

УДК 541.49(661.9.321+546.1852.86.5)

# АДДУКТЫ ОКСИТРИИЗОЦИАНАТА ФОСФОРА С ГАЛОГЕНИДАМИ МЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ

В. В. Скопенко, А. И. Брусиловец, А. В. Синкевич

Ранее нами были синтезированы соединения  $MCl_4 \cdot 2L$  ( $L = OP(NCS)_3$ ;  $M = Ti, Zr, Hf, Sn$ ) [1]. Продолжая исследование реакций комплексообразования окситриизоцианата фосфора с галогенидами металлов, мы получили аддукты состава  $MBr_4 \cdot 2L$ . Исходные бромиды металлов синтезировали и очищали по [2]; аддукты кристаллизовали из тетрахлорида углерода в атмосфере очищенного аргона [1].

Все полученные соединения довольно устойчивы в инертной среде, на воздухе быстро разлагаются; хорошо растворимы в полярных органических растворителях. Результаты химического анализа (ДРОН-05,  $SuK_\alpha$ -излучение) подтверждает индивидуальность синтезированных веществ и показывает, что они изоструктурны между собой и аналогичным по составу хлоридным соединениям [1]. Как и в случае хлоридных аддуктов, полосы  $\nu(PO)$  координированных  $OP(NCS)_3$  в ИК-спектрах  $MBr_4 \cdot 2L$  понижены на  $110-130 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с  $\nu(PO)$  некоординированной молекулы  $OP(NCS)_3$ , что указывает на связь окситриизоцианата фосфора с центральным атомом через фосфорильный кислород (табл. 2).

Таблица 1  
Результаты химического анализа соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	М	Р	N	S	М	Р	N	S
$TiBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	5,86	7,60	10,28	23,25	5,90	7,65	10,38	23,75
$ZrBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	10,79	—	9,88	22,44	10,69	—	9,85	22,55
$SnBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	13,20	6,85	9,45	—	13,48	7,03	9,54	—

Таблица 2  
Частоты некоторых валентных колебаний соединений  $MHal_4 \cdot 2L$  ( $\text{см}^{-1}$ )

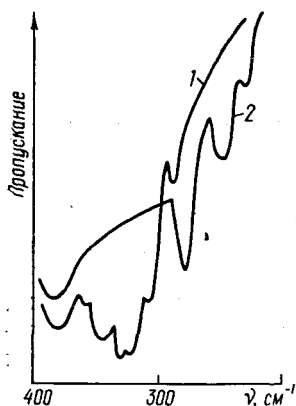
Соединение	ИК-спектр		КР-спектр
	$\nu(PO)$	$\nu(M-Hal)$	$\nu(M-Hal)$
$TiCl_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1210	365; 360; 310; 285	367; 362; 310
$TiBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1165	310; 290; 280; 260	—
$ZrCl_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1180	335; 325; 315; 305	336; 324; 313; 303
$ZrBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1170	255; 245; 235	—
$SnCl_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1170	350; 335; 315; 290	352; 338; 315
$SnBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1190	282; 250; 230	284; 250; 232
$HfCl_4 \cdot 2OP(NCS)_3$	1170	330; 315; 305; 300	—

Чтобы выяснить строение координационных полиэдров, мы изучили длинноволновые колебательные спектры синтезированных аддуктов. ИК-спектры регистрировали на приборе «Perkin—Elmer-325», а спектры КР — на приборе ДФС-24 с возбуждением от гелий-неонового лазера ЛГ-38 ( $\lambda=632,82$  нм).

Отнесение валентных колебаний металл — галоген производили, сравнивая спектры синтезированных нами хлоридных и бромидных аддуктов, так как известно, что соотношение частот валентных колебаний  $\nu_{\text{M—Br}}/\nu_{\text{M—Cl}}$  для одного и того же металла изменяется в пределах 0,7—

0,8 ед. [3, 4]. Это весьма наглядно проявляется при сопоставлении спектров изоструктурных хлоридов и бромидов (рисунок).

Из табл. 2 видно, что полосы  $\nu(\text{M—Hal})$  синтезированных аддуктов находятся в интервалах частот, которые хорошо согласуются с литературными данными для известных октаэдрических комплексов рассматриваемых металлов [5, 6]. Координационный полиэдр молекулы аддукта  $\text{MHal}_4 \cdot 2\text{OP}(\text{NCS})_3$ , где  $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, Sn}$ ;  $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ , может иметь



ИК-спектры поглощения: 1 —  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{OP}(\text{NCS})_3$ ; 2 —  $\text{SnBr}_4 \cdot 2\text{OP}(\text{NCS})_3$ .

либо *транс*- (точечная группа симметрии  $D_{4h}$ ), либо *цис*-конфигурацию ( $C_s$ ) [3, 5]. В первом случае в ИК-спектре обычно наблюдается одна полоса валентного колебания  $\text{M—Hal}$  типа  $E_u$  [3, 6], а в спектре КР — 2 линии ( $A_{1g}$  и  $B_{1g}$ ); во втором случае следует ожидать одинаковое число частот валентных колебаний  $\text{M—Hal}$ , а именно четыре частоты ( $3A'$  и  $A''$ ) [3]. В области характеристичных колебаний  $\text{M—Hal}$  во всех случаях зарегистрировано три или четыре частоты  $\nu(\text{M—Hal})$ , что указывает на *цис*-конфигурацию координационного полиэдра (см. табл. 2). Частоты колебаний металл — галоген в спектрах ИК и КР одного и того же соединения имеют близкие значения, это также подтверждает принадлежность молекулы  $\text{MHal}_4 \cdot 2\text{OP}(\text{NCS})_3$  к точечной группе симметрии  $C_s$ .

1. Взаимодействие окситриизотиоцианата фосфора с галогенидами некоторых металлов / В. В. Скопенко, А. И. Брусиловец, А. В. Синкевич, Н. В. Зубарева. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 6, с. 601—603.
2. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауэра. — М.: Изд-во иностр. лит., 1956. — 896 с.
3. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф и др. — М.: Мир, 1973. — 284 с.
4. Farona M. F., Grasselli Y. G. Low-Frequency infrared studies of some tin(IV) halide adducts. — Inorg. Chem., 1976, 6, N 9, p. 1673—1679.
5. Kawano Y., Gushhikem Y., Hase Y. Raman spectra and normal coordinate analyses of  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$  and  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ . — J. Mol. Struct., 1977, 36, N 2, p. 183—190.
6. Конунова Ц. Б., Сыч А. М., Фрунзе М. Ф. ИК-спектры аддуктов пиридина и его производных к тетрахлориду циркония. — Координац. химия, 1976, 2, № 1, с. 26—28.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила  
15 января 1982 г.