sub>·0,5L /L = Phen, Dipy/ и [УO/Phen/2ReO<sub>4</sub>]ReO<sub>4</sub> полоса √<sub>3</sub>Re-O/ расщеплена на несколько компонент. Кроме того, обнаружена полоса, которую можно



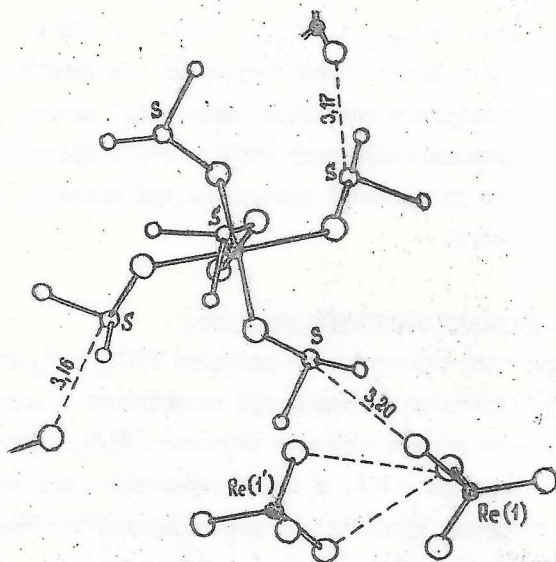
относит к валентным колебаниям связей Re-O типа  $\nu_I$ . Такой характер спектров указывает на сильное понижение симметрии  $ReO_4^-$ , что, по-видимому, является результатом образования координационных связей  $ReO_4^-$  с  $U/IV$ . Этот вывод подтверждается значениями молекулярной электропроводности 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 ионов  $ReO_4^-$ , 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  $L = DMSO, DMA, n = 5$ ,  $L =$  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  $\lambda,\lambda'$ -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  $\gamma, \delta$ -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  $^{35}\text{Cl}$  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  $^{35}\text{Cl}$  относительно частоты  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . Из табл. 2 следует, что с увеличением размера комплексного катона частота в спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  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  $^{35}\text{Cl}$  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  $UO_2^{2+}$  или пентакоординационного  $[UO_2/TMM/4]^{2+}$ .

Таблица 2.

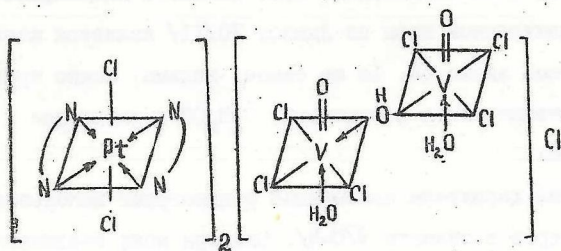
Спектры ЯКР  $^{35}Cl$  при  $77^\circ K$   $K_2[PtCl_6]$  и гексахлороплатинатов ванадила.

Соединение	$\nu$ , Мгц	Относительная интенсивность линий	Средняя частота $\nu$ , Мгц
$K_2[PtCl_6]$	26,04		
$[UO_2/H_2O/5][PtCl_6]$	25,40		26,26
	26,10		
	26,65		
	26,90		
$[UO_2/DMSO/5][PtCl_6]$	27,28	2	26,88
	27,07	1	
	26,75	1	
	26,57	2	
$[UO_2/DMSO/5][PtCl_6]$	27,18	3	27,04
	26,97	1	
	26,81	2	
$[UO_2/TMM/4][PtCl_6]$	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  $UO_2PtCl_5 \cdot 5/6H_2O$ ,  $5/6H_2O$ ,  $5/6H_2O$  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  $U/IV$ , 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  $K_2[Pt/SCN/6]$ , отфильтровывали KCl и полученный фильтрат использовали для дальнейшего синтеза. Концентрированием этого раствора был выделен  $VOPt/SCN/6 \cdot 2C_2H_5OH$ . При добавлении в раствор ТММ или ДМСО /L/ получены соответствующие  $VOPt/SCN/6 \cdot 4L$ . Комплекс с пятью координированными молекулами ДМСО синтезирован реакцией  $[VO/DMCO/5]/ReO_4/2$  с  $K_2[Pt/SCN/6]$  в спирте. Введение бидентатных лигандов /Phen, Dipu/ в реакционную систему  $VO/II/ - [Pt/SCN/6]^{2-}$  приводит к образованию трудноидентифицируемых соединений переменного состава, зависящего от условий проведения синтеза. Комплекс  $VOPt/SCN/6 \cdot 2Phen$  удалось получить, добавляя  $K_2[Pt/SCN/6]$  к ацетонитрильному раствору  $[VO/DMCO/5]/ClO_4/2$  и Phen. Изменение порядка дозавления приводило к осаждению фенантролиновых комплексов  $VO/II/$ , 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.

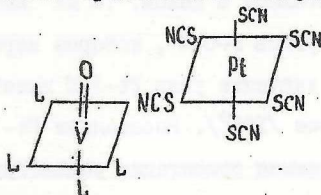
Частоты  $/cm^{-1}/$   $\nu/C-N/$  тиоцианатных групп в ИК спектрах гексароданолатинатов ванадила.

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

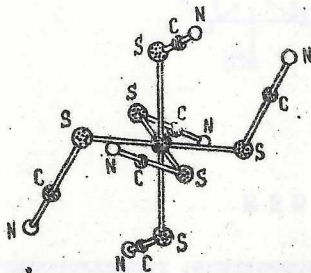


электролитов. Сопоставляя эти данные с результатами исследования комплексообразования УО/II/ методом ЭПР, для комплексов  $UOPt/SCN/6 \cdot 4l$  можно предположить следующее строение:



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

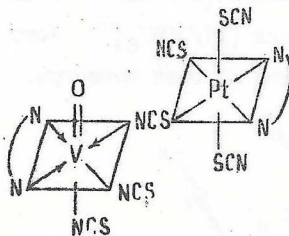
Отсутствие полос в области  $2150-2170 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к мостиковым CNS-группам, в спектре  $[UO/DMCO/5][Pt/SCN/6]$  вполне понятно, т.к. присоединение пяти молекул ДМСО к ванадию исключает возможность образования связи последнего с родано-платиновым анионом. Рентгеноструктурный анализ 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  $1,16 \text{ \AA}$  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]<sup>2-</sup> 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 UOPt/SCN/6 · 2Phen и присутствие в его ИК спектре очень интенсивной полосы при 2065 см<sup>-1</sup> позволяют предполагать для этого соединения строение, в котором о-бензотролин координирован с UO/II/ и с Pt/IV/.



## В В О Д Ы

I. Впервые синтезированы перренатные, гексахлороплатинатные и гексароданоплатинатные комплексы ванадила UO/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 комплекссообразования  $UO/II/$  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  $\pi$ -связывания за счет  $d_{xy}$  орбитали ванадия и  $\pi$ -электронной пары ацидוליганда. Бидентатные лиганды, как нейтральные  $\sigma$ -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  $\delta$ -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