

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

На правах рукописи

САХАРОВ Сергей Георгиевич

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d^0 -ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ \bar{V} - \bar{VI} ГРУПП
С n -ДОНОРНЫМИ O, N -ДВУХЦЕНТРОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

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

На правах рукописи

САХАРОВ Сергей Георгиевич

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d^0 -ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ \bar{V} - \bar{VI} ГРУПП
С n -ДОНОРНЫМИ О, N-ДВУХЦЕНТРОВЫМИ ЛИГАНДАМИ.

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в лаборатории химии фторидов ИОНХ АН СССР
(зав. лабораторией - член-корреспондент АН СССР Ю.А. Буслаев)

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор И.И. Моисеев ;
доктор химических наук Ю.В. Кокунов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В.А. Коган
доктор химических наук, профессор
Ю.Н. Харитонов

Ведущая организация: Институт неорганической химии СО АН СССР

Защита состоится " 23 " апреля 1980 г. в 10 час. в кон-
ференц-зале на заседании Специализированного совета К 002.37.01
по присуждению ученой степени кандидата наук в ИОНХ АН СССР.

Адрес: 117071 Москва, В-71, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан " 20 " марта 1980 года

Ученый секретарь Специализированного совета

кандидат химических наук

Иванчикова

И.Ф. Аленчикова

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. В координационной химии хорошо известны лиганды, где N -донорные атомы, т.е. атомы, донорные свойства которых обусловлены наличием неподеленных электронных пар, не связаны непосредственно: гликоли, этилендиамин, β -дикетоны, 8-оксихинолин и его производные, аминокислоты и т.д. В отличие от них координационные возможности лигандов с непосредственно связанными друг с другом N -донорными центрами изучены гораздо меньше. Взаимодействие орбиталей N -донорных атомов в такого рода лигандах, по-видимому, приводит к необходимости выделения их в отдельную группу в классе бидентатных лигандов.

N -Донорными атомами, как правило, являются атомы элементов второго и третьего периодов \overline{V} A- \overline{VII} A групп периодической системы Д. И. Менделеева такие, как P, N, O, S, F и Cl. Лиганды, содержащие $-O-O-$, $=N-O-$, $>N-N<$ и другие группировки, с целью отличия от бидентатных лигандов с центрами координации, разделенными одним или несколькими не способными к координации атомами, мы называем N -донорными двухцентровыми лигандами. В качестве примера таких лигандов можно назвать оксимы, гидразоны, гидразин, гидроксилламин, перекись водорода и их производные, молекулы которых содержат два непосредственно связанных друг с другом N -донорных центра.

Среди координационных соединений переходных металлов \overline{V} - \overline{VI} групп с N -донорными двухцентровыми лигандами наиболее полно исследованы пероксокомплексы. Напротив, имеющиеся в литературе данные о координационной способности оксимов, гидроксилламина, его производных и аналогичных лигандов носят отрывочный характер. Между тем такого рода лиганды приобретают в последнее время большое значение в аналитической химии, металлокомплексном катализе и других областях применения достижений координационной химии. Поэтому ис-

следование координационной способности двухцентровых лигандов, изучение условий образования и строения их комплексов представляет не только большой интерес в теоретическом плане, но и является, на наш взгляд, необходимым этапом на пути практического использования указанных соединений.

Цель работы заключалась в установлении условий образования фторокомплексов $W(\overline{VI})$ и $Ta(\overline{V})$ с некоторыми O, N -двухцентровыми лигандами такими, как ацетоксим, ацетальдоксим, бензальдоксим, этилметилкетоксим и β -фенилгидроксиламин, исследовании их строения методом ЯМР¹⁹F, определении способа координации оксимат- и гидроксиламинат-группы и выяснении особенности влияния координированных n -донорных двухцентровых лигандов на параметры спектров ЯМР¹⁹F.

Научная новизна. Обнаружены ранее неизвестные фторокомплексы $W(\overline{VI})$ и $Ta(\overline{V})$ с простыми оксимами и β -фенилгидроксиламином. Впервые установлена λ^2 -координация в них O, N -двухцентрового лиганда. Рассмотрены факторы, определяющие положение резонансных сигналов и величину константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) между ядрами ¹⁹F в спектре ЯМР¹⁹F фторокомплексов вольфрама и тантала с n -донорными двухцентровыми лигандами, что дало возможность использовать спектральные параметры для установления типа связывания органического лиганда с центральным атомом. Установлено существование при низких температурах энантимеров оксофтороксиматов $W(\overline{VI})$, взаимно превращающихся друг в друга с повышением температуры. Исследованы условия образования комплексного аниона $[TaOF_5]^{2-}$ в неводной среде и изучены реакции замещения в нем кратносвязанного атома кислорода.

Практическая ценность. Результаты данной работы представляют интерес в плане развития координационной химии d^0 -переходных элементов \overline{V} - \overline{VI} групп и теории комплексообразования в растворах. Исследование особенностей стереохимии комплексов d^0 -переходных ме-

таллов с N -донорными двухцентровыми лигандами имеет важное значение для выяснения природы химической связи в соединениях этого класса и изучения взаимного влияния лигандов. Изученные комплексы $W(\overline{VI})$ и $Ta(\overline{V})$ с O, N -двухцентровыми лигандами можно рассматривать в качестве модельных соединений при разработке новых путей активации оксидов, гидроксилamina и его производных, осуществления каталитических синтезов на их основе.

Методы исследования. В качестве основного метода исследования в работе использовался метод ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{19}F и 1H , который позволяет не только устанавливать состав и строение существующих в растворе комплексов, но также фиксировать их количества. Запись спектров ЯМР проводили на спектрометрах РЯ 2308, "Взлет" НХ-90, "Varian" А 56/60 в интервале температур от -40 до $+40^\circ$. Исползованы также методы ЭПР- (радиоспектрометр JES-3ВХ) ИК-спектроскопии (спектрометр ИР-20) и газофазной хроматографии (ГХХ) (хроматограф ЛХМ-8мл).

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва 1978), Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Днепропетровск 1978), научной конференции ученых Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР (1978), Республиканском семинаре "Радиоскопические и рентгеноспектральные методы исследования неорганических и координационных соединений" (Краснодар 1979).

По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 26 рисунков и список из 190 наименований использованной литературы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов. В первой главе дан обзор литературы, касающейся строения ко-

млексов переходных металлов с *N*-донорными двухцентровыми лигандами. Особое внимание уделено рассмотрению характера координации этих лигандов в комплексах переходных металлов V-VI групп. В главах со второй по четвертую приведены результаты собственных исследований и их обсуждение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

I. Способ координации оксимов и фенилгидроксиламина оксофторидом вольфрама (VI).

Методом ЯМР¹⁹F было изучено взаимодействие оксотетрафторида вольфрама (WOF₄) с некоторыми *ON*-двухцентровыми лигандами - оксимами и β-фенилгидроксиламином (ФГА) - в растворе ацетонитрила.

При добавлении четырехкратного в расчете на WOF₄ количества ацетоксима в спектрах ЯМР¹⁹F растворов при -30° обнаружено четыре мультиплета (тип спектра АСМХ) с соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1 (рис. 1а). Это указывает на образование в растворе комплекса с четырьмя атомами фтора, занимающими неэквивалентные позиции. Значения всех шести КССВ между ядрами фтора в обнаруженном комплексе (*J*_{АС}, *J*_{АМ}, *J*_{АХ}, *J*_{СМ}, *J*_{СХ}, *J*_{МХ}, см. табл. I) определены по расстоянию между линиями в мультиплетах из приведенного спектра.

В ацетонитрильном растворе WOF₄ и ацетальдоксима (НОМ-СНМе) или бензальдоксима (НОМ-СНPh) и ФГА (НОМPh) при соотношении реагентов 1:4 в спектре ЯМР¹⁹F при -30° также обнаружены 4 мультиплета равной интенсивности. Положение резонансных сигналов и величины *J*_{F-19F} изменяются при переходе от одного лиганда к другому незначительно (табл. I). Поэтому можно предположить, что обнаруженные комплексы имеют одинаковое строение. Положение сигналов в спектре ЯМР¹⁹F позволяет, кроме того, сделать вывод, что во всех соеди-

нениях лиганд депротонирован.

Образование комплексов можно представить уравнением:



где HL — ацетоксим, ацетальдоксим, бензальдоксим и ФГА. Заключение о равновесном характере реакции (I) согласуется с тем фактом, что образованию данных соединений благоприятствует добавление значитель-

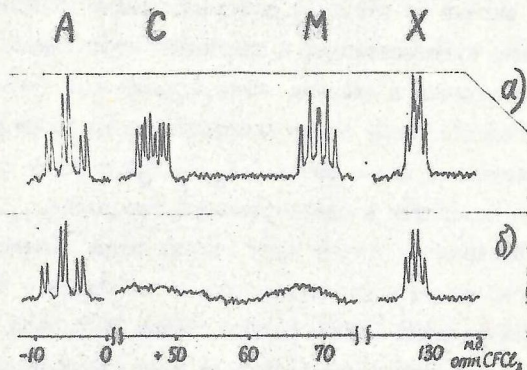


Рис. 1. Спектр ЯМР¹⁹F раствора, содержащего WOF_4 и ацетоксим в соотношении 1:4 в ацетонитриле
а) при -30° б) при $+30^\circ$

Таблица I. Параметры спектров ЯМР¹⁹F комплексов $[\text{WOF}_4 \cdot \text{L}]^-$ (где HL — оксим, β -фенилгидроксиламин), образующихся в растворе CH_3CN при соотношении $\text{WOF}_4:\text{HL}=1:4$ ($t = -30^\circ$)

Комплекс	Хим. сдвиг отн. CFCl_3 м.д.				$J^{19}\text{F} - ^{19}\text{F}$, гц					
	δ_{FA}	δ_{FC}	δ_{FM}	δ_{FX}	J_{AC}	J_{AM}	J_{AX}	J_{CM}	J_{CX}	J_{MX}
$[\text{WOF}_4(\text{ON}-\text{CMe}_2)]^-$	-6,0	+47,0	+69,5	+128,0	138,0	135,0	45,0	65,0	40,0	60,0
$[\text{WOF}_4(\text{ON}-\text{CHMe})]^-$	-2,5	+47,5	+72,5	+120,5	138,0	138,0	42,0	64,0	42,0	60,0
$[\text{WOF}_4(\text{ON}-\text{CHPh})]^-$	-10,2	+48,0	+73,2	+126,0	132,5	132,5	42,5	67,5	42,5	60,0
$[\text{WOF}_4(\text{ONHPh})]^-$	+19,0	+67,2	+90,0	+121,5	121,0	121,0	44,0	52,5	35,0	64,0

ного избытка лиганда. Смещение равновесия вправо способствует также введению в систему диэтиламина, способного связывать H^+ . При соотношении WOF_4 :амин=1:2 в спектрах ЯМР^{19F} сигналы упомянутых комплексов с O,N-двухцентровыми лигандами наблюдаются при меньшем избытке лиганда ($WOF_4:NH_3 = 1:1,5 - 1:2$).

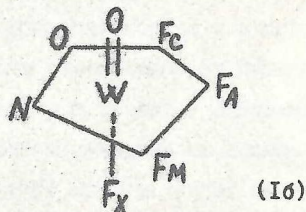
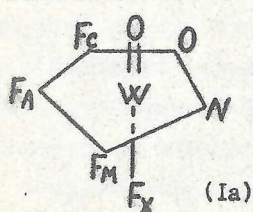
Из анализа спектральных данных (табл. I) следует, что резонансный сигнал от атома F_X , расположенный в наиболее сильном поле и довольно чувствительный к изменению соотношения исходных реагентов и добавлению в систему амина, принадлежит транс-расположенному к кратносвязанному атому кислорода атому фтора, а остальные 3 неэквивалентных атома фтора (F_A, F_C, F_M), а также депротонированный лиганд находятся в экваториальной плоскости.

Неэквивалентность трех атомов фтора, лежащих в экваториальной плоскости, не может возникнуть в комплексе, в котором лиганд связан с центральным атомом только связью W-O, либо только связью W-N. Даже при повышенной кратности этой связи представляется возможным практически незаторможенное (из-за наличия достаточного количества вакантных d- и p-орбиталей) вращение вокруг связи W-O или W-N всего лиганда, приводящее к эквивалентности атомов F_C и F_M .

В комплексе $[WOF_4(OHPh)]^-$, однако, не удалось обнаружить вращение лиганда во всем исследованном интервале температур (от -30 до $+30^\circ$). Отсутствие вращения в данном случае, как показывает подробное рассмотрение, нельзя объяснить ни стерическими факторами, ни водородной связью с участием NH. Фенильная группа достаточно удалена от остальных лигандов и не может служить причиной возникновения барьера вращения. Кислород вольфрамовой группировки не склонен к образованию водородной связи. Более того, химический сдвиг транс-расположенного к W=O-группировке атома фтора в комплексе с ФГА практически не отличается от химических сдвигов комплексов с та-

кими оксимами, где стабилизирующая один из конформеров водородная связь вообще невозможна.

В случае оксимов центрами координации в принципе могут быть как С и О атомы "аллильной" системы $C=N-O$, так и N- и О-атомы этой группировки. Сходство между наблюдаемыми спектрами комплексов как с оксимами, так и с ФГА приводит к выводу, что во всех случаях реализуется координация за счет N- и О-атомов, лежащих в экваториальной плоскости:



Сравнивая строение пероксофторидов молибдена и вольфрама и комплексов вольфрама с O, N-двухцентровыми лигандами, можно отметить одну особенность, заключающуюся в том, что как лиганды, содержащие фрагмент $-O-N-$, так и лиганды с фрагментом $-O-O-$, координируются центральным атомом через оба непосредственно связанных донорных атома. В образующихся комплексах, имеющих форму пентагональной бипирамиды, оба координированных атома фрагментов $-O-N-$ и $-O-O-$ находятся в экваториальной плоскости.

С повышением температуры в спектрах ЯМР- ^{19}F комплексов с оксимами (но не с ФГА) значительно уширяются сигналы F_C и F_M и изменяется мультиплетность сигнала F_X . При этом ни положение, ни мультиплетность сигнала F_A практически не меняются (см. рис. Iб). Наблюдаемое явление можно, по-видимому, объяснить существованием при низких температурах двух стереоизомеров (энантиомеров) Ia и Ib, взаимно превращающихся друг в друга при повышении температуры путем вращения лиганда вокруг оси, проходящей через центр связи O-N и лежащей в экваториальной плоскости, либо путем разрыва и последующего образо-

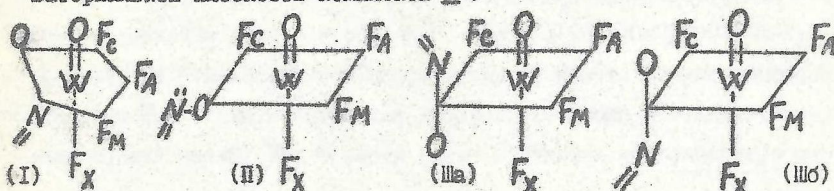
вания связи $W-N$. Известно, что при быстром внутреннем вращении спин-спиновая связь между ядрами в спектре не исчезает, а лишь усредняется. Поэтому, при $+30^\circ$, когда вращение осуществляется достаточно быстро, усреднение констант J_{SX} и J_{MX} приводит к наблюдаемым изменениям в мультиплете F_X . Поскольку при -30° $J_{AC} \approx J_{AM}$, то с повышением температуры вид сигнала F_A почти не изменяется. При этом исчезает мультиплетная структура сигналов F_C и F_M и сигналы уширяются. Наиболее сильно изменяется с повышением температуры спектр комплекса с ацетоксимом. Напротив, в спектре комплекса $[WOF_4(O\dot{N}R\dot{h})]^-$ изменений не обнаружено. Спектральные изменения комплексов с ацетальдоксимом и бензальдоксимом представляют промежуточный случай. Очевидно, в исследуемых комплексах энергетический барьер вращения лигандов растет в ряду: $[WOF_4(O\dot{N}-CMe_2)]^- < [WOF_4(O\dot{N}-CMeH)]^- < [WOF_4(O\dot{N}-CH_2R\dot{h})]^- < [WOF_4(O\dot{N}HR\dot{h})]^-$.

Полученные данные о строении комплексов $W(\sqrt{V})$ с оксимами и ФГА позволяют сделать некоторые выводы о природе в них связи органический лиганд - центральный атом.

В комплексах вольфрама с оксимами и ФГА органический лиганд использует для связывания с центральным атомом две неподеленные пары электронов, расположенные на орбиталях, имеющих в значительной мере p -характер. Так же как в этилене, линейные комбинации этих орбиталей приводят к связывающей и разрыхляющей МО. Однако, в отличие от этилена, где разрыхляющая орбиталь вакантна, в молекуле π -донорного двухцентрового лиганда обе орбитали заселены парами электронов. Если в олефиновых комплексах металл акцептирует электроны со связывающей π -орбитали и является донором по отношению к разрыхляющей орбитали органического лиганда, то в комплексах с оксимами и родственными двухцентровыми лигандами для π^2 -координации центральный атом должен быть способен акцептировать электроны как со связывающей, так и с разрыхляющей π -орбитали органического ли-

ганда. У атома W в конфигурации d^0 кроме гибризованных орбиталей σ -типа, расположенных в экваториальной плоскости и пригодных для акцептирования электронов с π -орбитали, имеются еще вакантные d - или p -орбитали, которые могут быть использованы для акцептирования электронов с π^* -орбиталей. Таким образом, строение обнаруженных нами комплексов с O, N -двухцентровыми лигандами аналогично строению π -комплексов типа соли Цейзе. Главное различие сводится к тому, что в соли Цейзе центральный атом является одновременно как донором, так и акцептором электронов по отношению к лиганду, а в рассматриваемых комплексах центральный атом выступает только в качестве акцептора.

Наблюдаемое в комплексах с оксимидами вращение органического лиганда может осуществляться либо путем разрыва связи $W-N$ и образования в переходном состоянии разомкнутой структуры II, либо через структуру с перпендикулярным расположением связи $O-N$ к экваториальной плоскости комплекса III:



Поворот O, N -двухцентрового лиганда вокруг оси σ -компоненты связи металл - лиганд не должен нарушать σ -связывания центрального атома с лигандом. В противоположность этому π -связь, построенная из вакантной d -орбитали металла и π^* -орбитали лиганда, должна полностью разорваться при повороте лиганда на 90° . Однако, в этой конформации центральный атом мог бы использовать для связи с лигандом d_{xz} - или d_{yz} -орбитали, что привело бы к образованию двух изомерных комплексов IIIa и IIIb. Отсутствие сигналов в спектре ЯМР- ^{19}F , которые можно было бы приписать структуре III с эквивалентными F_M и

F_C , свидетельствует о том, что комплекс III заметно менее устойчив, чем I. По-видимому, из-за взаимодействия атома кислорода вольфрамовой группировки с d_{xz} - и (или) d_{yz} -орбиталями вольфрама участие их в связывании с органическим лигандом менее эффективно, чем орбиталей d_{xy} .

Во время оформления диссертации в печати появились сведения, полученные методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, подтверждающие правильность сделанных нами выводов о координации O, N-двухцентровых лигандов в комплексах d^0 -переходных металлов V-VII групп по γ^2 -типу (L.S. Liebeskind, K. B. Sharpless, R. D. Wilson, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 100, 7061 (1978); D. A. Mucciogrosso, S. E. Jacobson, P. A. Apgar, F. Mares, J. Am. Chem. Soc., 100, 7063 (1978); K. Wieghardt, W. Holzbach, Angew. Chem., 91, 583 (1979); K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, Angew. Chem., 90, 381 (1978)). Так, рентгеноструктурное исследование оксо(β -фенилгидроксиламидо-O, N)(пиридин-2,6-дикарбоксилато)(гексаметилфосфорамидо)молибдена(VI) - $C_5H_5N(COO)_2MoO(ONPh)(HMPA)$ - показало, что этот комплекс с семикоординированным атомом Mo имеет форму пентагональной бипирамиды, в экваториальной плоскости которой находятся атомы O и N тридентатного органического лиганда, а также атомы O и N β -фенилгидроксиламина.

2. Реакции комплексообразования в системе WOF_4 -ацетоксим - $-CH_2CN$.

С целью более подробного изучения хода замещения фтора в оксотетрафториде вольфрама оксимом и выяснения строения образующихся комплексов методом ИМР и ЯМР^{19F} исследованы 35%-ные растворы WOF_4 в ацетонитриле, количество ацетоксима в которых варьировали (соотношения оксим: $WOF_4 = 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0$).

При соотношении ацетоксим: $WOF_4 \leq 0,5:1$ в спектре ЯМР¹⁹F по мере роста концентрации оксима уменьшается интенсивность сигнала $WOF_4 \cdot MeCN$ и появляются сигналы (дублет и мультиплет с отношением интенсивностей 8:1), соответствующие димерному аниону $[W_2O_2F_9]^-$ с мостиковым атомом фтора. Образование этого комплекса, по-видимому, указывает на процессы, приводящие к вытеснению оксимом ионов фтора из координационной сферы $WOF_4 \cdot MeCN$ с образованием оксиматных комплексов вольфрама. Для определения состава этих комплексов сопоставляли найденное из эксперимента соотношение интегральных интенсивностей синглета от $WOF_4 \cdot MeCN$ и дублета от аниона $[W_2O_2F_9]^-$ с тем, которое следовало бы ожидать в случае образования того или иного фтороксимата вольфрама. Анализ этих значений указывает на то, что при соотношении оксим: $WOF_4 \ll 1$ возможно появление лишь незаряженных комплексов вольфрама и, таким образом, взаимодействие между реагентами описывается уравнениями:

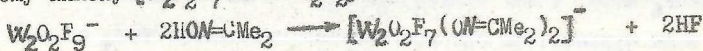


Если принять, что при соотношении ацетоксим: $WOF_4 = 0,2:1$ каждый оксимат-анион замещает в координационной сфере только один ион F^- и равновесие реакции смещено нацело в сторону образования комплекса $WO(OAc)_4 \cdot MeCN$, то при полном замещении ионов F^- по реакции (2) отношение интегральных интенсивностей синглета от $WOF_4 \cdot MeCN$ и дублета от $W_2O_2F_9^-$ должно быть равно 1,38 (из эксперимента получено отношение 1,3). Однако и в более вероятном случае, когда образуются все возможные формы $WOF_{4-n}(OAc)_n$, вычисленное соотношение интегральных интенсивностей (1,24) в пределах ошибки эксперимента совпадает с наблюдаемым. Вместе с тем, отсутствие в спектре ЯМР¹⁹F каких-либо сигналов кроме $WOF_4 \cdot MeCN$ и $W_2O_2F_9^-$ указывает на то, что комплексы $WOF_{4-n}(OAc)_n$, где $n < 4$, если и образуются, то в концентрациях, не идентифицируемых методом ЯМР¹⁹F.

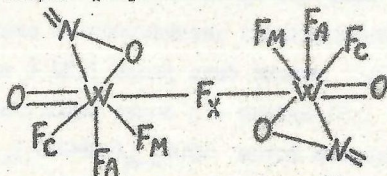
В спектрах ЭПР нет сигналов от комплексов $W(\bar{V})$, что свидетельствует об отсутствии не обнаруживаемых методом ЯМР фторидных комплексов вольфрама (\bar{V}) с $n < 4$.

В спектре ЯМР исследуемого раствора имеется синглет при $\delta = -2,44$ м.д., который можно отнести к сигналу от метильных групп координированного ацетоксида. Единственный сигнал в спектре ЯМР от CH_3 -групп координированного ацетоксида может быть следствием близости хим. сдвигов протонов CH_3 -групп в нейтральных комплексах $WOF_{4-n}(ON=CH_3)_n$, отличающихся значениями n . По-видимому, нейтральные фторокомплексы вольфрама неустойчивы и подвергаются диспропорционированию с образованием крайних форм - $WO(ON=CH_3)_4$ и WOF_4 .

В спектре ЯМР ^{19}F растворов, содержащих WOF_4 и ацетоксим в соотношении 1:1, помимо сигналов, отнесенных к анионам $[WOF_5]^-$ и $[WOF_5 \cdot HON=CH_3]^-$, наблюдается четыре мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей 2:2:2:1, принадлежащие, по-видимому, димерному аниону $[W_2O_2F_7(ON=CH_3)_2]^-$ с мостиковым атомом фтора:



В комплексе $[W_2O_2F_7(ON=CH_3)_2]^-$ оксим так же, как в I, координируется через кислород и азот одновременно, что и приводит к неэквивалентности атомов фтора в плоскости.



При повышении температуры спектр ЯМР ^{19}F комплекса $[W_2O_2F_7(ON=CH_3)_2]^-$ изменяется так же, как спектр комплекса $[WOF_4(ON=CH_3)]^-$, что тоже может быть объяснено существованием различных ротационных форм, обусловленных заторможенным вращением лигандов вокруг оси, лежащей в экваториальной плоскости и проходящей через центр связи O-N.

Характерно то, что сигнал от F_X , не разрешенный при -30° , приобретает при $+30^\circ$, вследствие вращения лиганда, мультиплетность, соответствующую теоретическому спектру для $J_{CX} = J_{MX}$. Спектр ПМР этого раствора при $+30^\circ$ указывает на одновременное присутствие как мономерных комплексов с оксимом $WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN$, так и бинарных $[W_2O_2F_7(ON=CMe_2)_2]^-$. Появление в спектре ЯМР ^{19}F сигналов, соответствующих аниону $[WOF_5]^-$, объясняется тем, что ион фтора, выделяющийся в результате реакции $[W_2O_2F_9]^-$ с ацетоксимом, взаимодействует с оставшимся $[W_2O_2F_9]^-$:

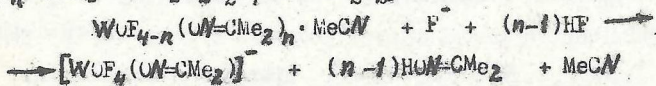


Спектр ПМР раствора при соотношении WOF_4 :ацетоксим = 1:1,5 состоит из трех синглетов, относящихся к метильным протонам координированного оксима в комплексах $[W_2O_2F_7(ON=CMe_2)_2]^-$, $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$ и $[WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN]$. Таким образом, повышение содержания ацетоксима в растворе приводит к замещению атома фтора на оксиматный лиганд не только в комплексе $[W_2O_2F_9]^-$, но и в $[WOF_5]^-$ с образованием комплексного аниона состава $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$.

При соотношении реагентов 1:2 в спектре ЯМР ^{19}F наблюдаются только сигналы от комплексов $[WOF_5]^-$ и $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$. Последующее введение оксима приводит к раскодованию $[WOF_5]^-$, и реакция заканчивается при соотношении реагентов, примерно равном 1:4, образованием в растворе только комплекса $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$. В спектре ПМР такого раствора наблюдается лишь синглет от CH_3 -группы одной формы координированного оксима. К комплексу $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$ приводят как реакции $[WOF_5]^-$ с оксимом



так и взаимодействие свободного иона F^- с комплексами $[WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN]$ и $[W_2O_2F_7(ON=CMe_2)_2]^-$:





В целом ход реакции можно представить следующим образом. При соотношении реагентов 1:0,2 весь фторид-ион, освободившийся при образовании $[WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN]$, связывается избытком WOF_4 , образуя $[W_2O_2F_9]^-$. Ионы фтора в $[W_2O_2F_9]^-$ начинают замещаться на оксиматные лиганды только практически полного расходования $WOF_4 \cdot MeCN$ (рис. 2). Фторид-ионы, выделяющиеся при вхождении оксиматного лиганда во внутреннюю координационную сферу вольфрама в димерном комплексе, реагируют с избытком $[W_2O_2F_9]^-$, давая $[WOF_5]^-$. Атомы фтора в последнем комплексе замещаются на оксиматный лиганд лишь после расходования димерных комплексов.

Необходимо принять во внимание то, что атомы фтора, выделяющиеся в результате реакций замещения в комплексах $[WOF_4 \cdot MeCN]$ и $[W_2O_2F_9]^-$, связываются избытком фторидных комплексов вольфрама с образованием анионных форм (в первом случае $-[W_2O_2F_9]^-$ и во втором $-[WOF_5]^-$). Лишь при соотношении оксим: $WOF_4 > 2$ одним из продуктов реакции является фтористый водород, мало диссоциирующий в ацетонитриле. Однако даже при соизмеримых концентрациях $[WOF_5]^-$ и $[W_2O_2F_9]^-$ (рис. 2) взаимодействие с оксимом приводит к образованию $[W_2O_2F_7(ON=CMe_2)_2]^-$, а не $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$. Это обстоятельство указывает на большую устойчивость оксиматного комплекса $[W_2O_2F_7(ON=CMe_2)_2]^-$, в котором на каждый атом W и связанные с ним лиганды приходится примерно вдвое меньший отрицательный заряд, чем в комплексе $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$.

Добавление новых порций оксима к растворам, не содержащим двуядерных фторидных комплексов (т.е. при $nON=CMe_2: WOF_4 \geq 2$, где присутствуют только $[WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN]$, $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$ и $[WOF_5]^-$), приводит к замещению F^- на оксиматный ион в $[WOF_5]^-$ и вытеснению фторид-ионов, которые, реагируя с нейтральными комплексами $[WOF_{4-n}(ON=CMe_2)_n \cdot MeCN]$, приводят к образованию

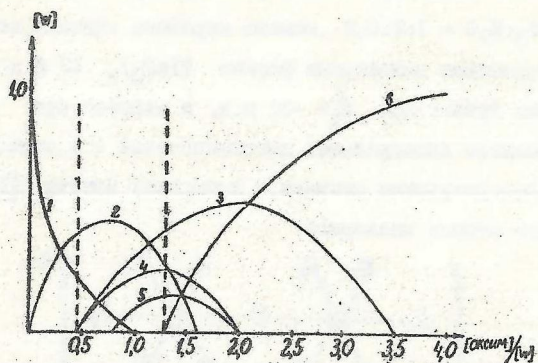
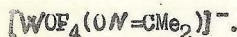


Рис. 2. Зависимость доли вольфрама (W) во фторидных комплексах от отношения оксим/[W].

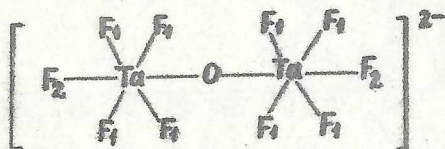
$[\text{WOF}_4\text{MeCN}]^-$ (1); $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ (2); $[\text{WOF}_5]^-$ (3); $[\text{WOF}_5(\text{HO}=\text{CMe}_2)]^-$ (4); $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2]^-$ (5); $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$ (6). Пунктиром выделена область концентраций, где одновременно существуют комплексы $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ и $[\text{WOF}_5]^-$.

3. Синтез комплексного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ и особенности танталовой группы.

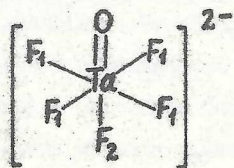
С целью расширения представлений о возможностях координации *O,N*-двухцентровых лигандов мы поставили перед собой задачу - исследовать взаимодействие этих лигандов с комплексами других d^0 -переходных металлов, в частности, с $[\text{TaOF}_5]^{2-}$, являющимся аналогом $[\text{WOF}_5]^-$. Так как сведения об образовании оксопентафторантата в неводной среде и, в частности, в ацетонитриле, где исследовалась реакция с WOF_4 , в литературе отсутствуют, нами предпринято исследование условий образования комплексного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ в неводной среде и изучение реакций замещения в данном анионе. С этой целью методом ЯМР¹⁹F исследовали системы, полученные путем добавления к 25%-ному раствору TaF_5 в ацетонитриле дозированных количеств

триэтиламина ($\text{N}(\text{Et}_3)$) и воды.

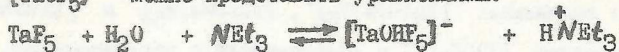
При -30° в спектре ЯМР¹⁹F раствора при соотношении реагентов $\text{TaF}_5 : \text{N}(\text{Et}_3) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0,2$, помимо широкого сигнала, соответствующего неразрушенным полимерным формам $(\text{TaF}_5)_x$ ($2 \leq x \leq 4$), наблюдались также дублет при $\delta_1 = -32$ м.д. и квинтет при $\delta_2 = -8,3$ м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4:1, относящиеся, в согласии с литературными данными, к димерному аниону $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$ с мостиковым атомом кислорода.



При соотношениях $[\text{H}_2\text{O}] : [\text{TaF}_5] > 0,2 : 1$ и постоянной концентрации $\text{N}(\text{Et}_3)$ в спектре ЯМР¹⁹F уменьшается интенсивность сигнала $(\text{TaF}_5)_x$ и в более сильном поле, чем для $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, появляются дублет при $+16,5$ м.д. и квинтет при $+100$ м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4:1, что указывает на образование комплекса, в котором 5 атомов F при атоме Ta занимает две неэквивалентные позиции. Указанные сигналы лежат в более сильном поле по сравнению с сигналами димерного аниона $[\text{Ta}_2\text{OF}_{10}]^{2-}$, а также фторидных комплексов типа $[\text{TaF}_5\text{OR}]^-$, в которых замещающий лиганд связан с атомом металла одинарной связью Ta-O. Известно, что подобное расположение сигналов характерно для комплексов с кратносвязанными лигандами. Исходя из этого, следует, что наблюдаемый нами спектр ЯМР¹⁹F соответствует образованию в растворе двухзарядного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ с кратносвязанным атомом кислорода:



При соотношении $TaF_5 : Et_3N : H_2O = 1:2:1$ в спектре наблюдаются лишь сигналы, соответствующие аниону $[TaOF_5]^{2-}$. Гидролиз TaF_5 до аниона $[TaOF_5]^{2-}$ можно представить уравнениями:



при недостатке воды: $[TaOHF_5]^- + TaF_5 + N\overset{+}{E}t_3 \rightleftharpoons [Ta_2OF_{10}]^{2-} + H\overset{+}{N}E\overset{+}{t}_3$

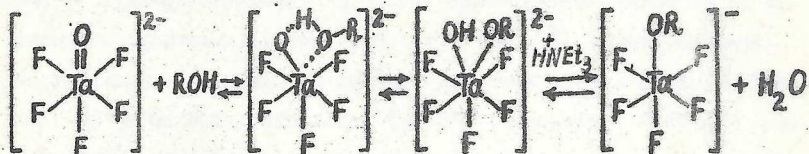
при достаточном избытке воды: $[TaOHF_5]^- + N\overset{+}{E}t_3 \rightleftharpoons [TaOF_5]^{2-} + H\overset{+}{N}E\overset{+}{t}_3$

Строение аниона $[TaOF_5]^{2-}$ в общих чертах аналогично строению $[WOF_5]^-$. Однако из-за того, что степень окисления центрального атома в $[TaOF_5]^{2-}$ ниже, чем в $[WOF_5]^-$, взаимодействие по $p_\pi-d_\pi$ -типу заполненных p -орбиталей атома кислорода с вакантными d -АО тантала менее эффективно. В результате кратность связи в "иловой" группировке в случае $[TaOF_5]^{2-}$ несколько ниже, чем в $[WOF_5]^-$. Вследствие этого неподеленная пара атома кислорода связи $Ta=O$ более доступна, чем в $W=O$, для электрофильных агентов, в том числе H^+ или $H_2\overset{+}{N}R_2$.

Нами было выделено соединение состава $(N\overset{+}{H}_2Et_2)_2[TaOF_5]$ при добавлении диэтиламина ($N\overset{+}{H}Et_2$) к раствору, содержащему анион $[TaOF_5]^{2-}$. Полосы поглощения с максимумами при 555 и 610 cm^{-1} в ИК спектре этого комплекса отнесены к валентным колебаниям связей $Ta-F$, а полоса с максимумом при 855 cm^{-1} - к валентным колебаниям связи $Ta=O$. Смещение последней полосы в сторону низких частот по сравнению с положением полос, обычно приписываемых колебаниям связи $Ta=O$, по-видимому, обязано сильной водородной связи в комплексе между $N\overset{+}{H}_2Et_2$ и атомом O танталильной группировки.

Разной способности к протонированию групп $W=O$ и $Ta=O$, по-видимому, обязаны и наблюдавшиеся различия в сольволизе $[WOF_5]^-$ и $[TaOF_5]^{2-}$ в среде спирта. В то время, как в $[WOF_5]^-$ при реакции со спиртом группы RO^- вытесняют атомы фтора, в комплексе $[TaOF_5]^{2-}$ замещается атом кислорода. Так, добавление к ацетонитрильному раствору $[TaOF_5]^{2-}$ этилового спирта в спектре ЯМР¹⁹F приводит к появ-

лению сигналов аниона $[\text{Ta}(\text{OEt})\text{F}_5]^-$. При реакциях $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ с другими кислородсодержащими лигандами (фенол, меранол, ацетоксим) обнаружены комплексы: $[\text{Ta}(\text{ORh})\text{F}_5]^-$, $[\text{Ta}(\text{OMe})\text{F}_5]^-$ и $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{F}_5]^-$. Взаимодействие $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ в ацетонитриле с перечисленными выше лигандами может быть представлено уравнением реакции

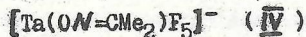


где R = Et, Me, Ph, N=CMe₂

4. Координация оксимат-группы в комплексах тантала (V).

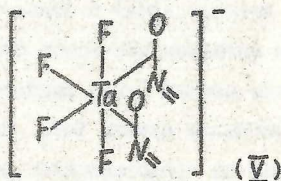
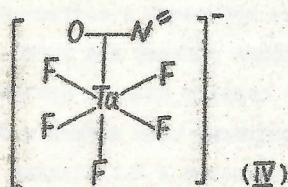
С целью установления строения фтороксиматных комплексов тантала и определения способа координации в них оксимат-группы методом ЯМР¹⁹F исследовали растворы, полученные путем добавления к 30%-ному раствору пентафторида тантала в ацетонитриле известных количеств простых оксимов (ацетоксим, бензальдоксим, этилметилкетоксим).

Взаимодействие ацетоксима с раствором пентафторида тантала в ацетонитриле приводит к появлению в спектре ЯМР¹⁹F дублета при -13 м.д. и квинтета при -33 м.д. с соотношением интенсивностей 4:1. Интенсивность сигналов резко возрастает при введении в систему амина, указывая на то, что комплекс, которому отвечают указанные сигналы, содержит депротонированный лиганд:



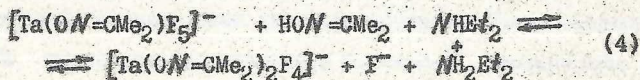
Как и в случае комплексов W (V) с π-донорными двухцентровыми лигандами, в спектре ЯМР¹⁹F аниона $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{F}_5]^-$ сигнал транс-расположенного к координированному лиганду атома фтора лежит в более слабом поле по сравнению с сигналом цис-атомов. В свя-

зи с этим отметим, что в спектре пентафторокомплексов тантала, в которых депротонированный органический лиганд связан с центральным атомом по ζ^1 -типу ($[\text{Ta}(\text{OEt})\text{F}_5]^-$, $[\text{Ta}(\text{OPh})\text{F}_5]^-$, $[\text{Ta}(\text{OMe})\text{F}_5]^-$), наблюдается обратное взаимное расположение резонансных сигналов. Учитывая также существенное возрастание величины КССВ между ядрами фтора при переходе от комплексов типа $[\text{Ta}(\text{OR})\text{F}_5]^-$ к аниону $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)\text{F}_5]^-$, можно предположить, что в последнем соединении оксимат-группа координирована атомом Ta с участием двух непосредственно связанных π -донорных атомов.



В спектре раствора с соотношением $\text{TaF}_5:\text{HON}=\text{CMe}_2:\text{NHEt}_2 = 1:2:2$ при -30° , кроме указанных дублета и квинтета, наблюдаются также два триплета при -5 м.д. и $+40$ м.д. равной интенсивности, свидетельствующие об образовании комплекса с 4-мя атомами фтора в двух неэквивалентных позициях ($\bar{\text{V}}$).

Увеличение концентрации в растворе диэтиламина и ацетоксима приводит к сдвигу равновесия (4) вправо.



Аналогичные по строению комплексы при тех же соотношениях реагентов образуются при реакции TaF_5 с этилметилкетоксимом и бензальдоксимом. В случае этилметилкетоксима в спектре ЯМР¹⁹F при соотношении реагентов $[\text{TaF}_5]: \{[\text{NHEt}_2] + \text{HON}=\text{CMeEt}\} = 1:2$ найдены сигналы, соответствующие комплексам $[\text{Ta}(\text{син-ON}=\text{CMeEt})\text{F}_5]^-$, $[\text{Ta}(\text{анти-ON}=\text{CMeEt})\text{F}_5]^-$, $[\text{Ta}(\text{син-ON}=\text{CMeEt})_2\text{F}_4]^-$ и $[\text{Ta}(\text{анти-ON}=\text{CMeEt})_2\text{F}_4]^-$.

С целью обнаружения других фтороксиматных комплексов тантала

нами было предпринято исследование взаимодействия пентаацетоксимата тантала с Et_3NHF . При соотношениях $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_5]: [\text{Et}_3\text{NHF}] = 1:1$ и $1:2$ в спектре ЯМР¹⁹F при -30° появляются сигналы, отнесенные нами к цис- и транс- $[\text{Ta}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_3\text{F}_3]^-$. При дальнейшем добавлении в систему смеси HF с NEt_3 концентрация этих соединений уменьшается, и в спектре ЯМР¹⁹F растут сигналы, соответствующие комплексам **IV** и **V**.

В спектре ЯМР¹⁹F всех обнаруженных фтороксиматов тантала сигнал атома фтора, находящегося в транс-положении к координированному лиганду, лежит в более слабом поле по сравнению с соответствующим сигналом цис-атома фтора. В то же время сигналы как транс-, так и цис-атомов фтора расположены в более сильном поле по сравнению с сигналом аниона TaF_6^- . Исходя из приведенных выше данных и базирясь на представлениях, развитых Ю. А. Буслаевым и Е. Г. Ильиным, можно прийти к выводу, что оксимат-ион является более сильным π -донором и более слабым σ -донором по сравнению с ионом фтора. То же справедливо и для комплексов **W (VI)** с π -донорными двухцентровыми лигандами, в которых эти лиганды связаны с центральным атомом по η^2 -типу. В рассматриваемом случае σ -донорные свойства лиганда определяются перекрытием орбиталей и взаимным расположением уровней, отвечающих π -связывающей орбитали органического лиганда и гибридной вакантной орбитали центрального атома, пригодной для образования σ -связи. В противоположность этому π -донорные свойства лиганда обусловлены перекрытием и энергиями π^* -орбитали лиганда и $d(dp)$ орбитали центрального атома.

Валентные σ -орбитали практически всех лигандов расположены энергетически ниже, чем валентные $(n-1)d, ns$ и p -орбитали центральных атомов переходных элементов (рис. 3). Если принять, что во фтороксиматных комплексах тантала оксим координируется с участием атомов O и N, то можно объяснить влияние оксимат-группы на

особенности связи атома металла с цис- и транс-атомами фтора. Энергия π -связывающей орбитали группы $=N-O$ оксимат-иона ниже, чем соответствующих АО азота и кислорода, из которых она образована, и несомненно, что π -связывающая орбиталь расположена ниже σ -орбитали фторид-иона. Это объясняет, почему оксимат-ион выступает как менее сильный σ -донор, чем F^- . В свою очередь взаимодействие вакантной АО Та будет более эффективно с высокой по энергии заполненной π -разрыхляющей орбитали органического лиганда, чем с p -орбиталями фтора. Вследствие этого оксимат-ион оказывается более сильным π -донором по сравнению с ионом фтора.

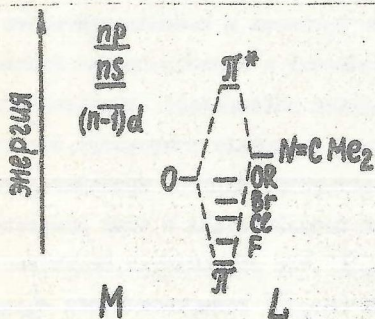


Рис. 3. Относительное расположение валентных орбиталей центрального атома и лиганда в типичных комплексах переходных элементов.

Расстояние $\Delta\delta$ между сигналами, соответствующими цис- и транс-атомам фтора в спектрах ЯМР¹⁹F комплексов (например, $[Ta(OX)_2F_4]^-$, где NOX - оксим), при одинаковых условиях зависит от природы оксима, варьируя в интервале ~ 10 м.д. Так, для комплексов $[Ta(OX)_2F_4]^-$ $\Delta\delta$ уменьшается в ряду бензальдоксим > ацетоксим > этилметилкетоксим. Поскольку взаимное расположение сигналов цис- и транс-атомов фтора в спектре ЯМР¹⁹F определяется в основном σ -донорными свойствами координированного лиганда, то повышение энергии π -связывающей орбитали оксимата должно приводить к уменьшению, а понижение этой орбитали - к увеличению расстояния между сигналами. В свою очередь энергия π -связывающей орбитали лиганда определяется энергией образующих ее АО, т.е. фактически электронной плотностью на

атомах кислорода и азота в оксиде. На основании положений, вытекающих из метода ВМО, следует, что в оксидах из двух донорных атомов к природе заместителей R ($R_1, R_2, C=N-OH$) более чувствителен атом O, причем в упомянутом ряду оксидов электронная плотность на атоме O (основность) возрастает в порядке: бензальдоксим < ацетоксим < < этилметилкетоксим. В этой же последовательности должна возрастать энергия N -связывающей орбитали лиганда и, соответственно, уменьшаться расстояние в спектре ЯМР¹⁹F между сигналами цис- и транс-атомов фтора, что и наблюдается в действительности.

Наличие двух гетероатомов в координированном фрагменте $-O-N=$ исследуемых комплексов должно было привести к неэквивалентности атомов фтора, находящихся в цис-положении к оксимат-группе. Однако в спектре ЯМР¹⁹F фтороксиматов тантала наблюдалась эквивалентность цис-атомов фтора во всем исследуемом интервале температур. Это свидетельствует о более низком энергетическом барьере вращения лиганда вокруг оси σ -компоненты связи металл-лиганд в этих комплексах по сравнению с $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$, что объясняется, по-видимому, наличием в комплексе $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$ дополнительного d_{xz} - d_{yz} взаимодействия кратносвязанного атома O с d_{xz} (d_{yz})-орбиталями вольтфрама. Поэтому в переходном состоянии, когда фрагмент $O-N$ расположен перпендикулярно экваториальной плоскости, перекрывание указанных орбиталей с N^* -орбиталью органического лиганда менее эффективно. Это приводит к повышению энергетического барьера вращения лиганда в комплексе $[WOF_4(ON=CMe_2)]^-$ по сравнению со фтороксиматом тантала, в котором все d -орбитали металла равноценны и координированный оксим может с одинаковой вероятностью располагаться как в экваториальной плоскости, так и перпендикулярно ей.

Модель комплекса $[Ta(ON=CMe_2)_2F_4]^-$, построенная на основании данных рентгеноструктурного анализа для свободного ацетоксима, показывает, что при вращении лиганда стерические затруднения одина-

ково малы как при координации лиганда через один атом O, так и при координации через атомы N и O одновременно.

ВЫВОДЫ.

1. Методом ЯМР¹⁹F исследовано строение фторокомплексов *d*⁰-переходных металлов V-VI групп с *n*-донорными O, N-двухцентровыми лигандами и изучена координационная способность этих лигандов, что позволило обсудить характер связывания *n*-донорных двухцентровых лигандов в комплексах *d*⁰-переходных металлов. На основании параметров спектров ЯМР¹⁹F исследованных соединений оказалось возможным судить о ряде донорной способности простых оксидов, а спектральные параметры ЯМР¹⁹F использованы для определения типа связывания органического лиганда с центральным атомом. Рассмотрены особенности взаимных превращений стереоизомеров комплексов металлов V-VI групп, содержащих η^2 -координированные *n*-донорные двухцентровые лиганды. Методами ЯМР¹⁹F-, ПМР-, ЭПР-спектроскопии, а также ГЯХ изучен последовательный ход реакций замещения фтора в оксотетрафториде вольфрама оксидом. Проведено сравнение способности к протонированию танталовой и вольфрамовой группировок.

2. Установлено, что во фторокомплексах W (VI) и Ta (V) с *n*-донорными O, N-двухцентровыми лигандами - простыми оксидами и β -фенилгидроксиламином - депротонированный органический лиганд координирован центральным атомом с участием двух непосредственно связанных атомов O и N.

3. Показано, что комплексы, образующиеся при взаимодействии ацетоксида, ацетальдоксида, бензальдоксида и β -фенилгидроксиламина с оксотетрафторидом вольфрама, аналогичны по строению пероксокомплексам W (VI) и имеют форму пентагональной бипирамиды, в которой оба *n*-донорных атома находятся в экваториальной плоскости.

4. Методом ЯМР¹⁹F изучено строение комплексов, образующихся при

взаимодействии пентафторида тантала с простыми оксимами (ацетоксимом, бензальдоксимом, этилметилкетоксимом) и пентаацетоксимата тантала с $\text{Et}_3\text{NH.F}$. На основании параметров спектров ЯМР¹⁹F исследованных комплексов сделан вывод, что координированный по η^2 -типу оксимат-ион является более сильным π -донором и более слабым σ -донором по сравнению с ионом фтора.

5. Сделано заключение о том, что относительное расположение в спектре ЯМР¹⁹F сигналов от экваториальных атомов фтора комплекса, а также величина константы спин-спинового взаимодействия между атомом фтора, занимающим транс-позицию по отношению к координированному органическому лиганду, и цис-атомом фтора, лежащим в экваториальной плоскости, могут быть использованы для определения типа связывания (моноганто- или диганто-) органического лиганда с центральным атомом.

6. Установлено существование при низких температурах двух стереоизомеров (энантиомеров) оксофторокомплексов $\text{W}(\text{VI})$ с оксимами, взаимно превращающихся друг в друга при повышении температуры либо путем вращения органического лиганда вокруг оси σ -компоненты связи металл - лиганд, либо путем разрыва и последующего образования связи $\text{W}-\text{N}$. Энергетический барьер вращения лигандов в комплексах растет в ряду: $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^- < [\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CHMe})]^- < [\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CHPh})]^- < [\text{WOF}_4(\text{ONHPh})]^-$.

7. Показано, что при взаимодействии оксотетрафторида вольфрама с ацетоксимом одновременно с процессами замещения ионов F^- оксимат-ионами происходит координация F^- атомом вольфрама с образованием новых фторокомплексов. В результате реакции были обнаружены комплексы: $[\text{WOF}_{4-n}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_n \cdot \text{MeCN}]^-$, где $n \leq 4$, $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$, $[\text{WOF}_5]^-$, $[\text{WOF}_5 \cdot \text{HO}=\text{CMe}_2]^-$, $[\text{W}_2\text{O}_2\text{F}_7(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2]^-$, $[\text{WOF}_4(\text{ON}=\text{CMe}_2)]^-$.

8. Найдены условия образования комплексного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ с кратносвязанным атомом кислорода в неводной среде. На основании

данных ЯМР^{19F} и ИК спектров сделал вывод о том, что строение $TaOF_5^{2-}$ аналогично строению $[WOF_5]^-$. Предположено, что высокая тенденция группы $Ta=O$, в отличие от $W=O$, к протонированию и образованию соединений, содержащих водородную связь, является следствием большей склонности неподеленной пары электронов атома O танталовой группы к взаимодействию с электрофильными реагентами, в том числе H^+ .

9. Показано, что при взаимодействии $[TaOF_5]^{2-}$ с кислородсодержащими лигандами (фенол, метанол, этанол, ацетоксим) кратносвязанный атом кислорода в $[TaOF_5]^{2-}$ замещается на депротонированный лиганд. Рассмотрен механизм такого замещения, включающий образование интермедиата с семикординированным атомом тантала, протонирование кратносвязанного атома кислорода группы $Ta=O$ и отщепление аниона OH^- .

10. Предложена модель связывания n -донорных двухцентровых лигандов в комплексах d^0 -переходных металлов, согласно которой данные соединения следует рассматривать как своеобразные π -комплексы, где центральный атом выступает в качестве акцептора электронов как с π -связывающей, так и с π -разрыхляющей МО n -донорного двухцентрового лиганда.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ю. А. Вуслаев, С. Г. Сахаров, Ю. В. Кокунов, И. И. Моисеев " π -Комплексы вольфрама (VI) с оксимами - двухцентровыми n -донорными лигандами" Доклады АН СССР, т. 240, № 3, 338-341 (1978).
2. Ю. А. Вуслаев, С. Г. Сахаров, Ю. В. Кокунов, И. И. Моисеев "Особенности координации n -донорных двухцентровых лигандов в комплексах вольфрама (VI)". Тезисы XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений (Москва, 1978 г.), с. 67.

3. Ю. В. Кокунов, С. Г. Сахаров, И. И. Моисеев, Ю. А. Буслаев, "Ацетоксим как двухцентровый π -донорный лиганд в комплексах вольфрама (VI)": Координационная химия, т. 5, вып. 2, 207-212 (1979).
4. Ю. А. Буслаев, С. Г. Сахаров, Ю. В. Кокунов, И. И. Моисеев, "Фторидные комплексы вольфрама (VI) с оксимами". Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. (Днепропетровск, 1978), с. 61.
5. С. Г. Сахаров, Ю. В. Кокунов, М. П. Густякова, И. И. Моисеев, Ю. А. Буслаев, "Координация π -донорных двухцентровых лигандов в комплексах тантала". Доклады АН СССР, т. 247, № 5, 1197-1201 (1979).
6. С. Г. Сахаров, Ю. В. Кокунов, М. П. Густякова, И. И. Моисеев, Ю. А. Буслаев, "Синтез комплексообразного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ и особенности танталильной группы". Координационная химия, т. 5, вып. 12, 1811-1815 (1979).

Подписано к печати 6.03.80 г. № Т-00621

Зак. 184 1,6 п.л. Тир. 150 экз.

Печатно-множительная лаборатория ИСИ АН СССР