

УДК 546.841+546.18

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТОРИЯ (IV), СОДЕРЖАЩИЕ ТРИС(ДИМЕТИЛАМИНО)-ФОСФИНОКСИД

В. В. Скопенко, Л. А. Клунник

В отличие от галогенидных псевдогалогенидных соединения тория изучены мало. В литературе есть данные только о некоторых цианатных, тиоцианатных и селеноцианатных комплексах тория (IV) [1]. Чтобы расширить круг координационных псевдогалогенидных соединений этого элемента, мы синтезировали комплексы состава $[\text{ThX}_4(\text{HMPA})_4]$ и $[\text{ThX}_2(\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2$, где $\text{X}=\text{NCSe}$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{ONC}(\text{CN})_2^-$, $[\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]^-$, $\text{BPh}_4-[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$, а $\text{HMPA}=\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. В качестве исходных веществ использовали KNCS и NaBPh_4 («х. ч.»), а также KNC Se [2], $\text{K}[\text{N}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$, $\text{K}[\text{ONC}(\text{CN})_2]$ [1], $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]$ [3] и $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{HMPA}$ [4]. HMPA очищали по методике [5] с последующей перегонкой в токе азота, остальные неводные растворители — по [6].

Соединения тория синтезировали из метанольных или ацетоновых растворов по схемам: $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{HMPA} + 2\text{HMPA} + 4\text{KX} \rightarrow [\text{ThX}_4(\text{HMPA})_4] + 4\text{KCl} \downarrow$, $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{HMPA} + 2\text{HMPA} + 2\text{KX} + 2\text{NaBPh}_4 \rightarrow [\text{ThX}_2(\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2 + 2\text{KCl} \downarrow + 2\text{NaCl} \downarrow$.

Вначале к раствору, содержащему 0,002 М $\text{ThCl}_4 \cdot 2\text{HMPA}$, добавляли 0,002 М HMPA , затем рассчитанное количество калийной соли соответствующего псевдогалогенида (при использовании второй схемы — еще и NaBPh_4) в том же неводном растворителе. После отделения хлорида калия (или натрия) фильтрат ставили на кристаллизацию в вакуум-эксикатор. При этом образовывались мелкокристаллические осадки, которые отделяли от раствора, промывали небольшим количеством растворителя, эфира и сушили в вакуум-эксикаторе над хлоридом кальция. Выход вещества составлял 50—80 % от теоретического. Селеноцианатные комплексы следует синтезировать только из ацетоновых растворов, поскольку в других неводных средах они быстро разлагаются. Соединения, содержащие $[\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]$ -группы, осаждали из метанола эфиром. Полученные соединения анализировали для определения тория весовым [7] или трилометрическим [8] методами, фосфора по [9] и азота по Дюма (табл. 1).

Выделенные соединения представляют собой бесцветные вещества (за исключением желтых нитрозодицианметанидных), хорошо растворимы в ацетоне, метаноле, ацетонитриле, дихлорметане, хуже — в воде и пропаноле, практически нерастворимы в бензоле (и его гомологах), диэтиловом эфире. Синтезированные вещества, кроме селеноцианатных, довольно устойчивы при хранении. Для всех выделенных комплексов проведен рентгенофазовый анализ (ДРОН-05, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), который подтвердил их индивидуальность, а сравнение дифрактограмм позволило установить изоструктурность полученного селеноцианатного соединения $[\text{Th}(\text{NCSe})_4(\text{HMPA})_4]$ с описанным ранее аналогичным по составу тиоцианатным комплексом [10]. Кроме того, изоструктурными оказались соединения $[\text{ThX}_2(\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2$, где $\text{X}=\text{SCN}^-$ и SeCN^- группы. Вещества $[\text{Th}\{\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}_4(\text{HMPA})_4]$ и $[\text{Th}\{\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\}_4(\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2$ оказались рентгеноаморфными.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали в области 2600—400 cm^{-1} на спектрометре UR-20 (таблетки с KBr). Спектры КР

Результаты анализа синтезированных соединений

Соединение	Т. пл., °С	Th, %	
		Вычислено	Найдено
[Th(NCS) ₄ (HMPA) ₄]	124	19,65	19,95
[Th(NCSe) ₄ (HMPA) ₄]	152	16,96	16,56
[Th{ONC(CN) ₂ } ₄ (HMPA) ₄]	115	17,52	17,87
[Th{C(CN) ₂ C(O)NH ₂ } ₄ (HMPA) ₄]	128	16,80	17,20
[Th{C(CN) ₃ } ₄ (HMPA) ₄]	132	17,72	17,34
[Th{N(CN) ₂ } ₄ (HMPA) ₂]	124	27,15	26,7?
[Th(NCS) ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	148	16,76	16,89
[Th(NCSe) ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	142	17,70	17,12
[Th{ONC(CN) ₂ } ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	135	16,80	16,49
[Th{C(CN) ₂ C(O)NH ₂ } ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	118	15,47	15,47

получены на спектрометре Ромалог-4 фирмы «Спекс». Использовали излучение лазера на ионизированном аргоне ($\lambda = 4880 \text{ \AA}$). Некоторые колебательные частоты и их отнесение приведены в табл. 2. Полоса поглощения валентного колебания связи некоординированного НМРА находится при 1218 см^{-1} [11]. В ИК-спектрах всех полученных нами соединений эта полоса лежит в области $1070\text{—}1080 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2). Такое понижение $\nu(\text{PO})$ свидетельствует о координации НМРА посредством фосфорильного атома кислорода. Об этом свидетельствует также смещение $\nu(\text{PN})$ в высокочастотную область (см. табл. 2), вызванное ростом порядка связи PN [12].

Рассмотрим тио- и селеноцианатные соединения тория. В ИК-спектрах изоструктурных $\text{ThX}_4(\text{HMPA})_4$ ($\text{X} = \text{SCN}^-$ или SeCN^-) легко идентифицированы узкие интенсивные полосы ацидолигандов, лежащие в области $2055\text{—}2070 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, рассматриваемые соединения не содержат мостиковых тио- или селеноцианатных групп

Таблица 2

Некоторые колебательные частоты в ИК (КР)-спектрах выделенных соединений, см^{-1}

Соединение	$\nu(\text{CN})$ ацидогрупп	НМРА		
		$\nu(\text{PO})$	$\nu_{as}(\text{PN})$	$\nu_s(\text{PN})$
[Th(NCS) ₄ (HMPA) ₄]	2055 (2053; 2066)*	1080 (1088)	1000 (999)	765 (750)
[Th(NCSe) ₄ (HMPA) ₄]	2055 (2059; 2070)	1080 (1072)	1000 (996)	765 (760)
[Th(NCS) ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	2055; 2140	1080	1000	760
[Th(NCSe) ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	2060; 2140	1080	1000	760
[Th{ONC(CN) ₂ } ₄ (HMPA) ₄]	2190; 2205; 2230 (2190; 2226)	1080 (1083)	1000 (964)	765 (760)
[Th{ONC(CN) ₂ } ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	2190; 2205; 2240	1080	1000	760
[Th{C(CH) ₃ } ₄ (HMPA) ₄]	2195; 2220; 2225	1075	1000	760
[Th{N(CN) ₂ } ₄ (HMPA) ₂]	2160; 2180; 2220	1080	990	740
[Th{C(CN) ₂ C(O)NH ₂ } ₄ (HMPA) ₄]	2180; 2220	1080	1000	760
[Th{C(CN) ₂ C(O)NH ₂ } ₂ (HMPA) ₄](BPh ₄) ₂	2190; 2220	1080	1000	760

* В скобках приведены данные КР-спектров.

P, %		N, %		Se, %	
Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
7,88	7,54	18,97	19,39	—	—
9,05	9,04	16,37	15,98	23,08	22,53
9,35	9,85	25,36	25,13	—	—
8,03	8,37	28,39	28,15	—	—
9,46	9,08	25,66	25,02	—	—
7,49	8,02	25,28	24,85	—	—
8,93	8,37	14,16	13,85	—	—
8,38	7,85	13,26	12,93	10,68	11,19
8,97	8,39	18,25	18,11	—	—
8,15	8,09	16,80	16,25	—	—

[13]. Сравнение ИК-спектров этих соединений позволило малоинтенсивную полосу около 810 см^{-1} отнести к частоте $\nu(\text{CS})$ координированной тиоцианатной группы. Таким образом, SCN^- -группы в соединении $[\text{Th}(\text{NCS})_4(\text{HMPA})_4]$ связаны с торием через азот. Изоструктурность тио- и селеноцианатных соединений позволяет заключить, что координация SeCN^- -групп в $[\text{Th}(\text{NCSe})_4(\text{HMPA})_4]$ также осуществляется посредством атома азота. Из-за присутствия HMPA однозначное отнесение $\nu(\text{CSe})$ в ИК-спектре селеноцианатного соединения сделать нельзя. В ИК-спектрах соединений состава $[\text{ThX}_2(\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{X}=\text{SCN}^-$ или SeCN^-) кроме интенсивных полос в области $2050\text{--}2060\text{ см}^{-1}$ наблюдаются высокочастотные компоненты $\nu(\text{CN})$ при 2140 см^{-1} (табл. 2). Это может свидетельствовать о присутствии мостиковых тио- и селеноцианатных групп в рассматриваемых соединениях [13].

В нитрозодицианметанидных комплексах тория ацидолиганд связан с центральным атомом через кислород. Это следует из положения $\nu_{s,as}(\text{ONC})$: полоса поглощения $\nu_s(\text{ONC})$ сдвигается в область низких (1150 см^{-1}), а $\nu_{as}(\text{ONC})$ — высоких (1450 см^{-1}) частот по сравнению с таковыми в ИК-спектре $\text{KONC}(\text{CN})_2$. ($\nu_s(\text{ONC})=1275\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{ONC})=1325\text{ см}^{-1}$ [11]). Появление в ИК-спектре $[\text{Th}\{\text{ONC}(\text{CN})_2\}_2 \cdot (\text{HMPA})_4](\text{BPh}_4)_2$ высокочастотной компоненты $\nu(\text{CN})$ при 2240 см^{-1} обусловлено, вероятно, мостиковой функцией ацидолиганда в рассматриваемом соединении.

В ИК-спектре $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ полоса $\nu(\text{CN})$ проявляется при 2175 см^{-1} [1]. Монодентатная координация этого лиганда через атом азота вызывает появление в ИК-спектре еще одной компоненты $\nu(\text{CN})$ при $\sim 2225\text{ см}^{-1}$ [1, 14]. Как видно из табл. 2, в трицианметанидном соединении присутствуют монодентатные $\text{C}(\text{CN})_3^-$ -группы, связанные с центральным атомом через один из атомов CN -групп. Исходя из ИК-спектральных критериев, предложенных для установления способа координации дицианамидных групп [1, 14], можно заключить, что и в соединении $[\text{Th}\{\text{NC}(\text{CN})_2\}_4(\text{HMPA})_2]$ группы $\text{NC}(\text{CN})_2$ проявляют мостиковую функцию (см. табл. 2).

Для некоординированного карбамилдицианметанида, $\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O}) \cdot \text{NH}_2^-$, в ИК-спектре наблюдаются следующие характеристические полосы: $\nu(\text{CN})$ при $2200, 2170\text{ см}^{-1}$; $\nu(\text{CO})$ при $1730, 1660\text{ см}^{-1}$; $\delta(\text{NH}_2)$ при 1585 см^{-1} [15]. В ИК-спектрах выделенных нами комплексов тория, содержащих $\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ -лиганды, наблюдается понижение $\nu(\text{CO})$ до 1620 см^{-1} . По-видимому, координация карбамилдицианметанида осуществляется монодентатно через карбонильный кислород.

Измерение электропроводности выделенных соединений в нитро-

метане при 25° показало, что комплексы, не содержащие VPh_4 -анионов, являются слабыми электролитами ($\lambda_{\mu} \approx 20-25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$). Для соединений с тетрафенилборат-анионом электропроводность повышается до $50-55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, можно констатировать, что в соединениях состава $[\text{ThX}_4(\text{HMPA})_4]$ содержатся монодентатные лиганды, а торий имеет координационное число 8. Вероятно, это же координационное число сохраняется и в соединениях $[\text{ThX}_2(\text{HMPA})_4]$ (VPh_4)₂ и $[\text{Th}\{\text{N}(\text{CN})_2\}_4(\text{HMPA})_2]$, поскольку ацидо-группы в них являются мостиковыми.

1. Голуб А. М., Келлер Х., Скопенко В. В. Химия псевдогалогенидов.— Киев: Вища школа, 1981.— 359 с.
2. Неорганические синтезы / Под ред. Д. И. Рябчикова.— М.: Изд-во иностр. лит., 1951.— Т. 2. 251 с.
3. Зуб Ю. Л., Скопенко В. В., Лампека Р. Д. Проблемы химии псевдогалогенидов.— Вестн. Киев. ун-та. Химия, 1979, вып. 20, с. 3—10.
4. Complexes of uranium and thorium tetrahalides with oxygen-donor ligands / K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones, I. G. H. du Preez.— J. Chem. Soc., 1966, N 6, p. 737—741.
5. Очистка гексаметилфосфортриамида для физико-химических и электрохимических измерений / М. Г. Фомичева, Ю. М. Кесслер, С. Е. Забусова, Н. М. Алпатов.— Электрохимия, 1975, 11, № 1, с. 166.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.— 541 с.
7. Палей П. Н. Аналитическая химия урана и тория.— М.: Изд-во иностр. лит., 1956.— 365 с.
8. Пришбил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М.: Изд-во иностр. лит., 1960.— 580 с.
9. Практическое руководство по неорганическому анализу / В. Ф. Гиллебрант, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Горман.— М.: Госхимиздат, 1966.— 1016 с.
10. Al-Karrar Z. M. S., Bagnall K. W., Brown D. Phosphine oxide complexes of the actinide (IV) thiocyanates.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, N 5, p. 1501—1507.
11. Скопенко В. В., Зуб Ю. Л. Координация нитрозодицианметанида в гексаметилтриамидофосфатных комплексах лантаноидов.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 12, с. 1235.
12. De Bolster M. W. G., Groeneveld W. L. Phosphoryl coordination chemistry: A study of isolated complex of neutral ligands.— In: Topics in phosphorus chemistry. J. Wiley and Sons, 1976, N 8, p. 273—450.
13. Харитонов Ю. Я., Скопенко В. В. Инфракрасные спектры поглощения неорганических селеноцианатов.— Журн. неорган. химии, 1965, 10, № 8, с. 1803—1815.
14. Келлер Х. Химия нелинейных псевдогалогенидов.— Координац. химия, 1977, 3, № 2, с. 139—150.
15. Колебательные спектры комплексов металлов с днамидом малоновой кислоты / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Э. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов.— Журн. неорган. химии, 1978, 23, № 4, с. 1006—1013.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
12 апреля 1982 г.

УДК 546.562—547.298

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) С N,N'-ДИФЕНИЛАМИДИНАМИ САЛИЦИЛОВОЙ И 2,3-ОКСИНАФТОЙНОЙ КИСЛОТ

В. И. Сокол, М. В. Артеменко, П. А. Супруненко

Ранее нами синтезированы новые комплексные соединения меди (II) с N,N'-дифениламидином салициловой кислоты (ДФАС) и N,N'-дифениламидином 2,3-оксинафтойной кислоты (ДФАН) и изучены их ИК- и УФ-спектры [1, 2]. Продолжением явилось исследование магнитных характеристик и определение молекулярной массы веществ.

Магнитная восприимчивость поликристаллических образцов комплексных соединений измерена методом Фарадея на магнитных весах [3] в тонкостенных пирексовых ампулах. Весы эталонировали по алюминию с чистотой 99,99%. Температурный интервал измерений удельной магнитной восприимчивости $\chi_{\text{уд}}$ отвечал термической устойчивости соединений. Исследование зависимости магнитной восприимчивости комплексов от напряженности поля при комнатной температуре пока-