

УДК 535.343

Л. В. Кобец, Н. И. Воробьев,  
В. В. Печковский, А. И. Комяк

## ИК СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНТАММИАКАТА ВАНАДИЛА

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают соединения ванадия. Это вызвано тем, что ванадий и его соединения находят широкое применение. Особый интерес вызывают соединения, содержащие ванадильную группировку  $VO^{2+}$ , которая претерпевает незначительные изменения в процессе химических реакций. В работе [1] сделана попытка обобщить многочисленные исследования по получению и изучению свойств комплексов оксованадия. Однако сведений относительно аминоккомплексов оксованадия в литературе не обнаружено.

Нами был получен ряд новых соединений ванадия [2], содержащих в качестве лигандов молекулы аммиака и амидогруппы. В настоящей работе приведены результаты исследования ИК спектров продукта, полученного из  $VOCl_3$  и аммиака при комнатной температуре. Согласно данным элементарного и рентгенофазового анализов, синтезированный продукт представляет собой смесь  $VOCl_2 \cdot 5NH_3$  и хлористого аммония. Последний удаляли многократной промывкой исходной смеси жидким аммиаком. В результате был получен практически чистый пентаммиакат ванадила.

Для  $VOCl_2 \cdot 5NH_3$  найдено V 22,6%; Cl 31,4; N 31,2; вычислено V 22,8%; Cl 31,9; N 31,4. Запись ИК спектров синтезированного продукта в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  проводили на спектрометре UR-20, а в области  $200-400\text{ см}^{-1}$  — на однолучевом приборе ИКС-21 с призмой из CsI.

Для приготовления образцов использовали различные методики: пресование в КВг, суспендирование с вазелиновым маслом и фторированным керосином. Во всех случаях ИК спектры образцов были идентичны. При снятии спектров в области  $200-400\text{ см}^{-1}$  (призма из CsI) образцы готовили только путем суспендирования с вазелиновым маслом. Учитывая большую неустойчивость исследуемых веществ во влажном воздухе, все подготовительные операции проводили в сухой инертной атмосфере бокса.

Исследованы ИК спектры исходного пентаммиаката ванадила, содержащего примесь  $NH_4Cl$ , того же соединения, отмытого жидким аммиаком, и его дейтероаналога. В ИК спектре  $VOCl_2 \cdot 5NH_3$ , содержащем хлористый аммоний, наблюдаются полосы с максимумами при 745, 985, 1220, 1265, 1405, 1605, 1750, 2815, 3050, 3150 и  $3300\text{ см}^{-1}$  (таблица).

Многочисленные исследования аминных комплексов [3—5] показывают, что полосы координированного аммиака имеют четыре основные области поглощения при  $3100-3300$ ,  $1560-1650$ ,  $1150-1350$  и  $600-900\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным, деформационным и маятниковым колебаниям атомов в молекуле  $NH_3$ . Столь широкие области проявления частот колебаний атомов в молекуле координированного аммиака объясняются зависимостью положения полос ИК поглощения от природы

Значения частот инфракрасного поглощения  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (I),  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  (II) и  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{ND}_3 + \text{ND}_4\text{Cl}$  (III) в  $\text{см}^{-1}$

I	II	III	Отнесение
3300 } 3150 } 3050 }	3200	2450 } 2365 } 2300 }	$\nu(\text{N—H})$
1750 1605	1605	1300 1185 } 1125 }	$\delta(\text{NH}_4^+)$ $\delta_d(\text{NH}_3)$
1405	1405	1075	$\delta(\text{NH}_4^+)$
1265 } 1220 }	1265 } 1220 }	925 } 905 }	$\delta_s(\text{NH}_3)$
985 745	985 745	978 570	$\nu(\text{V=O})$ $\delta_p(\text{NH}_3)$
360 320 280	360 320 280	320 300 280	$\nu(\text{V—N})$ $\nu(\text{V—N})$ $\delta(\text{V—O})$

центрального атома комплексообразователя [3, 6]. Если проанализировать спектр ИК поглощения исходного продукта, то в нем можно выделить ряд полос, принадлежащих координированным молекулам аммиака.

В области валентных колебаний  $\nu(\text{N—H})$  обнаружены полосы при 3050, 3150 и 3300  $\text{см}^{-1}$ , а в области деформационных колебаний  $\text{NH}_3$  присутствуют три вида хорошо разрешенных полос:  $\delta_d(\text{NH}_3)$  — 1605  $\text{см}^{-1}$ ,  $\delta_s(\text{NH}_3)$  — 1220  $\text{см}^{-1}$ , 1265  $\text{см}^{-1}$ ,  $\delta_p(\text{NH}_3)$  — 745  $\text{см}^{-1}$ . Обозначение частот произведено в соответствии с работой [7], в которой приведен расчет нормальных колебаний комплекса  $\text{M—NH}_3$  точечной группы симметрии  $\text{C}_{3v}$ . Частота симметричных деформационных колебаний расщепляется на две компоненты — 1220 и 1265  $\text{см}^{-1}$ .

В спектре  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ , который, по данным рентгенофазового анализа, не содержит примеси хлористого аммония, в области валентных колебаний  $\nu(\text{N—H})$  наблюдается одна широкая интенсивная полоса с максимумом при 3200  $\text{см}^{-1}$ . При удалении из синтезированного продукта  $\text{NH}_4\text{Cl}$  полосы при 3050, 3150, 2815, 1750 исчезают, а полоса при 1405  $\text{см}^{-1}$  становится малоинтенсивной. Этот факт говорит о принадлежности указанных полос к группе аммония  $\text{NH}_4^{++}$  [8].

В продукте, отмытом от  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , полоса при 3200  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебанию  $\nu(\text{N—H})$ , в молекуле координированного аммиака довольно широка и несколько смещена в низкочастотную область по сравнению с положением этой полосы в молекуле свободного  $\text{NH}_3$ .

Для подтверждения отнесения полос рассматриваемых соединений были получены  $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{ND}_3$  и  $\text{ND}_4\text{Cl}$  и сняты их спектры. Чтобы дейтерирование прошло полнее, реакционный сосуд перед опытом тщательно продували  $\text{ND}_3$ . Наблюдаемые значения полос при изотопном замещении приведены в таблице. Коэффициент изотопного сдвига при дейтерировании составлял примерно 1,35.

Узкая интенсивная полоса при 985  $\text{см}^{-1}$  при изотопном замещении почти не смещалась ( $\sim 7 \text{ см}^{-1}$ ). Принадлежность этой полосы валентным колебаниям ванадильной группировки не вызывает сомнений. В свою очередь это подтверждается литературными данными [9] относительно области проявления валентных колебаний связи  $\text{V=O}$ .

Как показано в [10], колебание  $\text{V=O}$  весьма чувствительно к природе координирующихся групп и может проявляться в области 900—1100  $\text{см}^{-1}$ . Для внутрикислотных соединений ванадила в зависимости

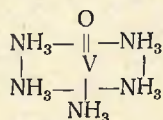
от природы лиганда полоса обнаруживается в более узком интервале частот 950—1000  $\text{см}^{-1}$ . Наличие сравнительно высоких частот колебаний связи  $\text{V}=\text{O}$ , вероятнее всего, указывает, что кислород в данном соединении связан только с атомами ванадия.

При координации атомов хлора к атому ванадия в области 400—700  $\text{см}^{-1}$  должны наблюдаться полосы, принадлежащие колебаниям связей ванадий — галоген [11]. Отсутствие полос в этой области говорит о том, что молекулы аммиака координируются вокруг иона  $\text{VO}^{2+}$ , вытесняя из внутренней сферы атомы хлора. Таким образом, пентаммиакат ванадила следует изображать формулой  $[\text{VO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

Наиболее ценную информацию о прочности связей с лигандами, а также о структуре комплексных соединений может дать изучение частот валентных колебаний металл—лиганд. Для комплексов тяжелых металлов эти колебания проявляются в области 200—600  $\text{см}^{-1}$ , а деформационные несколько ниже [12, 13].

В длинноволновом ИК спектре исследуемого комплекса  $[\text{VO}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  обнаружены три полосы — при 360, 320 и 280  $\text{см}^{-1}$ . Наблюдаемое смещение полос при дейтерировании приведено в таблице. Коэффициент изотопного сдвига первых двух полос не превышает 1,1, что характерно для колебаний связи металл—азот в аминоккомплексах [14]. Так как первые две полосы при дейтерировании испытывают значительный сдвиг, их следует отнести к валентным колебаниям связи ванадий—азот. Полосу при 280  $\text{см}^{-1}$ , которая не подвергается изотопному сдвигу, необходимо приписать деформационному колебанию связи  $\text{V}=\text{O}$ . Следует отметить, что в этой области проявляются не только деформационные колебания ванадила, но и аналогичные колебания других оксокатионов тяжелых атомов [13].

На основании полученных данных можно привести предполагаемую структуру иона  $[\text{VO}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



Геометрию данного комплекса можно, по-видимому, сравнить с геометрией аквакомплекса ванадила  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , для которого имеются рентгеноструктурные данные [15].

Очевидно, что строение пентаммиаката оксованадия аналогично  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , так как донорная способность молекул аммиака и воды примерно одинакова, а частота колебания связи  $\text{V}=\text{O}$  для аквакомплекса [16] обнаружена при 990  $\text{см}^{-1}$ . Поскольку частота колебаний ванадий—кислород в обоих соединениях примерно одинакова, это говорит о близости значений длин связей  $\text{V}=\text{O}$ .

Таким образом, анализ инфракрасных спектров поглощения продуктов взаимодействия  $\text{VOCl}_3$  с аммиаком при комнатной температуре дает основание полагать, что в результате реакции образуется аминный комплекс ванадила, состав которого следует изображать формулой  $[\text{VO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .

### Литература

1. J. Selbin. Chem. Rev., 65, 2, 153, 1965
2. Н. И. Воробьев, Л. В. Кобец, С. С. Гусев, Ю. А. Райков. ЖНХ, 15, 2168, 1970.
3. G. M. Borrow, R. H. Krueger, F. Basolo. J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 5—6, 340, 1956.

4. S. Mizushima, I. Nakagawa, M. J. Schmelz, C. Curran, J. V. Quagliano. *Spectrochim. Acta*, **13**, 31, 1958.
5. Ю. Я. Харитонов, В. П. Орловский, И. В. Татанаяев. *ЖНХ*, **8**, 1093, 1963.
6. E. P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. J. Lane, J. V. Quagliano. *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 525, 1958.
7. S. Mizushima, I. Nakagawa, J. V. Quagliano. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1367, 1955.
8. Я. И. Ивашенцев, В. А. Конакова, И. Н. Кавицкая, В. И. Гайворонский. *ЖНХ*, **14**, 64, 1964.
9. J. Selbin, L. H. Holmes, S. P. McGlynn. *Chem. and Ind.*, **3**, 746, 1961.
10. J. Selbin, L. H. Holmes, Jr, S. P. McGlynn. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 11, 1359, 1963.
11. F. A. Miller, L. R. Cousins. *J. Chem. Phys.*, **26**, 329, 1957.
12. W. A. Yeganos. *Inorg. Chem.*, **7**, 6, 1259, 1968.
13. В. М. Вдовенко, И. Н. Ладыгин, Д. Н. Суглобов. *ЖНХ*, **13**, 297, 1968.
14. А. И. Григорьев, Е. Г. Погодилова. *ЖСХ*, **10**, 48, 1969.
15. C. J. Ballhausen, H. B. Gray. *Inorg. Chem.*, **1**, 1, 111, 1962.
16. J. C. Evans. *Inorg. Chem.*, **2**, 372, 1963.

*Поступило в редакцию 6 июля 1970 г.*