

ІЧ СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЦІАНОКОМПЛЕКСІВ K₄ [WO₂(CN)₄]6H₂O, K₄ [WO(CN)₄], K₄ [W (CN)₄]

Вивчено ІЧ спектри ціанокомплексів K₄ [WO₂(CN)₄]6H₂O, K₄ [WO(CN)₄], K₄ [W (CN)₄]. Виявлено, що в ІЧ спектрах цих ціанокомплексів із зменшенням рівня окислення вольфраму, тобто із збільшенням заселеності його *d* – підрівня електронами (5*d*², 5*d*⁴, 5*d*⁶) поступово зменшується частота $\nu(\text{CN})$ (2073, 2066, 2060, 2053, 2010, 1980, 1950, 1925, см⁻¹), що зумовлене зменшенням у цьому ряді ефективності σ і π донорно-акцепторної взаємодії ($W \xleftarrow{\pi} \text{CN}$) і збільшенням частки у зв'язку W-CN π - дативної компоненти ($W \xrightarrow{\pi} \text{CN}$). Останнім пояснюється відносна стійкість комплексів вольфраму (II) і (O).

Умовні позначення:

- ІЧ** – інфрачервоні спектри поглинання;
 ν – частоти валентних коливань зв'язків, см⁻¹;
 δ – частоти деформаційних коливань зв'язків, см⁻¹;
c (2053c, 2073c і т.д.) – інтенсивна смуга ІЧ спектрів;
сп – смуга середньої інтенсивності ІЧ спектрів;
сл – смуга слабкої інтенсивності ІЧ спектрів;
пл – плечова смуга ІЧ спектрів;
ш – широка смуга ІЧ спектрів;
м – метал.

У [1] подаються дані про ІЧ спектри діоксотетраціановольфрамату (IV) калію, а для комплексів K₄ [WO(CN)₄] і K₄ [W (CN)₄] ці дані відсутні. У той же час метод ІЧ спектроскопії широко використовується при вивченні ціанокомплексів. З метою ідентифікації та вивчення будови поданих сполук, були вивчені їхні ІЧ спектри поглинання.

Сполуки K₄[WO₂(CN)₄]6H₂O, K₄ [WO(CN)₄], K₄ [W(CN)₄] синтезували згідно з [2]. ІЧ спектри поглинання сполук одержані на спектрофотометрі "SPEKORD-75-IR". Використовувалася методика розтирання зразків у вазеліновому маслі в середовищі інертного газу. Належність смуг поглинання ІЧ спектрів ціанокомплексів вольфраму (IV, II, O) подано в таблиці 1.

Інтенсивні смуги поглинання в інтервалі 1925÷2073 см⁻¹, що спостерігаються в ІЧ спектрах даних ціанокомплексів, згідно з [3] відповідають валентним коливанням зв'язків C \equiv N. Занижені значення частот $\nu(\text{CN})$ для цих сполук порівняно з частотою валентного коливання C \equiv N вільного ціанід-іону (K[CN], 2080 см⁻¹) [3] вказують на ціанідний тип координації кінцевих ціаногруп у комплексах, тобто, через атом карбону. Занижені значення частот $\nu(\text{CN})$ у спектрах K₄[WO₂(CN)₄]6H₂O (2053 c, 2073c, см⁻¹), K₄[WO(CN)₄] (1950 c, 2010c, см⁻¹), K₄ [W (CN)₄] (1950 c, 2010c, см⁻¹) також зумовлені послабленням зв'язку C \equiv N внаслідок координації ціаногруп. У низькочастотному інтервалі спектрів виявлено декілька смуг поглинання. Для K₄[WO₂(CN)₄]6H₂O (500 c, 550 пл, 470 сл, см⁻¹), K₄ [WO(CN)₄] (550 сп, 460 сл, см⁻¹), K₄[W(CN)₄] (525 c, 470 сл, см⁻¹). У цьому інтервалі ІЧ спектри K₄ [WO(CN)₄] і K₄[W(CN)₄] дуже подібні, що пояснюється частковим окисненням продуктів під час розтирання проби у вазеліновому маслі. Смуги поглинання при 570÷460 см⁻¹ в одержаних комплексах віднесені нами до валентних та деформаційних коливань $\nu(\text{WC})$ і $\delta(\text{WCN})$. Причому згідно з [4] смуги при 570÷500 см⁻¹ – це $\delta(\text{WCN})$, а смуги при 470÷460 см⁻¹ – $\nu(\text{WC})$.

Із таблиці випливає, що в ряді K₄[WO₂(CN)₄]6H₂O → K₄[WO(CN)₄] → K₄[W(CN)₄] зменшуються значення частот $\nu(\text{CN})$. Особливо це стосується двох останніх сполук. Така послідовність зміни значень $\nu(\text{MC})$ і $\nu(\text{CN})$ залежно від числа учасників

зв'язування M-CN електронів відома з літератури [5,6] і зумовлена тим, що із зменшенням рівня окислення центрального атому комплексоутворювача (а значить, підвищення його електронегативності) за рахунок π -дативної взаємодії зміцнюється зв'язок M – C і послаблюється спряжений з ним зв'язок C \equiv N.

В ряді $K_4[WO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O \rightarrow K_4[WO(CN)_4] \rightarrow K_4[W(CN)_4]$, крім збільшення заселеності d – рівня ($5d^2$, $5d^4$, $5d^6$), зменшується число кординованих лігандів від 6 до 4. Обидва відзначені фактори сприяють збільшенню частки у зв'язку π -дативної компоненти $W \rightarrow CN$.

Таблиця 1

Коливальні частоти ІЧ спектрів ціанокмплесів вольфраму (IV,II,O)

| № пп | Сполуки | Частоти, cm^{-1} | | | | | | |
|------|-------------------------------|--|-----------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|--------|
| | | $\nu(CN)$ | $\nu(WC)$ | $\delta(WCN)$ | $\nu(OH)$ | $\delta(OH)$ | $\nu(WO)$ | Інші |
| 1. | $K_4[WO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ | 2053 с 2073 с | 460 с | 500 с 550 с | 3000 3600 ш | 1600 с 1640 с | 720 с 840 пл | - |
| 2. | $K_4[WO_2(CN)_4]$ | 2066 с 2060 с | 470 с | 495 с | - | - | 720 с | - |
| 3. | $K_4[WO(CN)_4]$ | 2060 пл 2050 ср 2000 пл 2010 пл 1980 с 1950 с | 460 сл | 520 ср | - | - | 820 с | - |
| 4. | $K_4[W(CN)_4]$ | 2075 сл 2010 пл 1925 пл | 460 с | 525 с 570 сл | - | - | - | 830 сл |

У комплексах $K_4[WO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ і $K_4[WO(CN)_4]$ присутній кисень, а тому спектри цих сполук різко не відрізняються. Особливо близькі спектри безводного діоксотетра- ціановольфраму (IV) калію і оксотетраціановольфраму (II) калію. Пояснюється це тим, що σ і π -донорно-акцепторна взаємодія $W \leftarrow \frac{\sigma}{\pi} - CN$ при переході від комплексу $K_4[WO_2(CN)_4]$ до $K_4[WO(CN)_4]$ послаблюється мало, оскільки заселеність центрального атому комплексоутворювача збільшується на два електрони порівняно з вихідним комплексом вольфраму (IV), але кількість атомів кисену зменшується від двох до одного, що загалом не дуже змінює електронну густину на вольфрамі, як при переході від $K_4[WO(CN)_4]$ до $K_4[W(CN)_4]$, а отже, до незначного ослаблення зв'язку C \equiv N. Одночасно числові значення частот $\nu(CN)$ при переході від $K_4[WO(CN)_4]$ до $K_4[W(CN)_4]$ знижуються більш різко, що, очевидно, зумовлено збільшенням вкладу π -дативної компоненти, $W \rightarrow \pi - CN$, пов'язаного із збільшенням заселеності d-підрівня вольфраму (0) у комплексі $K_4[W(CN)_4]$ порівняно з вольфрамом (II) комплексу $K_4[WO(CN)_4]$. Наявність в комплексі $K_4[W(CN)_4]$ слабкої смуги при 2075 cm^{-1} , а також невелику різницю спектрів $K_4[W(CN)_4]$ і $K_4[WO(CN)_4]$ у низькочастотному інтервалі, можна пояснити дуже швидкою окиснюваністю $K_4[W(CN)_4]$ при розтиранні проби у вазеліновому маслі.

Для $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$ інтенсивна смуга при 720 см^{-1} , згідно з науковими даними [1], віднесена нами до валентних коливань зв'язку W–O. В ІЧ спектрі $K_4[WO(CN)_4]$ смуга $\nu(WO)$ знайдена при 820 см^{-1} . Зміщення смуги $\nu(WO)$ при переході від $K_4[WO_2(CN)_4]$ до $K_4[WO(CN)_4]$ від 720 до 820 см^{-1} можна пояснити тим, що координування електронегативних ціаногруп і двох атомів кисню в $K_4[WO_2(CN)_4]$ зумовлює певне підвищення електронної густини на центральному іоні, у зв'язку з чим знижується його акцепторна здатність і зменшується вклад O ($p\pi$) \rightarrow W ($d\pi$).

У спектрі $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$, на відміну від інших комплексів, є смуги в інтервалах $3000 \div 3600$ ш і 1600 с, 1640 с, см^{-1} , що дозволяє віднести їх до валентних $\nu(OH)$ і деформаційних коливань $\delta(OH)$ кристалогідратної води [3].

Для $K_4[W(CN)_4]$, де група WO не повинна виявлятися, знайдена слабка смуга поглинання майже 830 см^{-1} , що можна пояснити частковим окисленням продукту під час розтирання проби у вазеліновому маслі. Це припущення підтверджується тим, що вказана смуга поглинання практично щезає, якщо пробу розтирати в інертній атмосфері.

Одержані нами рентгеноструктурні параметри для $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$ ($a=12.67$; $b=7.36$; $c=9.30\text{ \AA}$; $z=2$; ф.гр. Pmna) збігаються із ціанокомплексом $NaK_3[MoO_2(CN)_4]6H_2O$ [7], що пов'язано з їх ізоструктурністю. Для $NaK_3[MoO_2(CN)_4]6H_2O$ виконаний повний рентгеноструктурний аналіз, згідно з яким $NaK_3[MoO_2(CN)_4]6H_2O$ має октаедричну будову. Атоми кисню у цій сполуці перебувають у транс-положенні, зв'язки Mo – O довші ніж звичайно, а зв'язки Mo – CN різної довжини. Можна припустити, що і у $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$ різні довжини зв'язків W – CN, які головним чином і зумовлюють сильне розщеплення смуг $\nu(CN)$ як у $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$, так і у комплексах $K_4[WO(CN)_4]$ і $K_4[W(CN)_4]$.

IR spectrums of coordinate cyanids $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O$, $K_4[WO(CN)_4]$, $K_4[W(CN)_4]$ absorption was investigated and studied. It was found that in the line $K_4[WO_2(CN)_4]6H_2O \rightarrow K_4[WO(CN)_4] \rightarrow K_4[W(CN)_4]$ the value of frequency $\nu(CN)$ ($2073, 2066, 2060, 2053, 2010, 1980, 1950, 1925\text{ см}^{-1}$) which is probably caused by the decreasing in this line the effectiveness of σ -donor-acceptor interrelation ($W \leftarrow CN$) and the increase of its π -dative component part in the relation $W - CN$ ($W \rightarrow CN$).

Література

1. Lippard S.I., Russ B.I. Reactions of eight – coordinate metal cyanide complexes. I. Molybdenum (IV) and tungsten (IV) oxocyanide complexes // Inorg. Chem. – 1967. – №11. – P. 1943 –1947.
2. Довгей В.В., Ковбашин В.І., Черняк Б.І. Синтез и исследование оксотетрациановольфрамата (IV) калия и тетрациановольфрамата (0) калия // Координационная химия. – 1984. – №2. – С. 183 – 186.
3. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото; Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1966.
4. Химия псевдогалогенидов / М.А.Голуб, Х.Келер, В.В.Скопенко и др. / Под ред. М.А.Голуба, Х.Келера, В.В. Скопенко. К.: Выща шк., 1981.
5. Daws D.A., Naim A., Wilmar W.K. Infra-red spectroscopic detection of bridging cyanide groups// J. Inorg. Nucl. Chem. – 1961. - №1. – p. 33-39.
6. Харитонов Ю.Я., Евстафьева О.Н. Общий теоретический анализ колебаний координированных цианогрупп // Ж. неорганической химии. – 1969. - № 3. – С. 770 – 776.
7. Day V.W., Hoard J.L. The structure of the transdioxotetracyanomolybdate (IV) ion in the crystalline salt $NaK_3[MoO_2(CN)_4]6H_2O$ // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. - №3. - p. 3374 – 3379.

Одержано 19.01.2000 р.