

Ю. А. БУСЛАЕВ

Избранные
труды

НАУКА

Ю. А. БУСЛАЕВ

Избранные труды

Том первый

Сtereoхимия и реакции
координационных соединений
высших фторидов
переходных элементов
III – VI групп



МОСКВА НАУКА 2014

УДК 546
ББК 24.12
Б92

Рецензенты:

академик РАН *В.М. Новоторцев*,
академик РАН *В.Я. Шевченко*

Составитель

доктор химических наук *Е.Г. Ильин*

Буслаев Ю.А.

Избранные труды : в 3 т. / Ин-т общ. и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН. – М. : Наука, 2014. – ISBN 978-5-02-038101-8.

Т. 1. Стереохимия и реакции координационных соединений высших фторидов переходных элементов III–VI групп / [сост. Е.Г. Ильин]. – 2014. – 403 с. – ISBN 978-5-02-038102-5 (в пер.).

В сборнике трудов академика Ю.А. Буслаева публикуются важнейшие работы в области неорганической и координационной химии. Том 1 содержит оригинальный экспериментальный материал по синтезу и исследованию новых классов координационных соединений фторидов переходных металлов III–VI групп: Sc, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo и W – в водных растворах и неводных средах. Значительное место занимают работы по изучению равновесий реакций перераспределения и обмена лигандов и реакций изомеризации, а также статьи, посвященные стерической направленности реакций замещения в комплексах с кратносвязанными лигандами. Описаны способы координации би- и полидентатных лигандов в комплексах d^0 -переходных металлов. Подробно представлены исследования стереохимии ступенчатого гидролиза, тиолиза и аминолиза высших фторидов V и VI групп.

Для химиков-неоргаников, преподавателей и студентов химических специальностей.

По сети «Академкнига»

ISBN 978-5-02-038101-8
ISBN 978-5-02-038102-5 (т. 1)

© Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2014

© Ильин Е.Г., составление, 2014

© Редакционно-издательское оформление. Издательство «Наука», 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Академик Ю.А. Буслаев – ученый и организатор.....	11
III–IV группы переходных элементов Sc, Ti, Zr, Hf	
ЯМР ^{45}Sc водных растворов солей скандия (III) (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросяни, В.П. Тарасов, В.И. Чагин)	29
Hydrolysis of Titanium Tetrafluoride (Yu.A. Buslaev, D.S. Dyer, R.O. Ragsdale).....	32
Комплексы тетрафторида титана с фосфорилсодержащими лигандами (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, В.Г. Ягодин, Ю.А. Буслаев).....	39
Изомерия фторхлоридных анионов титана $[\text{TiCl}_{6-n}\text{F}_n]^{2-}$ в неводных растворителях (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, Ю.А. Буслаев).....	42
Изомерия смешанных катионных $[\text{TiF}_n\text{Cl}_{3-n}(\text{DMCO})_3]^+$ и молекулярных $\text{TiF}_n\text{Cl}_{4-n}(\text{DMCO})_2$ комплексов титана. Катион $[\text{TiF}_2(\text{DMCO}_4)]^{2+}$ (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, Ю.А. Буслаев).....	47
Цис-положение концевых атомов фтора в комплексах тетрафторида титана (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, М.Е. Игнатов, Ю.А. Буслаев).....	53
Изомерия однозарядных анионов титана (IV) $[\text{TiF}_n\text{Cl}_{5-n}\text{DMCO}]^-$ (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, Ю.А. Буслаев).....	63
Основность лиганда и изомерия молекулярных, катионных и анионных комплексов фторхлоридов титана (IV) с фосфорилсодержащими молекулами (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, Ю.А. Буслаев).....	67
Димерные фторохлоридные анионы $(\mu\text{-F}_3)$ $[\text{Ti}_2\text{F}_{6-n}\text{Cl}_n]^-$ – новые представители смешанных галогенидных соединений титана. Состав, строение, изомерия (Е.Г. Ильин, Г.Б. Никифоров, Ю.А. Буслаев).....	78
Исследование водных растворов аммонийных фторокомплексов циркония и гафния методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{19}F (Ю.А. Буслаев, В.П. Тарасов, С.П. Петросяни).....	83
Imidodiphosphorsäure-tetraphenylester als Ligand in Fluorokomplexen. 1. Fluorokomplexe des Titans (Riesel L., Pauli J., Buslaev Yu.A., Il'in E.G., Ignatov M.E.)	88
Диспропорционирование тетрафторида циркония в диметилсульфоксидных растворах (Е.Г. Ильин, В.В. Ковалев, Ю.А. Буслаев).....	93
Диспропорционирование тетрафторида гафния в диметилсульфоксидных растворах (Е.Г. Ильин, В.В. Ковалев, Ю.А. Буслаев).....	97

V группа переходных элементов

V, Nb, Ta

О транс-влиянии илового кислорода в оксофторониобатах (Ю.А. Буслаев, Е.Г. Ильин, В.Д. Копанев)	103
Исследование методом ЯМР ^{51}V оксофторхлоридных комплексов ванадила (Ю.А. Буслаев, В.Д. Копанев, А.А. Коновалова, С.В. Байнова, В.П. Тарасов).....	105
Исследование оксо- и пероксофторокомплексов ниобия в растворе методом ЯМР ^{19}F и ^{93}Nb (Ю.А. Буслаев, Е.Г. Ильин, В.Д. Копанев, В.П. Тарасов).....	109
Влияние основности среды на равновесия между оксофторидными комплексами ниобия в водных растворах HF (Е.Г. Ильин, А.Н. Зозулин, Ю.А. Буслаев)	113
^{19}F NMR study of mixed fluorohalide anions of niobium(V) and tantalum(V) in solution (Yu.A. Buslaev, E.G. Ilyin)	116
Об особенностях реакций перераспределения лигандов в галогенидных системах с участием тантала (V) (Ю.А. Буслаев, Е.Г. Ильин, М.Н. Щербакова)	125
О механизме экстракции ниобия и тантала из фторидных растворов кислородсодержащими экстрагентами (А.И. Николаев, Е.Г. Ильин, Б.Я. Спиваков, М.Н. Щербакова, А.Г. Бабкин, Ю.А. Буслаев, Ю.А. Золотов).....	128
Состав и строение октаэдрических диэтиламинофторидных комплексов тантала (Е.Г. Ильин, М.М. Ершова, В.А. Ермаков, М.А. Глушкова, Ю.А. Буслаев)...	133
Влияние гидролитических реакций на состав и строение фторидных комплексов тантала (Ю.А. Буслаев, Е.Г. Ильин).....	138
Комплексообразование и перераспределение лигандов между пентафторидом тантала и оксохлоридами фосфора (Е.Г. Ильин, М.Н. Щербакова, Ю.А. Буслаев).....	144
Химические сдвиги ЯМР ^{19}F фторокомплексов и донорные свойства лигандов (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, А.А. Швец, Ю.А. Буслаев).....	150
Комплексообразование пентафторидов ниобия и тантала с фосфорилсодержащими лигандами (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Ю.А. Буслаев).....	154
Аддукты пентафторида тантала с тио- и селенофосфорильными соединениями и их превращения (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, А.А. Швец, Ю.А. Буслаев).....	160
Тион-тиольная изомеризация и окисление О-эфиров тиофосфорных и тиофосфиновых кислот при комплексообразовании с пентафторидом тантала (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Л.С. Буторина, Т.А. Мاستрюкова, Ю.А. Буслаев)	164
Стереохимическое поведение анионов дигалоидфосфорных кислот в октаэдрических комплексах тантала (Е.Г. Ильин, М.Н. Щербакова, Ю.А. Буслаев, М. Майзель, Г.-У. Вольф)	169
Строение димерных молекулярных комплексов пентафторидов ниобия и тантала (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Л.С. Буторина, Т.А. Мастрюкова)	172
Изменение донорной способности функциональных групп циклических полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, С.И. Бананярлы, Б.В. Левин, Ю.А. Буслаев).....	176
Реакции пентафторидов ниобия и тантала с циклическим тридентатным фосфорилсодержащим лигандом (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, З.Г. Румянцева, Б.В. Левин, Ю.А. Буслаев)	180
Перераспределение лигандов в системах с участием фосфорилсодержащих доноров и галогенидов тантала, фосфора и бора (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, Ю.А. Буслаев).....	189
Координация <i>n</i> -донорных двухцентровых лигандов в комплексах тантала (С.Г. Сахаров, Ю.В. Кокунов, М.П. Густякова, И.И. Моисеев, Ю.А. Буслаев)	196

Синтез комплексного аниона $[\text{TaOF}_5]^{2-}$ и особенности танталильной группы (С.Г. Сахаров, Ю.В. Кокунов, М.П. Густякова, И.И. Моисеев, Ю.А. Буслаев)	201
Окисление трибутилфосфина в комплексе с фторидом тантала (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Ю.А. Буслаев)	205
Комплексы тантала с фтором, хлором и фосфинсульфидом во внутренней сфере (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, Л.В. Гончарова, А.А. Швец, О.А. Осипов, В.С. Непорезов, Ю.А. Буслаев)	208
Стереохимическое поведение диоксидов метилендифосфинов и оксидов карбамо- илметиленфосфинов в октаэдрических фторокомплексах тантала (Е.Г. Иль- ин, М.Е. Игнатов, Ю.А. Буслаев, Т.Я. Медведь, Н.П. Нестерова, М.И. Кабач- ник)	210
Комплексные феноксифториды тантала и вольфрама (Ю.В. Кокунов, М.П. Гу- стякова, В.А. Бочкарева, Ю.Д. Чубар, Ю.А. Буслаев)	214
Изменение основности донорных центров транс-изомеров диоксидов винилен- дифосфинов в реакциях комплексообразования (Е.Г. Ильин, М.В. Симонов, В.А. Ермаков, В.В. Ковалев, Т.Я. Медведь, Н.П. Нестерова, М.И. Кабачник, Ю.А. Буслаев)	220
Кислотно-основные равновесия в реакции пентафторида тантала с 0,0-дифе- нил-N-бензоиламидофосфатом $\text{Ph}(\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{Ph}$ (Е.Г. Ильин, Э. Харр- манн, М.Н. Щербакова, Ю.А. Буслаев)	223
ЯМР спектральное исследование реакций пентафторида тантала с азолами (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, А.Д. Гарновский, Ю.А. Буслаев)	227
Основной гидролиз фторидов тантала по данным ЯМР ^{19}F (Е.Г. Ильин, А.Н. Зо- зулин, Ю.А. Буслаев)	231

VI группа переходных элементов

Mo, W

ЯМР водных растворов фторокомплексов. V. Оксопероксофторомолибдаты (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянец, В.П. Тарасов)	241
Исследование комплексообразования в растворах оксофторидов молибдена методом ЯМР ^{19}F (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянец)	248
О цис-влиянии «илового» кислорода в реакциях монооксокомплексов молибде- на и вольфрама (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Е.М. Шусто- рович)	254
О димерном анионе $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{F}_9]^-$ с мостиковым атомом фтора (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Е.М. Шусторович)	259
Фторидные комплексы молибдена с кислородсодержащими бидентатными лигандами (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев)	261
Исследование ступенчатого гидролиза MoOF_4 в растворе CH_3CN методом ЯМР ^{19}F (Е.Г. Ильин, Б.В. Голованов, М.Е. Игнатов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Бу- слаев)	268
Стереохимические особенности гидролиза гексафторида молибдена (Е.Г. Ильин, Б.В. Голованов, М.Е. Игнатов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Буслаев)	271
ЯМР водных растворов фторокомплексов III. Диоксотетрафторовольфрамат аммония (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянец)	276
ЯМР водных растворов фторокомплексов. VI. Оксопероксофторовольфраматы (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянец, В.П. Тарасов)	278
Исследование комплексообразования в растворах оксофторидов вольфрама методом ЯМР ^{19}F (Ю.А. Буслаев, С.П. Петросянец, В.И. Чагин)	283

Тиофторидные комплексы вольфрама (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар).....	289
Меркаптофторидные комплексы вольфрама (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар).....	292
Оксолиз, тиолиз и иминолиз гексафторида вольфрама (Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев).....	297
Цис-эффект кратносвязанного атома серы в реакциях замещения фторидных комплексов вольфрама (Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар, Ю.А. Буслаев).....	303
Реакции с дислокацией лиганда в комплексах переходных элементов (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов).....	310
Мочевина, тиомочевина и гуанидин – кратносвязанные лиганды в комплексах d^0 -элементов (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар, В.А. Бочкарева).....	320
Об особенностях замещения кратносвязанных лигандов в комплексах вольфрама (Ю.А. Буслаев, Ю.В. Кокунов, М.П. Густякова, Ю.Д. Чубар, И.И. Моисеев).....	325
Комплексные фториды вольфрама с кратной связью металл-азот и их кислотно-основное взаимодействие с гексафторидом вольфрама (Ю.В. Кокунов, Ю.Д. Чубар, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев).....	329
Ацетоксим как двухцентровый n -донорный лиганд в комплексах вольфрама (VI) (Ю.В. Кокунов, С.Г. Сахаров, И.И. Моисеев, Ю.А. Буслаев).....	336
Особенности координации бидентатных лигандов в комплексах с кратной связью (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев).....	342
Диастереомеры и хелатная изомерия комплексов вольфрама с кратной связью (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Ю.Д. Чубар, Ю.А. Буслаев).....	349
Хелатные фторидные комплексы вольфрама с оксикислотами (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев).....	357
Строение WOF_4 по данным ЯМР ^{19}F высокого разрешения (Е.Г. Ильин, М.Е. Игнатов, Б.В. Голованов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Буслаев).....	364
Димерные молекулярные и катионные оксофторокомплексы вольфрама (VI) и молибдена (VI) (М.Е. Игнатов, Е.Г. Ильин, Б.В. Голованов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Буслаев).....	366
Влияние основности среды на продукты ступенчатого гидролиза гексафторида вольфрама (Е.Г. Ильин, Б.В. Голованов, М.Е. Игнатов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Буслаев).....	370
Гидролиз оксофторида вольфрама в ацетонитриле (Е.Г. Ильин, Б.В. Голованов, М.Е. Игнатов, В.Д. Буцкий, Ю.А. Буслаев).....	374
Комплексные оксофториды вольфрама с аминспиртами (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, С.Г. Сахаров, Ю.А. Буслаев).....	378
Поворотные изомеры в амидных комплексах вольфрама (VI) (С.Г. Сахаров, С.А. Зарелуа, Ю.В. Кокунов, Ю.А. Буслаев).....	383
Фторидные соединения вольфрама с мостиковыми депротонированными диолами (Ю.В. Кокунов, В.А. Бочкарева, Ю.А. Буслаев).....	389
Neutral Complexes of Tungsten Oxotetrafluoride with Hydrazine Derivatives (S.G. Sakharov, S.A. Zarelua, Yu.V. Kokunov, Yu.A. Buslaev).....	397