

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49(661.9.321+546.1852.86.5)

АДДУКТЫ ОКСИТРИЗОТИОЦИАНАТА 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 окситризотиоцианата 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 выделенных аддуктов представлены в табл. 1. Рентгенофазовый анализ (ДРОН-05, $CuK\alpha$ -излучение) подтверждает индивидуальность синтезированных веществ и показывает, что они изоструктурны между собой и аналогичны 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 $110-130 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению с $\nu(PO)$ некоординированной молекулы $OP(NCS)_3$, что указывает на связь окситризотиоцианата фосфора с центральным атомом через фосфорильный кислород (табл. 2).

Таблица 1
Результаты химического анализа соединений

Соединение	Найдено, %				Вычислено, %			
	M	P	N	S	M	P	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	—

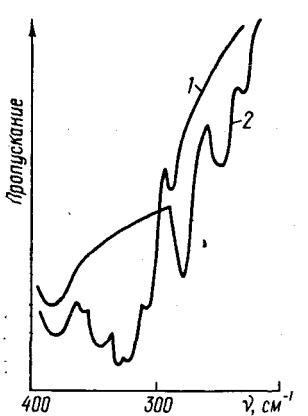
Таблица 2
Частоты некоторых валентных колебаний соединений $MHal_4 \cdot 2L$ (cm^{-1})

Соединение	ИК-спектр		KР-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 v_{M-Br}/v_{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 $v(M-Hal)$ синтезированных аддуктов находятся в интервалах частот, которые хорошо согласуются с литературными данными для известных октаэдрических комплексов рассматриваемых металлов [5, 6]. Координационный полиэдр молекулы аддукта $MHal_4 \cdot 2OP(NCS)_3$, где $M = Ti, Zr, Hf, Sn$; $Hal = Cl, Br$, может иметь



ИК-спектры поглощения: 1 — $SnCl_4 \cdot 2OP(NCS)_3$; 2 — $SnBr_4 \cdot 2OP(NCS)_3$.

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 $M-Hal$ 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 $M-Hal$, а именно четыре частоты ($3A'$ и A'') [3]. В области характеристических колебаний $M-Hal$ во всех случаях зарегистрировано три или четыре частоты $v(M-Hal)$, 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 $MHal_4 \cdot 2OP(NCS)_3$ к точечной группе симметрии C_s .

1. Взаимодействие окситризоцианата 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., Gushikem Y., Hase Y. Raman spectra and normal coordinate analyses of $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$ and $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$.— 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.