

Академия наук СССР

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

На правах рукописи

НАЗАРОВ АНДРЕЙ ПЕТРОВИЧ

**„ФТОРОКОМПЛЕКСЫ ФОСФОРА (У) И СУРЬМЫ (У)
СО СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ“**

(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 — 1980

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 Е. Г. Ильин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук В. И. Пахомов; кандидат технических наук, доцент А. М. Резник.

Ведущее предприятие — Ростовский на Дону государственный университет.

Защита диссертации состоится «28» мая 1980 года в «10» часов на заседании Специализированного 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 28 апреля 1980 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Интерес к синтезу и исследованию фторокомплексов непереходных элементов пятой группы вызван всё возрастающим их применением в различных областях науки и техники. Так, например, гексафторо- фосфаты, арсенаты и антимонаты могут найти своё использование в химических источниках тока. Многие из комплексов пентафторида фосфора с кислородсодержащими лигандами применяются как катализаторы при алкилировании и нитровании некоторых ароматических соединений, а также при полимеризации винильных соединений, тетрагидрофурана и т.д. Пентафторид сурьмы - одна из наиболее сильных кислот Льюиса, нашел своё применение в качестве катализатора реакций Фриделя-Крафта, при получении устойчивых карбонильных ионов. Изучение реакций, протекающих с участием пентафторидов фосфора и сурьмы могло бы дать новую информацию о процессах, протекающих в каталитических системах.

Исследование реакций комплексообразования, устойчивости и строения комплексных соединений составляет основные направления координационной химии, которые в настоящее время продолжают развиваться в ИОНХ АН СССР. В изучаемый круг вопросов входят процессы, протекающие в комплексах непереходных элементов V группы, в которых дефицит валентного базиса центрального иона может приводить к конфигурационной лабильности, что проявляется в понижении координационного числа центрального иона. В то время как реакция дегидрофторирования в комплексах пентафторида фосфора известны и протекают с образованием фторофосфоранов, имеющих строение тригональной бипирамиды, аналогичные процессы с участием пентафторида сурьмы практически не изучены. Недостаточно экспериментальных данных и по вопросам, связанным со стереохимией молекулярных фторокомплексов фосфора и сурьмы с апротонными лигандами. Можно бы-

ло предполагать, что применение в работе метода ЯМР на нескольких ядрах ^1H , ^{19}F и ^{31}P будет информативным при изучении комплексов в растворах

Цель работы заключалась в исследовании комплексообразования пентафторидов фосфора и сурьмы с апротонными и протолитическими лигандами и установлении факторов, определяющих строение и устойчивость образующихся в растворе соединений. Особое внимание уделялось таким факторам как Льюисовская кислотность пентафторидов PF_5 , AsF_5 и SbF_5 и основность лигандов. Для изучения процессов сольватации в системах с участием пентафторидов фосфора и сурьмы и протонсодержащих лигандов, и роли этих процессов в изменении характера связей в комплексах было проведено исследование комплексообразования PF_5 и SbF_5 с алифатическими аминами и спиртами. С целью выяснения условий протекания кислотной диссоциации координированного лиганда, с образованием анионов $[\text{PF}_5\text{L}]^-$ или процессов дегидрофторирования, с уменьшением координационного числа фосфора или сурьмы, применялись лиганды, имеющие различные константы протонной диссоциации.

Научная новизна. Получены новые типы гексакоординационных пентафторокомплексов фосфора и сурьмы, в том числе с лигандами, образующими связи повышенной кратности. Показано, что донорные свойства молекулярных лигандов являются одним из основных факторов, определяющих устойчивость октаэдрических комплексов фосфора и сурьмы в неводных растворах. Определён ряд Льюисовской кислотности пентафторидов непереходных элементов (V) группы по отношению к ацетонитрилу. Изучены процессы сольватации октаэдрических пентафторокомплексов молекулами лиганда с помощью водородных связей. Впервые установлено, что при поляризации водородных связей в этих соединениях происходит постепенное увеличение основности

донорного атома органического лиганда, непосредственно координированного к центральному иону комплекса. Открытое явление постепенного изменения донорной способности лиганда, когда на лиганд посредством водородных связей оказывает влияние среда, названо континуумом донорной способности лигандов. Установлены условия протонной диссоциации лигандов в комплексах фосфора и сурьмы $[PF_5 \cdot H]$, с образованием октаэдрических анионов $[PF_5 L]^-$, и реакций дегидрофторирования, приводящих к уменьшению координационного числа центрального иона $PF_4 L$, $PF_3 L_2$ и $PF_2 L_3$. Получен димерный анион пентафторида фосфора, в котором связь между молекулами PF_5 осуществлялась через мостиковую диэтиламидную группу. Впервые синтезирован новый тип октаэдрических комплексов фосфора - фторороданидные анионы $[PF_5^{18}OS_{6-\Gamma}]^-$.

Практическая ценность. Результаты данной работы представляют значительный интерес для развития координационной химии непере-ходных элементов и вносят вклад в теорию комплексобразования в неводных средах. Изучение стереохимии фторокомплексов фосфора и сурьмы тесно связано с разработкой методов направленного синтеза комплексных соединений непере-ходных элементов. Материал работы имеет важное значение для выяснения природы химических связей, процессов сольватации, дегидрофторирования, взаимного влияния лигандов и устойчивости фторокомплексов непере-ходных элементов У группы.

Изученные реакции могут служить модельными при рассмотрении процессов, в которых пентафториды фосфора и сурьмы используются как катализаторы.

Методы исследования. Основным методом исследования, исполь-зуемым в работе, был метод ядерного магнитного резонанса вы-сокого разрешения на ядрах водорода, фтора и фосфора, что позво-

лило с большой степенью однозначности отнести полученные бторо-комплексы и определить их строение и состав в неводных растворах. Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах "Varian" A56/60A, XL-100, РЯ-2308 в широком интервале температур. Съёмку спектров на ядрах фосфора ^{31}P осуществляли в импульсном Фурье-режиме.

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на III и IV Всесоюзных конференциях по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах (Ростов на Дону 1976 г.) и (Иваново 1980 г.), Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений" (Иркутск 1979 г.), II Советско-немецком симпозиуме по химии неорганических галогенидов (Москва 1977 г.), на ежегодных научных конференциях ученых института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (1976-1979 г.г.).

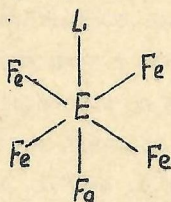
По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 3 таблиц, 26 рисунка и список из 200 наименований использованной литературы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. В первой главе дан обзор литературы, содержащий сведения по комплексообразованию пентафторидов фосфора и сурьмы с лигандами различных типов, кроме того приведены некоторые данные, касающиеся изучения водородных связей и процессов сольватации комплексов непереходных элементов. При написании литературного обзора особое внимание уделялось применению метода ЯМР в исследованиях бторокомплексов в неводных растворах. В главах со второй по пятую изложены собственные экспериментальные исследования и их обсуждение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Относительная устойчивость молекулярных комплексов
пентафторидов фосфора и сурьмы

Согласно литературным данным, которые получены методом ЯМР^{19F}, в ацетонитрильных растворах пентафторидов фосфора, мышьяка и сурьмы существуют молекулярные гексакоординационные комплексы $[EF_5L]$ ($E = P, As, Sb$; $L = MeCN$).



Для определения относительной Льюисовской кислотности пентафторидов непереходных элементов V группы, кроме повторного изучения ацетонитрильных комплексов методом ЯМР^{19F}, было проведено исследование полученных соединений методом ПМР. В спектрах ПМР комплексов пентафторидов сурьмы и мышьяка $[EF_5MeCN]$ наблюдались сигналы координированных молекул ацетонитрила и растворителя. При помощи изучения температурных зависимостей ширины линий координированных лигандов были рассчитаны энергии активации реакций обмена ацетонитрила:



которые оказались равными $E_{акт.} = 3.1 \pm 1$ ккал/моль для $[AsF_5MeCN]$ и $E_{акт.} = 5.2 \pm 1$ ккал/моль для $[SbF_5MeCN]$. Более низкая энергия активации реакции обмена ацетонитрила в комплексе пентафторида мышьяка, чем в аналогичном комплексе SbF_5 может указывать на увеличение акцепторных свойств пентафторидов при переходе от AsF_5 к SbF_5 . В спектре ПМР ($t = -60^\circ C$) комплекса $[PF_5MeCN]$ в ацетонит-

риле наблюдались два перекрывающихся сигнала от координированных и свободных молекул MeCN . Значительная ширина линии указывала на быстрый обмен молекул органического лиганда и могла свидетельствовать о более низкой Льюисовской кислотности пентафторида фосфора. Это позволило сделать заключение об увеличении акцепторной способности пентафторидов непереходных элементов У группы по ряду $\text{PF}_5 < \text{AsF}_5 < \text{SbF}_5$, что согласуется с характером изменения хим. сдвигов ПМР линий координированных молекул ацетонитрила, которые составляют $\tau = 7,85, 7,29$ и $7,18$ м.д. соответственно. Методом ЯМР¹⁹F изучены реакции замещения MeCN в комплексе $[\text{SbF}_5\text{MeCN}]$ в растворе ацетонитрила более сильными по основности кислородсодержащими лигандами, в результате чего получены октаэдрические комплексы $[\text{SbF}_5\text{L}]$ ($\text{L} = \text{MeCOOEt}, \text{Me}_4\text{N}_2\text{CO}, \text{MePOCl}_2$ и MePOF_2).

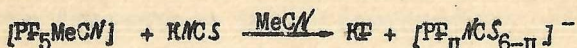


При замещении ацетонитрила лигандами большей основности в спектрах ЯМР¹⁹F комплексов $[\text{SbF}_5\text{L}]$ наблюдалось уменьшение константы экранирования аксиальных атомов фтора F_a и увеличение констант экранирования экваториальных атомов F_e .

Замещение ацетонитрила в комплексах $[\text{EF}_5\text{MeCN}]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}$) фосфорилсодержащими лигандами R_3PO ($\text{R} = \text{Vi}, \text{Ph}, \text{OVi}, \text{OPh}$) также приводило к образованию октаэдрических комплексов $[\text{EF}_5\text{R}_3\text{PO}]$. Для определения относительной устойчивости комплексов пентафторидов фосфора и сурьмы с фосфорилсодержащими лигандами были использованы реакции с конкурирующими донорами, для чего в ацетонитрильные растворы $[\text{EF}_5\text{MeCN}]$ вводили два или более, в эквимолярных соотношениях, относительно EF_5 , молекулярных лиганда R_3PO . В спектрах ЯМР¹⁹F при этом наблюдались резонансные сигналы наиболее устойчивого комплекса, с фосфорилсодержащим донором, имеющим большую основность. В системе $\text{EF}_5 - \text{ТФФ} - \text{ТБФ} - \text{MeCN}$ присутст-

вовал только комплекс $[PF_5 \cdot TFF]$. Введение в этот раствор трибутилфосфинооксида приводило к замещению ТБФ с образованием аддукта $[PF_5 \cdot TFFO]$, а последующее добавление в систему, содержащую три лиганда, трибутилфосфинооксида вызывало образование $[PF_5 \cdot TFFO]$. На основании этих исследований можно сделать заключение, что устойчивость пентафторокомплексов зависит от основности лигандов, которая увеличивается по ряду $TFF < TEF < TFFO < TFFO$. Приведенный ряд основности согласуется с данными, полученными ранее для пентафторокомплексов ниобия и тантала. Это свидетельствует о том, что относительная устойчивость октаэдрических пентафторокомплексов как переходных так и непереходных элементов определяется, главным образом, основными свойствами лигандов L, связанных с ионом комплексобразователем донорно-акцепторной связью. Если рассмотреть изменение параметров спектров ЯМР^{19F} пентафторокомплексов $[PF_5 R_3 PO]$ (E = P, Sb) в зависимости от основности лигандов, то можно отметить, что с увеличением донорной способности молекулярного лиганда происходит преимущественное уменьшение константы экранирования аксиального атома фтора. Можно предполагать, что хим. сдвиг аксиального атома фтора δ_{Fa} комплексов $[PF_5 L]$, для ряда однотипных лигандов, может служить характеристикой основности молекулярного лиганда L. При увеличении основности фосфорилсодержащих лигандов в спектрах ЯМР^{31P} комплексов $[PF_5 L]$ происходило смещение сигнала ЯМР^{31P} центрального иона в сильное поле, что вызвано увеличением степени экранирования и, следовательно, молекулы R₃PO по отношению к PF₅ являются электронодонорами. В комплексах $[PF_5 R_3 PO]$ наблюдались КССВ экваториальных атомов фтора с атомом фосфора лиганда $J_{FePOR} = 6+8.2$ гц и лишь в аддукте $[PF_5 \cdot OPViz]$ КССВ $J_{FePOR} = 2$ гц, что в несколько раз меньше J_{FePOR} . Большое значение КССВ между ядрами лигандов, находящимися в cis-положении друг к другу, по сравнению с КССВ между лиган-

дами в транс-положении, было найдено и в других октаэдрических пента- и тетра- фторокомплексах фосфора. Особенно ярко это удалось наблюдать в синтезированных нами октаэдрических фторороданидных анионах фосфора $[PF_{\Pi}NCS_{6-\Pi}]^{-}$ ($\Pi = 3+6$), которые были получены в растворе ацетонитрила по реакции:

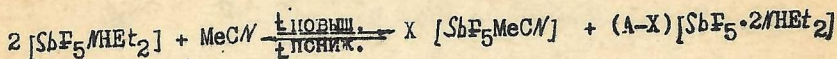


В спектрах ЯМР наблюдались сигналы, отнесенные к $[PF_5NCS]^{-}$, цис-, транс- $[PF_4NCS_2]^{-}$, цис- $[PF_3NCS_3]^{-}$. Комплексы с более низким содержанием фтора найдены не были, по-видимому, вследствие незначительной растворимости. Спектр ЯМР^{19F} иона $[PF_5NCS]^{-}$ имел дополнительную тонкую структуру вследствие взаимодействия ядер атомов фтора с ядром атома азота роданид-иона. КССВ экваториальных атомов фтора с атомом азота \int_{F-P-N} составила 18 гц, тогда как \int_{F-P-N} в несколько раз меньше 2.3 гц. Можно считать, что наличие этих КССВ является однозначным доказательством того, что амбидентатный лиганд NCS^{-} координирован к центральному иону фосфора через атом азота.

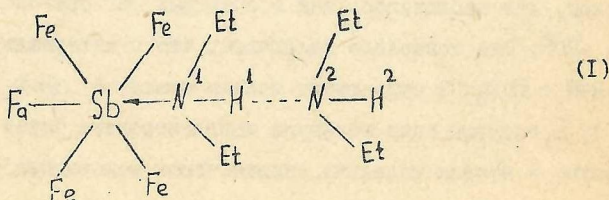
2. Комплексы пентафторидов фосфора и сурьмы с водородными связями

Комплексы пентафторида сурьмы с диэтиламином получали введением $NHEt_2$ в насыщенный раствор SbF_5 в ацетонитриле. Как можно было судить по спектрам ЯМР^{19F}, при соотношении $Am : SbF_5 = 1$ происходило полное замещение ацетонитрила из аддукта $[SbF_5MeCN]$, и в спектре ($t = -60^{\circ}C$) наблюдались только резонансные линии комплекса $[SbF_5NHEt_2]$. Однако в спектре ПМР этого раствора, снятом при комнатной температуре, кроме сигналов от координированного диэтиламина присутствовала линия координированного ацетонитрила, сигнал в слабом поле, отнесенный к мостиковому атому водорода и

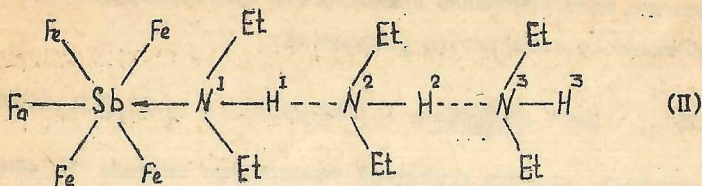
линии молекулы амина, которая сольватирует, комплекс $[SbF_5/NHEt_2]$. Такое различие дает основание предполагать существование в растворе зависящего от температуры равновесия:



Следует отметить, что при комнатной температуре сигналы 1H , молекулы амина во второй координационной сфере наблюдались начиная с соотношения реагентов $A:m : SbF_5=0.4$. При отношении $A:m : SbF_5=2$ в спектре ПМР присутствовали линии равной интенсивности двух молекул амина, одна из которых координирована посредством донорно-акцепторной связи к SbF_5 , а другая молекула связана с первой водородной связью; при этом сигнал мостикового атома водорода имел наименьшую ширину и хим. сдвиг. Сужение и смещение сигнала водородной связи в слабое поле при увеличении концентрации $I < A:m : SbF_5 < 2$ свидетельствовало о повышении прочности водородной связи $N^I - H^I \cdots N^2$, и может быть вызвано выравниванием количества доноров (комплекс $[SbF_5/NHEt_2]$) и акцепторов протона (неподелённая пара свободного амина). При введении избытка амина в спектре ЯМР ^{19}F наблюдалось смещение квинтета, сигнала от аксиального атома фтора F_a , до его наложения на дублет, от экваториальных атомов фтора F_e ($A:m : SbF_5=2$) и переход в слабое поле относительно дублета ($A:m : SbF_5=3$). Постепенное изменение параметров спектра ЯМР ^{19}F комплекса $[SbF_5/NHEt_2]$ при сохранении дублетно-квинтетной структуры может быть вызвано его сольватацией избытком амина и образованием, при отношении $A:m : SbF_5=2:1$, ассоциата (I),

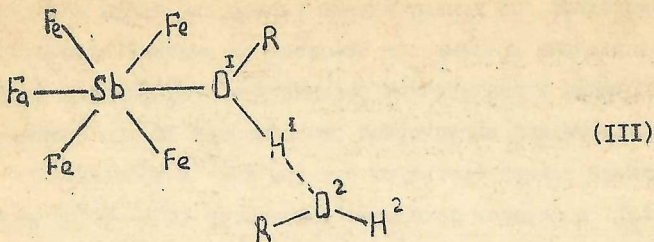


а при отношении $Am : SbF_5 = 3:1$ ассоциата (II)



Наблюдаемое уменьшение $\Delta\delta_{Fe}$ составляло 20 м.д., что вызвано поляризацией связи $N^I - H^I$, так как под влиянием атомов азота N^2 и N^3 , акцепторов протона, происходит сдвиг электронной плотности $N^I - H^I$ в направлении атома азота N^I , что увеличивает его основные свойства. Введение амина в систему выше соотношения $Am : SbF_5 = 3$ не вызвало изменений в спектре ЯМР¹⁹F. Наличие двух экстремальных точек при $n=2$ и 3 на графике зависимости хим. сдвига сигнала мостиковых атомов водорода H^I и H^2 от мольной доли вводимого диэтиламина $n = Am : SbF_5$ подтверждает образование ассоциатов I и II.

Изучение комплексообразования SbF_5 с этиловым и метиловым спиртами проводили аналогично описанной реакции с диэтиламином. Введение RON ($R = Me, Et$) в ацетонитрильный раствор $[SbF_5 \cdot MeCN]$ приводило к замещению ацетонитрила и образованию октаэдрических комплексов SbF_5 со спиртами. Наличие сигнала мостикового атома водорода и двух неэквивалентных групп линий этанола в спектре ПМР указывало на сольватацию комплекса молекулами протонсодержащего лиганда. Введение спиртов в соотношении $RON : SbF_5 = 2$ приводило к полному замещению ацетонитрила в комплексе пентафторида сурьмы, что наблюдалось как в спектрах ПМР при 30° так и ЯМР¹⁹F при -70°. Это позволило заключить, что в интервале концентраций $0 < RON : SbF_5 \leq 2$ существует только комплекс $[SbF_5 \cdot 2RON]$ ($R = Me, Et$), в котором одна молекула координирована через донорно-акцепторную, а вторая молекула спирта через водородную связи:



Увеличение концентрации спирта в системе до отношения $\text{RON} : \text{SbF}_5 = 3$ приводило к появлению в спектре ПМР сигналов третьей молекулы спирта и уменьшению степени экранирования аксиального атома фтора F_a ассоциата (III) ($\Delta\delta \text{F}_a = 7.2$ м.д. и 7.9 м.д. для $[\text{SbF}_5 \cdot \text{RON}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ и Et)) в спектре ЯМР ^{19}F , что может указывать на увеличение основности атома кислорода O^{I} , молекулы спирта во внутренней сфере комплекса при присоединении третьей молекулы лиганда, с образованием ассоциата $[\text{SbF}_5 \cdot 3\text{RON}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$). Дальнейшее введение лигандов не приводило к изменению спектров ЯМР ^{19}F .

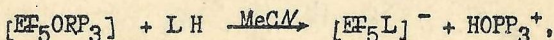
При исследовании комплексообразования в системе $\text{PF}_5 - \text{NHEt}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ методами ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{31}P также обнаружено образование ассоциата $[\text{PF}_5 \cdot 2\text{NHEt}_2]$, при соотношении реагентов $\lambda_m : \text{PF}_5 = 2$. В спектре ЯМР ^{19}F ($t = -30^\circ\text{C}$) образование водородной связи и координация второй молекулы лиганда сопровождалось смещением сигнала аксиального атома фтора в слабое поле ($\Delta\delta \text{F}_a = 4$ м.д.). При изучении сольватации гексафторофосфат-иона $[\text{PF}_6]^-$ молекулами диэтиламина наблюдалось смещение сигнала ^{19}F в слабое поле на величину $\Delta\delta \text{F} = 0.3$ м.д., что гораздо меньше изменения хим.сдвига в ассоциате $[\text{PF}_5 \cdot 2\text{NHEt}_2]$, и подтверждает предположение о образовании водородных связей с участием атома водорода молекулы амина, которая координирована во внутренней сфере пентафторокомплекса. Координация третьей молекулы амина в раство-

ре не наблюдалось. По нашему мнению уменьшение числа молекул, связанных водородными связями при переходе от аминных комплексов пентафторида сурьмы к аналогичным соединениям пентафторида фосфора вызвано более низкой акцепторной способностью PF_5 по сравнению со SbF_5 . Наличие тонкой структуры спектра ЯМР¹⁹F ассоциата $[\text{PF}_5 \cdot 2\text{NHEt}_2]$ в широком диапазоне температур (40+--80°C) дало возможность наблюдать температурную зависимость поляризации водородной связи. Снижение температуры до -80°C приводило к дополнительному смещению сигнала от аксиального атома фтора в слабое поле ($\Delta\delta_{\text{F}}=9.9$ м.д.). Положение линии от экваториальных атомов фтора при этом практически не менялось.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что введение избытка протонсодержащих лигандов L H приводит к образованию комплексов с водородными связями. Поляризация водородных связей в ассоциатах, которая происходит как при увеличении концентрации лиганда, так и при уменьшении температуры, вызывает повышение основности донорного атома протонсодержащего лиганда, непосредственно координированного к центральному иону. Это отражается в спектрах ЯМР¹⁹F в преимущественном уменьшении степени экранирования аксиального атома фтора, находящегося в транс-положении к органическому лиганду. Аналогичное уменьшение хим. сдвига аксиального атома фтора при увеличении донорной способности лиганда наблюдалось в изученных нами октаэдрических комплексах пентафторидов фосфора и сурьмы с фосфорилсодержащими лигандами $[\text{E}_5\text{R}_3\text{PO}]$. В обоих случаях изменение констант экранирования аксиальных атомов фтора может указывать на проявление транс-влияния в комплексах непреходящих элементов. Открытое явление постепенного изменения основности донорного атома, когда на лиганд посредством водородных связей оказывает влияние среда, названо континуумом донорной способности лигандов.

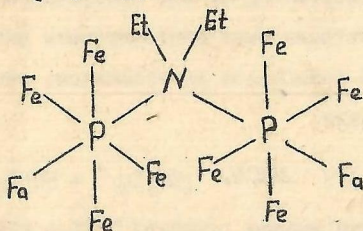
3. Кислотная диссоциация координированных лигандов
в пентафторокомплексах фосфора и сурьмы

Вследствие того, что полученные пентафторокомплексы с протон-содержащими лигандами устойчивы и не подвергаются кислотной диссоциации при введении избытка органических лигандов, для получения октаэдрических пентафторокомплексов с алкокси- или амидо-группами $[\text{PF}_5\text{L}]^-$ нами было использовано введение в системы акцептора протона. Эту роль в исследованных реакциях выполняли фосфорилсодержащие доноры - трибутилфосфат или трибутилфосфиноксид. Вначале в растворе ацетонитрила были синтезированы аддукты $[\text{PF}_5\text{R}_3\text{PO}]$, в которых лиганды R_3PO замещались диэтиламино, этиловым и метиловым спиртами по реакции:

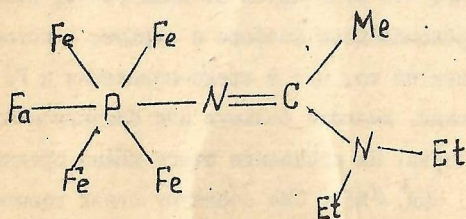


вследствие чего получены анионы $[\text{SbF}_5\text{L}]^-$ ($\text{L} = \text{NEt}_2, \text{OEt}, \text{OMe}$) и $[\text{PF}_5\text{NEt}_2]^-$. Для получения октаэдрических пентафторокомплексов фосфора с алкоксигруппами OEt^+ и OVi^+ было также использовано введение в растворы диэтиламина, который является более сильным акцептором протона, чем фосфорилсодержащие лиганды. Таким образом были получены пентафтороанионы фосфора $[\text{PF}_5\text{OR}]^-$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Vi}^+$). В спектрах ЯМР¹⁹F соединений $[\text{SbF}_5\text{L}]^-$ ($\text{L} = \text{OEt}, \text{OMe}$ и NEt_2), $[\text{PF}_5\text{OEt}]^-$ константа экранирования аксиального атома фтора δ_{F} меньше чем экваториальных δ_{F} , а в анионах $[\text{PF}_5\text{NEt}_2]^-$ и $[\text{PF}_5\text{OVi}^+]^-$ их значения были близки, что отличается от аналогичных данных для молекулярных пентафторокомплексов фосфора и сурьмы, в которых $\delta_{\text{F}} > \delta_{\text{Fe}}$ и указывает на то, что в транс-положении к F находится органический лиганд, имеющий большую или близкую к атому фтора донорную способность. На основании этого можно предполагать, что лиганды $\text{OEt}, \text{OVi}^+, \text{NEt}_2, \text{OMe}$ образуют связи повышенной кратности. Можно было ожидать, что при реакции комплекса

$[NEt_4][PF_5Cl]$ в хлористом метиле с диэтиламино также будет происходить образование пентафтороаниона фосфора с амидогруппой. Однако в результате этого взаимодействия в растворе хлористого метилена был получен октаэдрический димерный анион $[PF_5-NEt_2-PF_5]^-$, в котором молекулы пентафторида фосфора соединены через диэтиламидную группу. Для этого соединения наблюдалась КССВ экваториальных атомов фтора Fe с атомом фосфора молекулы PF_5 , связанной через диэтиламидный мостик $J_{FeP} = 6$ гц. Это значение близко к величинам КССВ в $[PF_5OPR_3]$ $J_{FeOP} = 6 \pm 8.2$ гц.



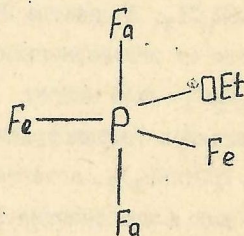
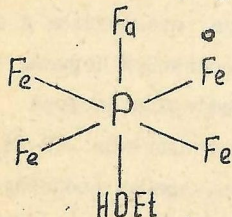
При проведении реакции замещения ацетонитрила в комплексе $[PF_5MeCN]$ диэтиламино, кроме образования молекулярного аддукта PF_5 с диэтиламино наблюдалось появление резонансных линий ^{19}F и ^{31}P другого октаэдрического пентафторокомплекса $[PF_5L]$. По-видимому, в растворе ацетонитрила протекает реакция с участием координированного $MeCN$ и диэтиламина, в результате которой происходит разрыв тройной связи $C \equiv N$ ацетонитрила и координация диэтиламидной группы с образованием пентафтороаниона:



4. Конфигурационная лабильность в комплексах пентафторидов фосфора и сурьмы.

Считают, что дефицит валентного базиса центрального атома приводит к конфигурационной лабильности гексакоординационных комплексов непереходных элементов, что проявляется в понижении координационного числа комплекса при вступлении во внутреннюю сферу лигандов, образующих связи повышенной кратности.

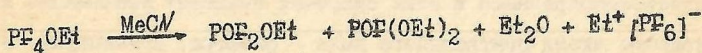
Из литературных данных известно, что взаимодействие пентафторида фосфора со спиртами и водой происходит с образованием тетракоординационных оксифторидов фосфора. Протекание быстрых процессов дегидрофторирования в этих системах вызывает уменьшение координационного числа центрального иона - фосфора, вследствие чего молекулярные комплексы с водой и спиртами получены не были. Поэтому для исследования реакции комплексообразования PF_5 с этиловым спиртом нами были применены более мягкие условия, чем прямое взаимодействие реагентов, а именно замещение ацетонитрила в комплексе $[PF_5MeCN]$ на $EtOH$ в растворе ацетонитрила. При соотношении реагентов меньшем эквимолярного ($EtOH : PF_5 < 1$) наблюдалось образование октаэдрического аддукта $[PF_5EtOH]$, этоксифторофосфорана PF_4OEt , оксиэтоксифторидов фосфора POF_2OEt , $POF(OEt)_2$ и гексафтороаниона $[PF_6]^-$.



Тетраэторофосфоран PF_4OEt имеет строение тригональной бипирамиды с расположением этокси-группы в экваториальной плоскости.

Вследствие процесса внутримолекулярного обмена лигандов, происхо-

дящего по механизму псевдо-вращения Берри, который характерен для тригонально-бипирамидальных структур, в PF_4OEt наблюдалась эквивалентность экваториальных и аксиальных атомов фтора ($t = 30 + -80^\circ C$). Согласно литературным данным, образование тетракоординационных оксифторидов фосфора происходило вследствие неустойчивости тетрафторофосфорана PF_4OEt . Протекающие в растворе процессы могут быть описаны схемами:



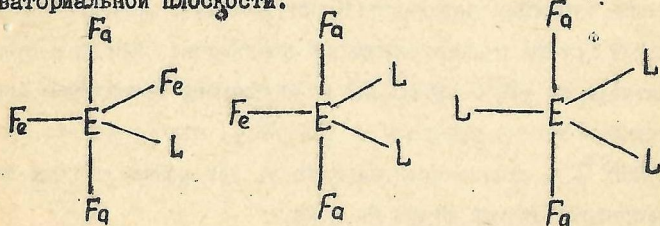
Как описывалось ранее, реакции дегидрофторирования с участием спирта, протекающие с понижением координационного числа октаэдрических пентафторокомплексов, были подавлены при введении в растворы акцептора протона — диэтиламина, и в этом случае происходило образование только аниона $[PF_5OEt]^-$.

Однако применение такого сильного акцептора протона, каким является диэтиламин не смогло полностью предотвратить протекание процессов дегидрофторирования с участием воды в системе $PF_5-NH_2Et_2-H_2O-CH_2Cl_2$. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдались линии небольшой интенсивности от экваториальных атомов фтора, относящихся к аддукту $[PF_5H_2O]$ либо аниону $[PF_5OH]^-$, а основными формами в растворе являлись тетракоординационные оксифториды фосфора $POF_2NH_2Et_2$ и $POF(NH_2Et_2)_2$, а также ион фтора в соединении NH_2Et_2F .

Так же как и при реакции PF_5 с этанолом, прямое введение пентафторида сурьмы в этиловый спирт приводило к частичному протеканию процессов дегидрофторирования с понижением координационного числа. В спектрах ЯМР ^{19}F продуктов реакции, наряду с сигналами

октаэдрических фторокомплексов сурьмы $[SbF_5OEt]^-$ и $[SbF_6]^-$, наблюдалась резонансная линия, находящаяся существенно в более сильном поле относительно сигналов октаэдрических тетра- и трифторокомплексов сурьмы, что позволило отнести ее к пентакоординационному соединению SbF_4OEt . Образование $[SbF_5OR]^-$, $[SbF_6]^-$ и SbF_4OR ($R = Me, Et$) наблюдалось также при выдерживании ацетонитрильных растворов, содержащих комплексы пентафторида сурьмы с этиловым и метиловым спиртами ($RON : SbF_5 = 3$) в течение длительного времени.

В отличие от взаимодействия пентафторидов фосфора и сурьмы со спиртами, введение PF_5 в диэтиламин не приводило к образованию пентакоординационных форм. В этом случае в растворе присутствовал ассоциат с водородной связью $[PF_5 \cdot 2HN(Et)_2]$ и небольшое количество димерного комплекса $[P_2F_{10} \cdot 2N(Et)_2]^-$. Согласно литературным данным реакция дегидрофторирования молекулярного комплекса $[PF_5 \cdot N(Et)_2]$ происходила лишь при его нагреве до $100-120^\circ C$. Представляло интерес получить аминфторофосфораны, используя более мягкие условия. С этой целью была проведена реакция диэтиламина с комплексом $[N(Et)_2] [PF_5Cl]$ в растворе ацетонитрила. При этом было обнаружено образование тетрафторофосфорана $PF_4N(Et)_2$, трифторофосфорана $PF_3(N(Et)_2)_2$ и дифторофосфорана $PF_2(N(Et)_2)_3$, которые имеют строение тригональной бипирамиды с расположением диэтиламинных групп в экваториальной плоскости:



Кроме этих продуктов в растворе наблюдались анион $[PF_6]^-$ и небольшое количество димерного соединения $[P_2F_{10} \cdot 2N(Et)_2]^-$.

При исследовании взаимодействия пентафторида сурьмы с диэтиламином протекало с образованием гекса- и пентакоординационных форм. В спектре ЯМР^{19F} полученного раствора присутствовали резонансные линии от октаэдрических анионов $[SbF_5/NEt_2]^-$ и $[SbF_6]^-$, сигнал от SbF_4/NEt_2 и дублет и триплет, отнесенные к $SbF_3(NEt_2)_2$. Так же как и в трифторофосфоре $PF_3(NEt_2)_2$ в спектрах ЯМР^{19F} соединения сурьмы $SbF_3(NEt_2)_2$ наблюдалась тонкая структура при комнатной температуре, что согласуется с литературными данными об уменьшении скорости внутримолекулярного обмена лигандов в пентакоординационных соединениях, с увеличением числа более электроположительных, по сравнению с атомом фтора, заместителей. Соединения $[SbF_5/NEt_2]^-$, SbF_4/NEt_2 и $SbF_3(NEt_2)_2$ так же получены при длительном выдерживании комплекса пентафторида сурьмы с амином ($\lambda m: SbF_5 = 2$) в растворе ацетонитрила. Необходимо отметить, что в отсутствие в системе избытка амина реакция кислотной диссоциации координированного диэтиламина и процесс дегидрофторирования, протекающий с уменьшением координационного числа сурьмы не происходили. Для получения пентакоординационных соединений в этом случае нами было использовано кипячение аддукта $[SbF_5/NEt_2]$ в толуольном растворе в течение пяти часов. В спектре ЯМР^{19F} полученного раствора наблюдалась линия от гексафтороаниона $[SbF_6]^-$ и сигнал, отнесенный к SbF_4/NEt_2 . Тетрафтороформа сурьмы, по-видимому, имеет строение тригональной бипирамиды с расположением диэтиламидной группы в экваториальной плоскости. Снижение температуры раствора до $-80^\circ C$ приводило к частичному замедлению внутримолекулярного обмена лигандов в SbF_4/NEt_2 , что проявлялось в спектре ЯМР^{19F} в расщеплении сигнала на две линии от двух типов неэквивалентных атомов фтора Fa и Fe.

С целью изучить влияние подвижного атома водорода координированных лигандов на скорость дегидрофторирования было исследовано

комплексобразование пентафторидов фосфора и сурьмы с дифенил-амином, который по сравнению с диэтиламино имеет большую кон-станту кислотной диссоциации. При введении дифениламина в ацето-нитрильный раствор пентафторида фосфора замещение ацетонитрила в комплексе $[PF_5MeCN]$ амином не происходило, что может указывать на большую основность $MeCN$ по сравнению с NRh_2 . Поэтому для получения комплекса PF_5 с дифениламино нами было использовано введение пентафторида фосфора в раствор NRh_2 в хлористом мети-лене. Методами ЯМР^{19F} и ^{31P} образования октаэдрического комплек-са $[PF_5NRh_2]$ установить не удалось, а в растворе присутствовали лишь продукты его дегидрофторирования $[PF_6]^-$ и тетрафторофосфо-ран PF_4NRh_2 . При снижении температуры съемки до $-70^\circ C$ процесс внутримолекулярного обмена лигандов в фосфоране был замедлен, при этом наблюдались сигналы от аксиальных Fа и экваториальных Fе атомов фтора. КССВ J_{PFa} был выше J_{PFe} , что характерно для пен-такоординационных фторидных соединений фосфора и однозначно под-тверждает тригонально-бипирамидальную конфигурацию фосфора в этом соединении. При введении эквивалентного количества дифениламина в ацетонитрильный раствор пентафторида сурьмы замещения $MeCN$ в комплексе $[SbF_5MeCN]$ не происходило. Однако при отгонке раст-ворителя и последующем растворении твердого остатка в хлористом метиле в спектре ЯМР^{19F} были обнаружены два резонансных сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:3. Линия, находящая-ся в более сильном поле, принадлежала аниону $[SbF_6]^-$, а другой сигнал, по нашему мнению, относится к тетрафтороформе SbF_4NRh_2 , которая имеет строение, аналогичное тетрафторофосфорану PF_4NRh_2 . Можно предполагать, что взаимодействие пентафторидов фосфора и сурьмы с дифениламино происходит через образование промежуточ-ных комплексов $[EF_5NRh_2]$, которые неустойчивы и подвергаются быстрому дегидрофторированию по схеме:



Неустойчивость октаэдрических пентафторокомплексов пентафторидов фосфора и сурьмы с дифениламином может быть вызвана большей величиной константы протонной диссоциации этого лиганда по сравнению с диэтиламином, что приводит к быстрому протеканию дегидрофторирования с выделением молекулы фтористоводородной кислоты.

Понижение координационного числа с переходом октаэдрической конфигурации комплексов в тригонально-бипирамидальную, которое наблюдалось при протекании реакций дегидрофторирования во фторокомплексах непреходных элементов, вызвано уменьшением акцепторных свойств пентакоординационных соединений $EF_{II}L_{5-II}$ при образовании лигандами L связей повышенной кратности.

ВЫВОДЫ

I. Методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{19}F , ^{31}P и ^{119}Sn исследовано комплексообразование пентафторидов фосфора и сурьмы с различными типами монодентатных лигандов в неводных средах. Определены состав и строение образующихся в растворе комплексов с апротонными и протолитическими молекулярными и ацидолигандами. Установлено влияние характера связывания и основности лигандов на строение и устойчивость образующихся в растворе фторокомплексов фосфора и сурьмы, а также на параметры их ЯМР-спектров. Найдены особенности изменения донорной способности лигандов при образовании ими водородных связей. Изучено влияние основности среды и акцептора протона на конфигурационную лабильность фторокомплексов непреходных элементов. Показана определяющая роль подвижного атома водорода и константы протонной диссоциации координированного лиганда в реакциях дегидрофторирования молекулярных пентафторокомплексов. Получен новый тип октаэдрических комп-

лексов фосфора — смешанные фторороданидные анионы, включая их геометрические изомеры. Определена относительная люисовская кислотность пентафторидов фосфора, мышьяка и сурьмы.

2. Получены новые типы гексакоординационных пентафторокомплексов с октаэдрическим окружением центрального иона в результате взаимодействия пентафторидов фосфора и сурьмы с молекулярными кислород- и азотсодержащими лигандами в растворе ацетонитрила $[\text{EF}_5\text{L}]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{Sb}$; $\text{L} = \text{R}_3\text{PO}, \text{NHR}_2, \text{MeCN}$).

Показано, что донорные свойства фосфорилсодержащих оснований являются одним из основных факторов, определяющих устойчивость комплексов в растворе в реакциях с конкурирующими лигандами, причем увеличение основности лиганда L в молекулярных пентафторокомплексах приводит к уменьшению константы экранирования аксиального атома фтора, находящегося в транс-положении к лиганду L . Это позволяет использовать хим. сдвиги ЯМР¹⁹F комплексов EF_5L для оценки относительной донорной способности одностипных лигандов L . Найдено, что относительная люисовская кислотность пентафторидов непереходных элементов пятой группы фосфора, мышьяка и сурьмы по отношению к ацетонитрилу уменьшается по ряду $\text{SbF}_5 > \text{AsF}_5 > \text{PF}_5$.

3. Установлены особенности реакций пентафторидов фосфора и сурьмы с протонсодержащими лигандами. При реакции SbF_5 с диэтиламином, этиловым и метиловым спиртами, в зависимости от соотношения реагентов в растворе, происходит образование псевдо-октаэдрических комплексов с водородными связями $[\text{SbF}_5 \cdot \text{LH}]$, $[\text{SbF}_5\text{L} \cdots \text{LH}]$ и $[\text{SbF}_5\text{LH} \cdots \text{LH} \cdots \text{LH}]$. В случае реакции пентафторида фосфора с диэтиламином получены комплексы $[\text{PF}_5/\text{Me}_2\text{N}]$ и $[\text{PF}_5/\text{Me}_2\text{N} \cdots \text{NMe}_2\text{N}]$. При переходе от комплексов сурьмы к комплексам фосфора наблюдается уменьшение числа молекул лиганда, связан-

ных водородными связями и степени поляризации водородных связей, что может объясняться различиями в акцепторной способности пентафторидов.

4. Открыто явление постепенного увеличения основности донорного атома органического лиганда, непосредственно координированного к центральному иону сурьмы или фосфора в результате поляризации образуемых ими водородных связей в комплексах $[SbF_5 \cdot pROH]$ ($R = Me, Et$), $[SbF_5 \cdot pMHEt_2]$ ($p = 2+3$) и $[PF_5 \cdot 2MHEt_2]$. В спектрах ЯМР^{19F} это отражается в уменьшении константы экранирования аксиального атома фтора, что служит проявлением трансовлияния в октаэдрических комплексах непереходных элементов. Явление постепенного изменения характера донорно-акцепторной связи элемент-лиганд, когда на лиганд посредством водородных связей оказывает воздействие среда, названо континуумом донорной способности лигандов.

5. Найдено, что протонная диссоциация координированного лиганда в комплексах фосфора и сурьмы $[EF_5 \cdot L \cdot H]$ происходит при введении в раствор акцептора протона и приводит к образованию октаэдрических анионов $[EF_5 \cdot L]^-$. В отсутствие акцептора протонов в результате реакции дегидрофторирования наблюдается уменьшение координационного числа центрального иона с переходом октаэдрической конфигурации в тригонально-бипирамидальную. Это позволило впервые синтезировать и исследовать методом ЯМР ряд новых гекса- и пентакоординационных фторокомплексов фосфора и сурьмы с лигандами, образующими связи повышенной кратности. В пентакоординационных соединениях амидо- и алкоксигруппы располагаются в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды.

6. Показана важная роль подвижного атома водорода и константы протонной диссоциации координированного лиганда в определении скорости процессов дегидрофторирования в комплексах $[EF_5 \cdot L \cdot H]$.

При связывании подвижного атома водорода путем введения в систему акцептора протона реакции дегидрофторирования могут быть подавлены. Увеличение константы протонной диссоциации протолитических лигандов при переходе от диэтиламина к дифениламину приводило к понижению устойчивости молекулярных комплексов.

7. Установлено образование нового димерного аниона фосфора, в котором связь между молекулами PF_5 осуществляется через мостиковую диэтиламидную группу $[PF_5-NEt_2-PF_5]^-$. Этот комплекс был получен при реакции $[PF_5Cl]^-$ с диэтиламином в растворе хлористого метилена. Наличие КССВ J_{FeMR} в спектрах ЯМР^{19F} служит однозначным доказательством образования димерного соединения. При проведении реакции между пентафторокомплексом фосфора $[PF_5MeCN]$ и диэтиламином в растворе ацетонитрила, наряду с комплексообразованием протекала реакция координированного лиганда с разрывом тройной связи $C \equiv N$ ацетонитрила.

8. Синтезирован новый тип октаэдрических комплексов фосфора - смешанные фторороданидные анионы $[PF_n NCS_{6-n}]^-$, включая их геометрические изомеры при реакции между $[PF_5MeCN]$ и $KNCS$ в растворе ацетонитрила. Наблюдение константы спин-спинового взаимодействия атомов фтора комплекса с атомом азота лиганда NCS^- является однозначным доказательством координации роданид-иона к фосфору через атом азота.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Шербакова М.Н., Игнатов М.Е., Назаров А.П. "Комплексообразование фторидов переходных и непере-ходных элементов У группы в неводных растворителях". Тезисы III Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах. (Ростов на Дону 1976 г.), с. 36.
2. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Буслаев Ю.А. "О континууме донорной способности лигандов". Доклады АН СССР 1979, 244, с. 897-901.
3. Ильин Е.Г., Назаров А.П. "Особенности комплексообразования пентафторида сурьмы с протонсодержащими донорными лигандами". Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений" (Иркутск 1979 г.) с. 70.
4. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Буслаев Ю.А. "Комплекс с водородными связями в системе $SbF_5-C_2H_5OH$ ". Доклады АН СССР 1979, 249, с. 1149-1152.
5. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Буслаев Ю.А. "О конфигурационной лабильности фторокомплексов фосфора с этиловым спиртом и диметиламинном". Доклады АН СССР 1979, 249, с. 1381-1385.
6. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Шербакова М.Н., Буслаев Ю.А. "Тексакоординационные разнолигандные фторокомплексы фосфора (У)". Доклады АН СССР 1980, 250, с. 367-371.
7. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Некрасов Ю.И. "Комплексообразование пентагалогенидов сурьмы с фосфорилсодержащими лигандами". Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах. (Иваново 1980 г.) с. 256.

Т-00466 от 18.4.80 г.

Объем 1,5 п. л.

Зак. 514

Тир. 150

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева