

PACS numbers: 05.65.+b, 33.35.+r, 61.72.Hh, 71.70.Ch, 76.30.-v, 87.64.kh, 87.80.Lg

ЕПР-діагностика самоорганізації Мо(V)-вмісних систем

В. В. Трачевський

Технічний центр НАН України,
вул. Покровська 13,
04070 Київ, Україна

Проведено системну аналізу масиву даних ЕПР Молибдену(V), що знаходиться в конденсованих середовищах у формах, які відрізняються природою донорного оточення (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P), локальними координаційними числами (від 4 до 8) та симетрією поліедрів координаційної сфери (тетраedr, тригональна біпіраміда, тетрагональна піраміда, спотворений октаedr, тригональна призма, пентагональна біпіраміда, додекаedr), природою визначального атома функціональних груп реагентів (C, S, P, As та ін.) з різними комбінаціями донорних атомів у хелатному циклі різної складності, наявністю кратнов'язаних лігандів ($=O$, $=N-R$, $=N-NR_2$, $=N$, $=P-R$, $=S$, $=Se$, а серед них і вперше організованих кратнов'язаних хелатувальних), можливістю утворення гетероядрових кластерів з Nb(V), Cu(II) та різнолігандних сполук, характером міжлігандних внутрішньосферних взаємодій (гідрогеновий зв'язок, стекінг-ефект і нековалентні контакти S...S, Se...Se, Br...Br, I...I).

It is carried out a systematic analysis of the EPR-data array for molybdenum(V) located in condensed media in forms, which differ by the nature of the donor environment (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P), local co-ordination numbers (from 4 to 8) and the symmetry of the co-ordination sphere polyhedra (tetrahedron, trigonal bipyramid, tetragonal pyramid, distorted octahedron, trigonal prism, pentagonal bipyramid, dodecahedron), the nature of the structure-determining atom of the functional groups of reagents (C, S, P, As, etc.) with different combinations of donor atoms in the chelate cycle of varying complexity, the presence of multiple-bonded ligands ($=O$, $=N-R$, $=N-NR_2$, $=N$, $=P-R$, $=S$, $=Se$, and among them, for the first time organized multiple-bonded chelating ones), the possibility of forming heteronuclear clusters with Nb(V), Cu(II) and mixed-ligand compounds, the nature of interligand innersphere interactions (hydrogen bonding, stacking effect, and non-covalent S...S, Se...Se, Br...Br, I...I contacts).

Ключові слова: параметри ЕПР-спектрів, синергетична самоорганізація, моно-, бі- та кратнов'язані ліганди, конфігурація координаційної сфери.

Key words: EPR-spectra parameters, synergetic self-organization, mono-, bi- and multiple-bonded ligands, co-ordination sphere configuration.

(Отримано 25 грудня 2025 р; після доопрацювання — 7 травня 2026 р.)

1. ВСТУП

Глобальна хвиля нанотехнологічного переформатування суспільного буття знаменує еру усвідомлення глибини та масштабу потенційних можливостей, які необхідно настирно виявляти, адекватно модельно представляти, формулювати на підґрунті витонченої діягностики алгоритм практичного втілення їх. Перебіг значимих для здійснення біосферних процесів: фіксації атмосферного азоту та регулювання залучення кисню до тканинного дихання організмів, як і різноманіття селективних каталітичних реакцій, що визначають рівень потужності техногенезу, відбувається за участю гомо- та гетероядрових молібденвмісних кластерів у складі активних центрів фрагментів ієрархічно побудованих композицій, що спрямовано функціонують.

2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для організації ефективної свідомо керованої роботи фізико-хімічних реакторів (починаючи з молекулярних і нанорозмірних) необхідним є детальне вивчення механізмів, що ініціюють у природньому чи штучно сконструйованому середовищі багатостадійні трансформації компонентів реакційних сумішей, які реалізуються у строкатому просторово-часовому вимірі, за перебігом сукупності послідовних, спряжених чи ланцюгових реакцій, які у загальному сценарії зміни системи хімічних зв'язків в індивідуальних частинках за залучення їх до елементарних актів масо- й електронного перенесення з включенням внутрішньомолекулярних перегруповань і конформаційних переходів, представлені як комплексоутворення, кислотно-основні й окиснювально-відновні взаємодії [1].

Можливість виникнення в складних системах за збігом характеристик результативної дії чинників різної природи на перетині шляхів формування багатоатомових кластерів і траєкторії перенесення електронів, умов, сприятливих для сталого існування $4d'$ -станів атомів Молібдену, стала передумовою накопичення та систематизації даних щодо особливостей формування й еволюції складу та форми поліедрів координаційного оточення Молібдену(V) в сполуках, утворених за участю реагентів різної функціональної належності в середовищах з різною структурою, діелектричними характеристиками та конкурсувальною здатністю компонентів [2–5].

Враховуючи природню розповсюдженість та магнетні властивості ізотопів Молібдену як елемента (Mo^{95} , Mo^{97} , $J = 5/2$, 25%; Mo^{96} , Mo^{98} , Mo^{100} , $J = 0$, 75%), слід констатувати, що найбільш продуктивним джерелом інформації для коректного опису явищ, пов'язаних з перебудовою координаційної сфери Молібдену(V) у середовищах із свідомо регульованими якісними та кількісними характеристиками, є параметри спектрів електронного парамагнетного резонансу (ЕПР): число компонент, співвідношення їхніх інтегральних інтенсивностей і ширина, значення g -тензорів ізотропних та анізотропних сигналів і інкрементів Δg для рядів однотипних сполук Молібдену(V) (наприклад, продуктів поступового ступеневого заміщення лігандів у системах з двома типами конкуруювальних реагентів), а в більш складних випадках також і число компонент, розподілення їхніх інтенсивностей і констант (ізотропних та анізотропних) супернадтонкої взаємодії (СНТВ) [6, 7].

Для підвищення переконливості тлумачень і строгості та прогностичності висновків необхідним є залучення даних щодо термодинамічних закономірностей, кінетичних особливостей і стереохемічних уявлень про перебіг досліджуваних процесів із застосуванням різнорівневого моделювання спостережних явищ, а також узагальнене представлення накопиченого фактичного матеріалу у вигляді діаграм, графіків, схем.

Слід відзначити, що детальний опис перебігу фізико-хімічних процесів, ініційованих для залучення до організації спрямованого комплексоутворення, в більшості було наведено розрізнено в публікаціях автора; тому, зважаючи на започатковану орієнтацію роботи, з досягнутої доказової бази уособлених даних, — сукупності різнорідних і різнорівневих за інформативністю результатів спектrophотометрії, ІЧ-, ЕПР- та ЯМР-спектроскопій, електро- та рН-потенціометрій, препаративних дослідів і рентгеноструктурної, термічної та кристалооптичної аналіз, а також квантово-хімічного моделювання, — до узагальнювального обговорення залучено концептуально поєднані оприлюднені та нові оригінальні факти.

Основну увагу приділено системно узагальненому представленню відомих і принципово важливих нових оригінальних здобутків ЕПР-діагностики донорно-лігандної та симетричної еволюції координаційної сфери Молібдену(V), спряженої зі зміною числа та природи атомів моно-, бі- та полідентатних лігандів, спричиненої модифікувальною дією функціонально специфічних, концентраційних і стехіометричних чинників реакційних середовищ [8].

До огляду включено ефекти трансформації електронної структури та геометричної будови сполук Молібдену(V), які демонструють можливості визначення шляхів реалізації різноманітних способів координації донорних атомів реагентів, для функціональних проявів яких (внутрішньо молекулярні перетворення, міжлігандні

взаємодії) визначальними є характеристики розчинників та інших специфічних компонентів реакційних сумішей.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Такі факти як: обмін лігандів у координаційній сфері атомів Молибдену(V) відбувається достатньо повільно за часовою шкалою ЕПР, в спектрах ширина сигналів ЕПР окремих йон-молекулярних утворень менша за віддаль між вимірюваними їхніми положеннями у магнетному полі відкривають можливість, враховуючи чутливість параметрів ЕПР до змін у розподіленні електронної густини між складовими координаційної сфери, пов'язаних з приєднанням, заміщенням, відщепленням і міграцією донорних атомів лігандів різної природи за місцем розташування в координаційній сфері Молибдену(V), одержувати вірогідну інформацію щодо: послідовної ступеневої зміни складу, природи та форми просторової організації координаційного оточення за рівноважними, навіть паралельно здійснюваними реакціями, особливостей делокалізації спінової густини між фрагментами структури утворюваних за різними траєкторіями індивідуальних сполук, характеру хемічного зв'язку метал-ліганд і міжлігандних взаємодій, закономірностей проявів взаємозалежності між параметрами ЕПР Молибдену(V) та характеристиками донорного оточення центрального атома.

За процесами сольволізу $(\text{MoCl}_5)_2$ в оксигенвмісних середовищах утворюються комплекси типу $[\text{MoOCl}_4\text{Solv}]^-$, які за даними рентгеноструктурної аналізи сполук з такими аніонами мають будову спотвореного октаедра з довжиною фрагменту $\text{Mo}=\text{O}$ у 0,16–0,17 нм. Атоми ліганду в транс-положенні до цієї групи віддалені від атома Молибдену на більшу віддаль, ніж чотири площинні ліганди Cl^- ; до того ж атоми Молибдену незначно підняті над площиною [9–11].

Відмінністю процесів заміщення лігандів у системах $[\text{MoCl}_{6-n}\text{X}_n]^-$ і $[\text{MoOCl}_{4-n}\text{X}_n\text{Solv}]^-$ є можливість спостереження в серіях концентраційно залежних спектрів ЕПР динамічної картини суперпозиції сімох і п'ятих сигналів відповідно, а в деяких системах завдяки особливостям міжлігандної взаємодії сигнали цис- і транс-ізомерів $[\text{MoOX}_2\text{Y}_2\text{Solv}]^-$ можуть мати різні значення g -тензора; в таких випадках ідентифікуватимуться шість сигналів.

Аналізуючи встановлені закономірності, можна виявити рушійні сили процесів, визначити спроможність атомів Молибдену(V) утворювати зв'язки різної складності та здатність вже координованих лігандів до подальшої взаємодії, і на цьому підґрунті сформулювати алгоритми інтеграції ансамблів та архітектур щодо побудови модельних аналогів активних центрів ферментів.

Для чіткого розпізнавання різнолігандних комплексів у розчинах, окрім модельного розрахунку параметрів СНТВ, що формуєть-

ся за взаємодії $4d'$ -електрона з ядрами атомів лігандів (^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , $^{35,37}\text{Cl}$, ^{75}As , $^{79,81}\text{Br}$, ^{127}I), як методичний спосіб застосовують охолодження зразків до 77 К [6].

Стосовно процесів за участю позаплощинно координованих лігандів слід відмітити, що транс-заміщені комплекси здебільш лабільні, параметри їхніх спектрів ЕПР відрізняється мало, і це ускладнює ідентифікацію окремих форм. Відомі лише декілька випадків одержання прямої інформації щодо факту координації лігандів у транс-позиції: в спектрі ЕПР комплексу $[\text{CrOF}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ спостерігається п'ятикомпонентна ДНТС ($^1a_0^F = 5,90$ е), зумовлена наявністю чотирьох еквівалентних фторидних лігандів; за зміни концентраційних умов, — утворенні $[\text{CrOF}_4\text{F}]^{2-}$, — у спектрі ЕПР домінує квінтет дублетів ($^1a_0^F = 5,68$ е, $^2a_0^F = 1,74$ е).

Узагальнюючі досягнення споріднено спряжених розділів неорганічної й органічної хемії, використано для візуалізації особливостей урізноманітнення методичного арсеналу інженерії комплексних сполук і висвітлення концептуальних уточнень теоретичних основ сучасної координаційної хемії.

3.1. Стан вихідних реакційних форм Mo(V) у розчинах

Розгляд комплексоутворення Mo(V) з неорганічними й органічними лігандами розпочато з результатів вивчення взаємодії між $(\text{MoCl}_5)_2$ та розчинниками різної функціональної належності, з широким діпазоном діелектричних характеристик, виявлення проміжних станів Mo(V), уточнення складу кінцевих продуктів перетворення.

Для запобігання неконтрольованій гідролізі, а також окисненню Молібдену(V) розчинники абсолютизувалися, пробопідготовка виконувалась у боксах з атмосферою інертних газів (N_2 , Ar).

Для кристалічного $(\text{MoCl}_5)_2$ сигнал у спектрі ЕПР не спостерігається. У спектрах ЕПР рідких (з температурою, близькою до точки топлення розчинника) і знову заморожених розчинів сигнал також відсутній.

Підвищення температури розчинів $(\text{MoCl}_5)_2$ в ацетоні до 270 К, в тетрагідрофурані до 293 К приводить до появи в спектрах ЕПР широкої ($\Delta H \cong 60$ ерстед) симетричної лінії з $g = 1,947$; НТС не проявляється. Сигнал віднесений до сполуки, що утворилася як результат часткового розриву місткових зв'язків у димеризованих молекулах за рахунок приєднання молекул розчинника $\text{MoCl}_5 \cdot \text{Cl} - \text{MoCl}_4 \text{Solv}$ [8]. За зміною симетрії лігандного оточення виникли сприятливі для електронного обміну між нееквівалентними металоцентрами умови.

Слід відзначити також, що у спектрах ЕПР толуолових розчинів пентахлориду Молібдену за 77 К спостерігається суперпозиція сиг-

налів з $g_1 = 2,080$, $g_2 = 1,944$, $g_3 = 1,842$ ($g_0^* = 1,955$) та $g_{\parallel} = 2,036$, $g_{\perp} = 1,912$ ($g_0^* = 1,953$). Це свідчить про перебіг рівноважних процесів: дисоціації $(\text{MoCl}_5)_2 \leftrightarrow 2\text{MoCl}_5$ та взаємоперетворення MoCl_5 (тригональна біпіраміда) $\leftrightarrow \text{MoCl}_5$ (тетрагональна піраміда). В присутності $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$ з цих розчинів виділено сполуку NR_4MoCl_6 , а через взаємодію $(\text{MoCl}_5)_2$ з $(\text{NbCl}_5)_2$ утворюється $[\text{MoCl}_5\text{NbCl}_5]$ з $g_0 = 1,954$, $g_{\parallel} = 1,996$, $g_{\perp} = 1,931$.

Підвищення температури розчинів $(\text{MoCl}_5)_2$ в оксигенвмісних розчинниках вище кімнатної приводить до появи у спектрах ЕПР лінії з $g_0 = 1,949$, а $a_0^{\text{Mo}} = 45$ е. За 77 К лінія є анізотропною й описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами: $g_{\parallel} = 1,970$, $g_{\perp} = 1,937$, $a_{\parallel}^{\text{Mo}} = 76$ е, $a_{\perp}^{\text{Mo}} = 33$ е. Порівняння цих параметрів з результатами вивчення водних (10 м НСl) розчинів Молибдену(V), а також зіставлення інтенсивностей еквімолярних водних і неводних розчинів показує, що $(\text{MoCl}_5)_2$ в органічних розчинниках внаслідок сольволізу переходить у $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$. Зі зменшенням концентрації розчинів спостерігається поява лінії з параметрами $g_0 = 1,942$ і $a_0 = 48$ е в рідинних (280 К) і $g_{\parallel} = 1,960$, $g_{\perp} = 1,934$, $a_{\parallel} = 80$ е, $a_{\perp} = 37$ е в склоподібних (77 К) розчинах, що зумовлено утворенням продуктів більш глибокої сольватації $\text{MoOCl}_3\text{Solv}_2$. Для розчину $(\text{MoCl}_5)_2$ у гексаметилтриамідофосфаті (НМРА) спостерігається подальше заміщення хлорид-йонів у площині координаційної сфери молекулами розчинника з утворенням $[\text{MoOCl}_2(\text{HMPA})_3]^+$, про що свідчить поява нової лінії з $g = 1,936$. За 77 К лінія є анізотропною й описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,949$, $g_{\perp} = 1,931$.

Таким чином, розчинення пентахлориду Молибдену в оксигенвмісних розчинниках супроводжується як сольволизом, так і сольватацією. В реакції NR_4MoCl_6 зі спиртами спостерігається утворення низки сполук $[\text{MoCl}_{6-n}\text{OR}_n]^-$ ($g_0^1 = 1,905$ ($g_{\parallel} = 1,884$, $g_{\perp} = 1,915$), $g_0^2 = 1,913$, $g_0^3 = 1,921$, $g_0^4 = 1,929$, $g_0^5 = 1,937$, $g_0^6 = 1,946$, $g_0^7 = 1,954$).

3.2. Конкурентна взаємодія в системах $\text{MoOCl}_3\text{--MCl}_2$ ($M = \text{Sn, Cd, Hg}$)—Solv

Щоб простежити за зміною стану Mo(V) в розчинах і з'ясувати особливості утворення хлоридних комплексів Молибдену методом ЕПР вивчено системи $\text{MoOCl}_3\text{--MeCl}_2\text{--Solv}$, де Solv — диметилформамід (ДМФА), ацетонітрил (АН), НМРА, а $Me = \text{Sn, Cd, Hg}$ [12].

Дані спектrophотометрії й електрометрії для серії ізомолярних розчинів показали, що екстремальні властивості системи спостерігаються за співвідношення $\text{Mo(V)}:\text{Sn(II)}$, що дорівнює 2:1 й 1:n ($n = 2, 3, 4$).

З розчинів із $[\text{SnCl}_2]:[\text{MoCl}_4\text{--Solv}] \geq 1:2$ кристалізуються смарагдово-зелені кристали $(\text{MoOCl}_3)_2(\text{SnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2$, які в присутності

НМРА перетворюються у $[\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2]^0$, $[\text{MoOCl}_2(\text{HMPA})_3]^+$, $[\text{MoOCl}(\text{HMPA})_4]^{2+}$.

Визначення співвідношення інтенсивностей сигналів ЕПР сольватохлоридних комплексів Mo(V) показало, що із зростанням концентрації MCl_2 спостерігається більш повне (за рахунок зв'язування їх у MCl_3^-) заміщення хлорид-йонів у координаційній сфері Mo(V) молекулами розчинника аж до утворення сольватоккомплексу $\text{MoO}(\text{Solv})_5^{3+}$.

Водночас істотну роль відіграє сталість комплексів MCl_3^- , яка знижується в ряду $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Sn}$.

В НМРА утворення комплексу $[\text{MoO}(\text{Solv})_5]^{3+}$ ($g_0 = 1,919$) досягається лише в присутності HgCl_2 . За примусовою сольватацією виділено сполуки $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5][\text{HgCl}_3]_3$ та $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5][\text{BPh}_4]_3$. У випадку розчинників з малими значеннями ϵ утворюються поліадрові комплекси $[\text{MoO}[\text{SnCl}_3]_4\text{Solv}]^-$.

В розчинах синтезованих вперше $(\text{MoBr}_5)_2$ та $(\text{MoI}_5)_2$ за сольволизом і сольватацією вихід $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5]^{3+}$ сягає 90%.

3.3. Гетеропари Молібдену(V) та Купруму(II)

У разі неоднакових обмінно-пов'язаних йонів детальне вивчення властивостей уможливило одержати за даними ЕПР свідчення щодо особливостей взаємодій у багатоядрових комплексах металів.

Інформацію про тонку структуру спінових станів спрямовано сформованих гетероядрових комплексів можна виділити, співставляючи параметри спінового Гамільтоніяна гетеропари й індивідуальних йонів [8].

Формування йонних асоціатів спостерігалось методом ЕПР в системі $\text{Cu}(\text{тетраазамакроцикл})^{2+}-\text{MoOCl}_4^- - \text{ДМФА}$ за 295 К. Із введенням зростаючої кількості Mo(V) у розчин з постійним вмістом Cu(II) або, навпаки, із збільшенням вмісту Cu(II) за незмінної концентрації Mo(V) відбувається витрачання вихідних сполук з характеристичними параметрами ЕПР (Cu(II): $g_0 = 2,093$, $a_{0\text{Cu}} = 65$ е; Mo(V): $g_0 = 1,949$, $a_{0\text{Mo}} = 53$ е) у процесах утворення сполуки, у складі якої реагенти знаходяться в еквімолярному співвідношенні з $g_0 = 2,017$ (НТС не виявлено).

У $[\text{Cu}(\text{макроцикл})^{2+}][\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ -гетеропарі обмінна взаємодія між йонами Cu(II) і Mo(V) відбувається завдяки ортогональності орбіталей ψ_{Cu} і ψ_{Mo} . Структура кластера складається з фрагментів, в яких атом Купруму п'ятикоординований чотирма атомами Нітрогену і атомом Оксигену групи $\text{Mo}=\text{O}$. Координаційне оточення Mo(V) не змінюється. Взаємодія у кластері відбувається між орбіталами Cu(II) $d_{x^2-y^2}$ та $\text{Mo}^{n+} d_{xy}$, тобто центрів з $S_1 = S_2 = 1/2$.

Дані стосовно $\chi(T)$ ($T = 77-300$ К) уможливили знайти $J = -120$ см^{-1} , а оцінки $|D|$ і E привели до значень $\cong 0,25$ і $0,06$ см^{-1} відповідно.

3.4. Комплекси Молібдену(V) з монодентатними лігандами

Одним з продуктивних концептів неорганічної стереохемії є ідея, що просторове розподілення лігандів навколо центрального атома визначається переважно взаємним відштовхуванням фрагментів координаційної сфери із зв'язками метал-ліганд. Вважається, що ефект зумовлений наявністю або тільки ковалентних зв'язків, або як ковалентних, так і донорно-акцепторних зв'язків, і внесок визначених складових необов'язково однаковий для різних типів сполук [1].

Встановлення способу координації лігандів у селеноціанатному комплексі $[\text{MoO}(\text{NCSe})_5]^{2-}$, одержаному взаємодією $\text{MoOCl}_3(\text{DMFA})_2$ з KNCS в ацетоні, мало принциповий характер. За результатами дослідження методом ЕПР систем $\text{ECl}_5\text{-ML-Solv}$, де L — NCSe^- , NCO^- і N_3^- , а Solv — DMFA , HMPA , встановлено умови утворення та будову ціанатів і азидів Молібдену. Вивчення спектрів ціанатних комплексів Молібдену(V) показало, що за кімнатної температури в системах з надлишком ціанату спостерігається ізотропна лінія з $g_0 = 1,934$ ($a_0^{\text{Mo}} = 53$ е). В інтервалі температур 230–250 К виявляється дев'ятикомпонентна НТС, зумовлена чотирма атомами Нітрогену NCO -груп ($a^{\text{N}} = 2,8$ е). За 77 К спектр є анізотропним і описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами: $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,939$, $a_{\parallel}^{\text{Mo}} = 77$ е, $a_{\perp}^{\text{Mo}} = 36$ е.

У спектрах ЕПР розчинів комплексів $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, одержаних взаємодією комплексів $[\text{MoOL}_4\text{DMFA}]$, де $L = \text{Cl}^-$, Br^- , з азид-йонами за 295 К спостерігається ізотропна лінія з $g_0 = 1,936$ ($a_0^{\text{Mo}} = 51$ е). За 77 К від парних ізотопів Молібдену спостерігається ізотропна лінія ($g_{\parallel} \cong g_{\perp}$) і виявляється анізотропна НТС від непарних ізотопів ($J = 5/2$, $a_{\parallel} = 79$ е, $a_{\perp} = 36$ е). Близькі значення параметрів спектрів ЕПР для комплексів Молібдену(V) з нітрогенвмісними лігандами дають підстави стверджувати, що зв'язок NCSe^- з Молібденом(V) здійснюється через атом Нітрогену.

Інтенсивність смуг вбирання ІЧ-спектрів $[\text{MoO}(\text{NCO})_{5-n}\text{Solv}]^{n-2}$, де $n = 1, 0$, при 980 і 952 cm^{-1} , характерних для валентних коливань $\text{Mo}=\text{O}$, залежить від співвідношення форм у розчині та вказує на наявність рівноваги між $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{Solv}]^-$ і $[\text{MoO}(\text{NCO})_5]^{2-}$. Аналогічно, в ІЧ-спектрах розчинів азидних комплексів характерні для валентних коливань $\text{Mo}=\text{O}$ смуги вбирання спостерігаються при 966 і 938 cm^{-1} . З підвищенням концентрації азиду Натрію в DMFA інтенсивність вбирання при 938 cm^{-1} зростає, а при 966 cm^{-1} спадає, що пов'язане з процесом заміщення молекул розчинника азид-йонами в транс-положенні до атома Оксигену у $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4\text{DMFA}]^-$ і утворенням $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$.

З додаванням триціанметаніду Натрію до розчину оксихлориду Молібдену в ацетонітрилі вдається фіксувати утворення чотирьох

додаткових комплексів Молібдену(V), які містять триціанметанідні групи з $g_0 = 1,957, 1,964, 1,972, 1,980$. Значення g_0 і Δg вказують на ступеневе заміщення хлоридних лігандів у координаційній сфері Молібдену(V). Характер зміни параметрів ЕПР свідчить, як і співставлення з даними для системи $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^- + \text{KCN} + \text{DMFA}$, де виявлено послідовність утворення комплексів $\text{MoOCl}_{4-n}(\text{CN})_n\text{Solv}$ з $g_0 = 1,949, 1,954, 1,965, 1,973, 1,981$, про координацію Молібденом атома метанідного Карбону триціанметанідних груп.

Зіставлення значень умовних констант утворення комплексів Молібдену(V) аналогічного складу в ідентичних умовах дає змогу розташувати галогенідні та псевдогалогенідні ліганди за конкурентною здатністю в такій послідовності: $\text{N}_3^- > \text{NCO}^- > \text{NCS}^- > \text{NCSe}^- > \text{Cl}^- > \text{N}(\text{CN})^{2-} > \text{C}(\text{CN})^{3-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Ступеневе комплексоутворення спостерігалось й у системах [8]:

- $\text{MoO}(\text{SR})_{4-n}(\text{SeR})_n\text{Solv}^-$ з утворенням сполук, параметри ЕПР яких становлять $g_0 = 1,986, 1,996, 2,003$ транс-форма $\text{MoO}(\text{SeR})_2(\text{SR})_2\text{Solv}^-$ і $2,011$ цис-форма $\text{MoO}(\text{SeR})_2(\text{SR})_2\text{Solv}^-$, $2,016, 2,026$;

- $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^- - \text{HSeR}$, де виявлено послідовність утворення комплексів з $g_0 = 1,949, 1,968, 1,983$ (транс), $1,991$ (цис), $2,008, 2,026$; анізотропний спектр домінувальної за надлишку селенолу форми описується параметрами $g_{\parallel} = 2,074, g_{\perp} = 2,002, g_0^* = 2,026$; нагрівання розчинів до 90°C спричинює трансформацію тетраедрично спотвореного координаційного поліедра $\text{MoO}(\text{SeR})_5^{2-}$ у тригональну призму для $\text{MoSe}(\text{SeR})_5^{2-}$ ($g_0 = 2,018, g_{\parallel} = 1,952, g_{\perp} = 2,051$);

- $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{Solv}]^- - \text{I}^- ([\text{MoO}(\text{NCSe})_4\text{Solv}]^-) - \text{NaI} - \text{DMFA}$, в яких за параметрами ЕПР ідентифіковано різнолігандні комплекси з $g_0 = 1,936, 1,966, 1,974$ (транс- $\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{I}_2\text{Solv}$), $2,028$ (цис- $\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{I}_2\text{Solv}$), $2,043, 2,060$ і $[\text{MoO}(\text{NCSe})_{4-n}\text{I}_n\text{Solv}]^-$ з $g_0 = 1,934, 1,967, 1,974$ (транс-форма), $2,029$ (цис-форма), $2,044; 2,060$.

Слід підкреслити, що міжлігандні взаємодії $\text{S} \dots \text{S}, \text{Se} \dots \text{Se}, \text{S} \dots \text{Se}$ і $\text{I} \dots \text{I}$ забезпечують більшу термодинамічну сталість всіх досліджених цис-ізомерів.

Спостереження за утворенням різнолігандних комплексів $\text{MoO}(\text{NCSe})_{4-n}(\text{Thio})_n$ з $g_0 = 1,935, 1,944, 1,953, 1,962, 1,971$ показують, що заряд донорного атома ліганду спричинює специфічний, у порівнянні з меркаптидними системами, ефект. В розчинах $\text{MoORu}_4\text{Cl}^{2+}$ із введенням меркаптану HSR також спостерігалось ступеневе заміщення молекул Ru в площині координаційної сфери Мо(V) і утворення комплексів зрядоворізними значеннями $g_0 = 1,936, 1,950, 1,963, 1,977, 1,989$.

У розчинах $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ в ДМФА із зростанням концентрації трифенілфосфіну (ТФФ) в присутності тетрафенілборату Натрію в спектрах ЕПР спостерігається послідовна поява сигналів різнолігандних комплексів $[\text{MoOCl}_{4-n}(\text{ТФФ})_n]^{(n-1)+}$ з $g_0 = 1,949, 1,958, 1,966, 1,974, 1,982$; утворення осаду хлориду Натрію реалізує примусове

комплексоутворення з кінцевою формуою $\text{MoO}(\text{TFF})_5^{3+}$.

За даними ЕПР зафіксовано гідратацію та наступну гідролізу $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5]^{2-}$ ($g_0 = 1,914$, $g_{\parallel} = 1,889$, $g_{\perp} = 1,925$) з утворенням димеру $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}$ ($g_0 = 1,922$, кватет з $a^P = 5,1$ е, $g_{\parallel} = 1,909$, $g_{\perp} = 1,925$). Кінцевим продуктом перетворень Молибдену(V) у лужному середовищі є $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^{2-}$ ($g_0 = 1,922$, $g_{\parallel} = 1,896$, $g_{\perp} = 1,936$).

3.5. Комплекси Mo(V) з бідентатними лігандами

Припускаючи, що кожен із зв'язаних з металом бідентатних лігандів є достатньо цупким утворенням, вважатимемо взаємочин між зв'язками такого ліганду з металом постійним. Геометрію хелатного циклу за таким підходом характеризують нормованим координаційним розміром (НКР) b , який для бідентатних лігандів можна представити виразом $b = \sin(iMj/2)$, де iMj — кут між зв'язками, утворюваними лігандом. НКР, насамперед, залежить від числа атомів у хелатному циклі та в меншій мірі від їхнього розміру [1].

У випадку комплексів, які містять різні за природою донорні атоми, для якісного співставлення спричинених нееквівалентністю викривлень конфігурацій координаційної сфери у порівнянні із сполуками, що мають однотипні зв'язки метал-ліганд, запропоновано вводити емпіричний параметер — віддаль між центральним атомом та ефективними центрами зв'язків. Тоді відносна енергія відштовхування фрагментів $M-i$ та $M-j$ характеризуватиметься відношенням ефективних довжин зв'язків $R(i/j)$. Такий емпіричний підхід може бути поширений на різні просторові координації, навіть з різними координаційними числами.

Аналіза накопиченого масиву результатів рентгеноструктурних досліджень координаційних сполук різних металів уможливила статистично обґрунтувати розділення інтервалу значень b лігандів на три структурно означені групи: I — 1,37–1,5 (шестичленні цикли з великою лабільністю), II — 1,25–1,37 (п'ятичленні цикли), III — 1,05–1,25 (чотиричленні цикли). Деяку умовність наведеної класифікації демонструють значення b для дитіокарбаматів (1,17–1,25) і дитіофосфатів ($\approx 1,32$).

Комплекси з координаційним числом шість та октаедричною геометрією реалізуються для d^1 та інших низькоспінових станів йонів металів у сполуках з ковалентним типом зв'язку. Октаедр може бути викривлений чи тетрагонально, що зумовлено ефектом Яна-Теллера, чи в бік утворення тригональної призми. Такі викривлення спряжені з перерозподілом електронної густини переважно в межах координаційної сфери і в сукупності здійснюють вплив на реакційну здатність таких матеріальних утворень. Оскільки комплекси металів у d^0 -, d^1 - і d^2 -станах координаційно ненасичені, для них переважним є асоціативний механізм реакції заміщення ліган-

дів; тому для елементів другого та третього періодів поширені випадки формування стабільних комплексів з координаційним числом, більшим за шість. Геометрія основного стану сполук визначається сукупною дією стеричних та енергетичних чинників і залежить як від характеристик центрального атома, так і від оточуючих лігандів; тому еволюція відбувається за впливом низки чинників (серед них і особливості йон-молекулярної організації реакційного середовища).

Розрахунок енергії відштовхування вказує на наявність кількох основних просторових конфігурацій сполук складу $[M(\text{монодентатний ліганд})(\text{бідентатний ліганд})_3]$. Одна з конформацій (*C*) являє собою одношапковий октаедр, в якому монодентатний ліганд займає шапкову позицію, а три бідентатні ліганди розташовані на еквівалентних ребрах поліедра. Інша конфігурація (*D*) є проміжною між пентагональною біпірамідою й одношапковою тригональною призмою. Можливі й проміжні структури між граничними ідеальними конфігураціями. Форма поверхні потенціальної енергії за певного співвідношення ефективних довжин зв'язків R (монодентатний ліганд)/(бідентатний ліганд) змінюється: якщо $R > 1$, стабільності набуває конфігурація *C*, за $R < 1$ — конфігурація *D*; обидві конфігурації мають співставну стійкість за дуже низьких значень R та за $R \approx 1$.

Результати дослідження кристалічних структур вказують, що присутність у складі комплексів нейтральних лігандів приводить до $R > 1$, а наявність заряджених лігандів (O^{2-} , Cl^-) характеризується $R < 1$. Очікувана асиметрія бідентатних лігандів у конфігураціях *C* та *D* практично не залежить від значення β , але зростає зі зменшенням R . Як відзначалося, конфігурація *B* є проміжною між пентагональною біпірамідою й одношапковою тригональною призмою і, як показують розрахунки, зі зростанням НКР бідентатний ліганд все більше повертається, відходячи від положення, характерного для пентагональної біпіраміди, і зміщуючись до положення, характерного для тригональної призми.

Комплекси $[M(\text{бідентатний ліганд})_2(\text{монодентатний ліганд})_2]$ з бідентатними лігандами, які мають відносно великі значення НКР ($b = 1,2-1,5$) і беруть участь у формуванні п'яти- та шестичленних хелатних циклів, зазвичай являють собою невикривлені октаедричні транс-структури. Однак, зі зменшенням НКР сформований двома комплементарними бідентатними лігандами чотирикутник викривляється, перетворюючись у трапецію чи ромб, з відповідно синхронізованою зміною позицій монодентатних лігандів. Ступінь викривлення зростає зі зменшенням значення НКР. У випадку, коли донорні атоми бідентатних лігандів мають різну природу, можливе утворення трьох цис- і двох транс-октаедричних ізомерів з незначними енергетичними відмінностями, що підтверджено наявні-

стю всіх п'ятьох ізомерів за структурною ідентифікацією.

3.6. Реакції із оксигенвмісними реагентами

У спектрах ЕПР розчинів системи $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ –пірокатехін (H_2R)–ДМФА спостерігаються сигнали зі значенням $g_0 = 1,942$ і $1,936$. Співвідношення інтенсивностей сигналів залежить від концентрації пірокатехіну; аналіза такої залежності показала, що сигнал з $g = 1,936$ відповідає комплексу зі співвідношенням $\text{Mo(V)}:\text{H}_2\text{R}$, що дорівнює 1:2 [8].

Підвищення концентрації комплексанта або зменшення кислотності не приводить до утворення форми $[\text{MoOC}(\text{RH})_3\text{ДМФА}]^-$, але в спектрі ЕПР спостерігається сигнал з $g = 1,948$, зумовлений, з урахуванням внеску лігандів у величину g -фактора, комплексами $[\text{MoOCl}_2\text{RДМФА}]^-$ і $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$. За 77 К в розчинах виявляється кілька ліній, серед яких з подальшим зменшенням кислотності зростаючу інтенсивність має лінія з параметрами для комплексу $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$ (табл. 1).

Для вивчення складу комплексів і особливостей зміни кислотно-основних характеристик розчинів паралельно зі спектрофото- і радіоспектрометричними вимірами проводилося потенціометричне рН-титрування [13]. На підставі сукупності даних розраховано діаграму стану Mo(V) в цій системі (рис. 1, а).

В інтервалі $\text{pH} = -2,0-0$ за відсутності пірокатехіну утворюється діамagnetна форма $[\text{MoO}(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Solv}]_n$, що з подальшим титруванням переходить у гідроксид, який із зростанням концентрації OH^- розчиняється з утворенням $\text{MoO}(\text{OH})_5^{2-}$. Якщо $\text{pH} \leq 3$, кількості еквівалентів як пірокатехінат-йонів, так і оксид- або гідроксид-йонів за відсутності пірокатехіну, що приєднується, є однаковими. Буферна область $\text{pH} 10-11$ відповідає титруванню вільного пірокатехіну, константа дисоціації якого становить $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$.

В спектрах ЕПР розчинів з $\text{pH} 2,0-7,5$ співіснують лінії з $g = 1,951$ та $1,934$.

Зростання значення g -фактора від 1,947 до 1,951 у випадку оксигенвмісних лігандів викликане додатковим хелатним ефектом, тобто збільшенням числа координованих йонів R^{2-} , концентрація яких зростає в умовах зростання рН. Якщо врахувати також, що перехід від комплексу $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ з $g = 1,947$ до форми з $g = 1,951$ супроводжується зміною симетрії (спектер ЕПР розчину за 77 К описується спін-Гамільтоніаном для аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,929$, $g_{\perp} = 1,959$), то можна припустити, що із $\text{pH} = 1,5-4,0$ в розчині утворюється комплекс MoR_3^- .

За взаємодії $(\text{MoCl}_5)_2$ з пірокатехіном в середовищі толуолу виділено сполуку HMoR_3 , в спектрі ЕПР якої спостерігається лінія з параметрами $g_{\parallel} = 1,929$, $g_{\perp} = 1,960$.

Врахування внеску оксигенвмісних моно- і бідентатних лігандів

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри ЕПР пірокатехінатних комплексів Мо(V).¹

Формула	Cl ⁻			Br ⁻
	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_0
MoOHal ₄ Solv ⁻	1,949	1,970	1,937	1,993
MoOHal ₃ Solv ₂	1,942	1,960	1,935	1,973
MoOHal ₃ (RH)Solv ⁻	1,942	1,958	1,934	1,974
MoOHal ₂ (RH) ₂ Solv ⁻	1,936	1,949	1,931	1,956
MoOHal(RH) ₃ Solv ⁻	—	—	—	1,938
MoOHal ₂ RSolv ⁻	1,947			1,968
$g_1 = 1,967$				
MoOR ₂ Solv ⁻	1,947	$g_2 = 1,945$		1,947
$g_3 = 1,927$				
MoR ₃ ⁻	1,947	1,929	1,959	1,952
[MoO(OH)RSolv] ₂ ⁰	1,951	1,980	1,911	1,935
$g_1 = 1,948$				
[MoO(OH) ₂ RSolv] ⁻	1,934	$g_2 = 1,935$		1,932
$g_3 = 1,918$				
MoO(OH) ₅ ²⁻	1,920	1,896	1,938	

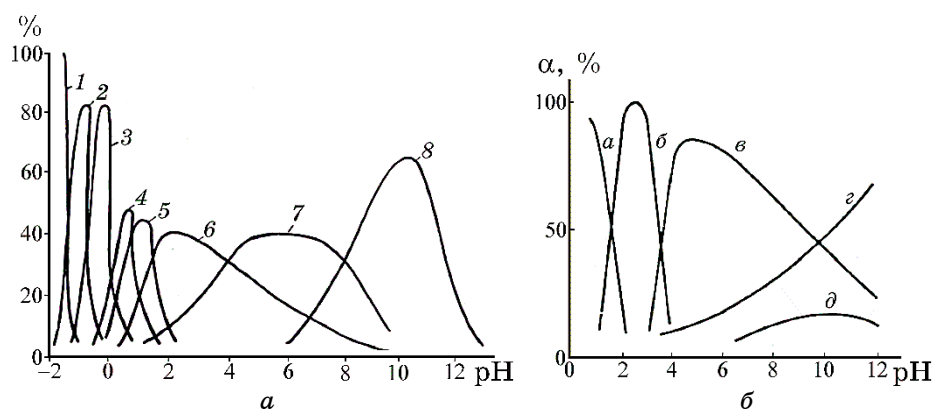
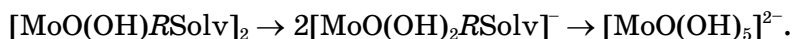


Рис. 1. а) Діаграма розподілу Мо(V) між парамагнетними формами пірокатехінатних комплексів; [Мо(V)]=0,02 г-йон/л, [H₂R]=2 мол/л. 1 — [MoOCl₄Ac]⁻, 2 — [MoOCl₃(RH)Ac]⁻, 3 — [MoOCl₂(RH)₂Ac]⁻, 4 — [MoOCl₂RAc]⁻, 5 — [MoOR₂Ac]⁻, 6 — [MoR₃]⁻, 7 — [MoO(OH)R]₂O₂, 8 — [MoO(OH)₂R]⁻; б) діаграма розподілу Мо(V) між парамагнетними формами хінаксалінтдітлатних комплексів в DMFA; [Мо(V)]=0,025 мол/л, [HQS₂]=0,5 мол/л. а — MoOCl₄DMFA⁻, б — MoOCl₂(QS₂)DMFA⁻, в — MoO(QS₂)(HQS₂)₂⁻, г — MoO(QS₂)₃³⁻.²

показало, що величину g -фактора 1,934 зумовлено утворенням комплексу, в якому поряд з пірокатехінат-йонами R^{2-} координуються OH^- -йони. Утворення цього комплексу, як вказують результати спектрофотометрії розчинів зі змінною концентрацією Молибдену(V) і постійною концентрацією пірокатехіну, пов'язане з полімеризацією, причому розрахований фактор полімеризації близький до двох. Відсутність вбирання зеленого комплексу на катіониті і аніониті уможливило уявити виявлену сполуку у вигляді димеру $[MoO(OH)RSolv]_2$.

Підвищення рН до 8–11 супроводжується переходом зеленого забарвлення розчинів у червоне. За спектрами ЕПР водночас спостерігається перерозподіл $Mo(V)$ між формами з $g = 1,934$ й $1,932$. Спектри ЕПР розчинів за 77 К є анізотропними й описуються спіновим Гамільтоніаном для аксіальної (у випадку $g_0 = 1,934$) та ромбічної (для $g_0 = 1,932$) симетрії з параметрами $g_{||} = 1,980$, $g_{\perp} = 1,911$ і $g_1 = 1,948$, $g_2 = 1,935$, $g_3 = 1,918$ відповідно.

Потенціометричне рН-титрування суміші $Mo(V)$ –пірокатехін в ДМФА дало змогу встановити, що перехід зеленої форми в червону супроводжує приєднання до Молибдену одного еквівалента OH^- . Досліди щодо впливу концентрації пірокатехіну на утворення комплексу з $g_0 = 1,932$ показали, що в координаційній сфері $Mo(V)$ знаходиться один йон пірокатехіну. Отже, завершальний процес може бути описаний перетворенням



Зважаючи на те, що залучення пірокатехінат-йонів до формування координаційної сфери $Mo(V)$ у різному стані у вигляді моно- або бідентатних лігандів відзначено істотною різницею параметрів ЕПР сполук з відповідним домінуванням їх у складі, видалося важливим подальше накопичення експериментального матеріалу щодо виявлення взаємозв'язку між характеристичними проявами ЕПР і величиною металоциклу, особливостями його будови та зарядовим внеском до електронної структури кінцевого продукту комплексоутворення.

Взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ з $C_3H_6OH(PO(OH)_2) \cdot (H_2L)$ у ДМФА відбувається з утворенням комплексів $[MoOL'_2Cl]^0$ і $[MoOL''_2Cl]^{2-}$ з $g_0 = 1,945$, $g_{||} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,959$, $g_0^* = 1,944$ та $g_0 = 1,921$, $g_{||} = 1,845$, $g_{\perp} = 1,955$, $g_0^* = 1,918$ відповідно, в яких, як показує порівняння з аналогами, функціональні групи ліганду формують шести- (L') та чотиричленні (L'') цикли.

За температурною залежністю співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у спектрах ЕПР системи $MoOCl_3$ –нінгідрин–ДМФА з параметрами $g_0^I = 1,944$, $g_{||} = 1,935$, $g_{\perp} = 1,950$, $g_0^* = 1,945$ та $g_0^{II} = 1,943$, $g_{||} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,955$, $g_0^* = 1,943$ відповідно розрізнено

сполуки $[\text{MoOL}'_2\text{Solv}]^-$ і $[\text{MoOL}''_2\text{Cl}]^0$ з чотиро- (L') та п'ятичленними (L'') хелатними циклами, сформованими в площині координаційної сфери Молібдену(V) різними зарядовими комбінаціями донорних атомів функціональних угруповань реагенту ($=\text{CO}_2^{2-}$) й ($\text{O}=\text{C}-\text{CO}^-$).

Із входженням до координаційної сфери різних за конформаційною цупкістю лігандів конфігурація оточення Молібдену(V) викривиться по-різному: для кристалічного $[\text{MoO}(\text{AcAc})_2\text{Cl}]$ характеристичними є параметри $g_x = 1,950$, $g_y = 1,940$, $g_z = 1,927$, $g_0^* = 1,938$ в системах Молібдену(V) з щавлевою кислотою і незалежно від конкурувального йону (Cl^- , Br^- , I^-) домінують виявляється форма $[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{ДМФА}]^-$ з $g_0 = 1,936$, $g_1 = 1,920$, $g_2 = 1,938$, $g_3 = 1,933$.

Взаємодія $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з K_2CO_3 у ДМФА відбувається за послідовним заміщенням дво- та чотироплощинних хлоридних лігандів одним чи двома карбонат-йонами як 1,1'-бідентатними лігандами з утворенням комплексів, параметри ЕПР яких $^1g_0 = 1,944$, семикомпонентна НТС з $a_0^{\text{Cl}} = 2,7$ е, $g_{\parallel} = 1,968$, $g_{\perp} = 1,932$, $g_0^* = 1,944$ і $^{\text{II}}g_0 = 1,938$, $g_{\parallel} = 1,890$, $g_{\perp} = 1,962$, $g_0^* = 1,938$ дають підстави вважати, що за складом це — $[\text{MoOCl}_2(\text{CO}_3)\text{Solv}]^-$ (I) та $[\text{MoO}(\text{CO}_3)_2\text{Solv}]^-$ (II). Екстраполяція на випадок повного заміщення хлоридолігандів з використанням величини $\Delta g = 1,949 - 1,942 = 0,007$ приводить до орієнтовного значення $g_0 = 1,935$ для комплексу з двома бідентатними карбонат-лігандами $\text{MoO}(\text{CO}_3)_2^-$, що знаходить експериментальне підтвердження. Близькі параметри ЕПР ($g_0 = 1,934$, $g_{\parallel} = 1,952$, $g_{\perp} = 1,897$) характеризують комплекс $\text{MoO}(\text{SO}_3)_2^-$. Зростання кислотності розчину спричинює утворення конкурентоспроможних йонів HSO_3^- , що приводить до формування координаційної сфери Молібдену(V) бі- та монодентатними лігандами; у такому розчині співіснують комплекси $\text{MoO}(\text{SO}_3)_2(\text{HSO}_3)^{2-}$ ($g_0 = 1,928$) і $\text{MoO}(\text{HSO}_3)_4^{4-}$ ($g_0 = 1,919$).

За контакту розчину MoOCl_3 у ДМФА з мембраною, де активними групами є $R-\text{PO}_3\text{H}_2$, які утворюють на матричній поверхні комплекс з $g_{\parallel} = 1,881$, $g_{\perp} = 1,932$, $g_0^* = 1,914$, співставлення з параметрами домінують у розчині фосфатної кислоти сполуки $\text{H}_2\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$ свідчить про формування $\text{MoO}(\text{RPO}_3\text{H})_4^-$. Цей факт дав змогу визначити механізм міграції йонів Бору(III) та Феруму(III) через мембрану.

3.7. Молібденофосфатні системи

На підставі систематичних досліджень методом ЯМР запропоновано схему розчинювальної дії ортофосфорної кислоти в інтервалі температур 20–400°C щодо молібден-, вольфрам- і кадмійвмісних оксидних сполук, за якою процес зумовлений здатністю йонів H_4PO_4^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ і $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^-$ реагувати з ґратницевими йонами O^{2-} [14]. Висока реакційна здатність розчинника підтверджується даними

методу ЕПР, одержаними для системи $\text{MoCl}_5\text{--H}_3\text{PO}_4$, дослідженої за різних температур. Аналіза результатів уможливило зробити висновки, що спочатку під час сольволізу та заміщення хлоридних лігандів утворюється комплекс $\text{H}_2\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$ ($g_0 = 1,914$, $g_{\parallel} = 1,891$, $g_{\perp} = 1,928$). За конденсації $2\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ і видалення води та накопичення впродовж перебігу процесу $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \leftrightarrow \text{H}_4\text{PO}_4^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ йонів H_4PO_4^+ відбувається заміщення оксидоліганду й утворюється $\text{HMo}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6^-$ ($g_0 = 1,902$, $g_{\parallel} = 1,869$, $g_{\perp} = 1,919$). За створення умов, сприятливих для формування поліфосфатних кислот, відбувається утворення комплексів $\text{HMo}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($g_0 = 1,920$, $g_{\parallel} = 1,880$, $g_{\perp} = 1,939$). Таким чином, дія компонентів розчинника приводить до дестабілізації та заміщення кратнотзв'язаного атома Оксигену моно- і бідентатнокоординованими лігандами.

ЕПР-спостереження за перебігом комплексоутворення у ДМФА в системах MoOCl_5^{2-} із зростаючими концентраціями оксиетилідендифосфоновою чи метандифосфоновою кислот (H_4L) виявило низку різних за складом комплексів. Аналіза динамічної спектроскопічної картини показала, що взаємодія відбувається за двома схемами: формуванням сполук з одним і двома достатньо лабільними щодо трансформації шестичленними хелатними циклами та відповідним заміщенням у площині координаційної сфери двох і чотирьох хлоридолігандів ($g_0 = 1,937$ та $1,935$ в ряду, починаючи з $1,949$ для вихідної форми, $\Delta g = 0,012$) або ступеневим заміщенням хлоридолігандів монодентатними оксигенвмісними лігандами (g_0 , відповідно, $1,940$, $1,932$, $1,923$, $1,914$, і $\Delta g \approx 0,008$).

Функціональні особливості та стехіометричний надлишок (> 4) реагентів сприяють утворенню в розчинах розгалуженої мережі міжлігандних і міжмолекулярних гідрогенових зв'язків, що спричинює інверсію стану бідентатнокоординованих лігандів на перетині двох маршрутів і перетворень усіх сполук (в тому числі й проміжних з $g_0 = 1,929$ і $1,920$) у кінцеву форму з монодентатними лігандами складу $\text{MoO}(\text{H}_3\text{L})_5^{2-}$ і значенням g_0 , як і для $\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$, рівним $1,914$.

Введення у матрицю $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ на стадії топлення зростаючої кількості оксиду Mo_2O_5 до співвідношень $\text{Mo}:\text{Ti}$ $1:4$, $1:2$ й $1:1$ в спектрах ЕПР спостерігається постійний внесок у спектральну картину форми I з $g_1 = 1,937$, $g_2 = 1,891$, $g_3 = 1,860$, $g_0^* = 1,896$ з одночасним зростанням інтенсивності сигналу форми II з $g_{\parallel} = 1,870$, $g_{\perp} = 1,911$, $g_0^* = 1,897$. На цій підставі можна зробити висновок: йони Ti^{4+} займають у структурі КТР два типи октаедричних позицій, оксигенові поліедри яких формують два види тетраєдрових порожнин; чисельність перших обмежена, тому на перших стадіях допування Mo(V) розташовується в них; чисельність порожнин другого типу вища, тому місткість матриці щодо заповнення їх Mo(V) вища. Для

більш глибокої та предметної інтерпретації необхідне залучення результатів спостереження динаміки структурних характеристик матриці.

Водночас за спрямованого структурного Mo(V)-модифікування нанорозмірних зразків оксидів TiO_2 та MoO_2 за спектрами ЕПР ідентифікуються парамагнетні центри з $g_1 = 1,788$, $g_2 = 1,812$, $g_3 = 1,913$, $g_0^* = 1,937$ і $g_1 = 1,702$, $g_2 = 1,816$, $g_3 = 1,917$, $g_0^* = 1,812$ відповідно, що свідчить про стабілізацію координаційно ненасичених йонів Mo(V) у низькосиметричному, наближеному до тетраедричного, оксигенвмісному оточенні. До того ж, слід звернути увагу, що із зростанням координаційного числа, як це відбувається з утворенням $\text{Mo}(\text{Otbut})_5^0$, значення g зростає: $g_0 = 1,885$, $g_1 = 1,818$, $g_2 = 1,903$, $g_3 = 1,936$, $g_0^* = 1,886$ [23].

Обмінну антиферромагнетну взаємодію зафіксовано за зворотнім процесом: за сорбційного контакту розчину $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ ($g_0 = 1,949$) в диметилформаміді з радикалом гумінової кислоти ($g_0 = 2,0023$) сигнали не детектуються, але із введенням у систему кислотного реагенту знову спостерігаються з тією ж інтенсивністю.

3.8. Комплекси з нітрогенвмісними лігандами

У спектрах ЕПР розчинів системи $\text{MoOCl}_3\text{NaN}(\text{CN})_2\text{--ДМФА}$ із зростанням співвідношення $\text{N}(\text{CN})_2^{2-}:\text{Mo(V)}$ спостерігається невинне зменшення $g_{\text{еф}}$ сигналу від 1,949 ($\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$) до 1,942. Аналогічне явище ускладнення розділового спостереження сигналів ЕПР мало місце в системах $\text{MoOCl}_4\text{--L}^-\text{--Solv}$, де L^- — NCO^- , NCS^- , NCSe^- , N_3^- , коли через невеликі відмінності значень g_0 вихідного MoOCl_4^- (1,949) і кінцевого продукту реакції MoOL_4^- (1,936) і достатньо велику ширину ліній, зумовлених нерозділеною додатковою НТС від ядер ^{14}N лігандів, лінії окремих комплексів не виявлялися. Тому внаслідок перерозподілу Молібдену(V) між проміжними формами змінювалося лише значення $g_{\text{еф}}$ сумарного сигналу. Коли $[\text{N}(\text{CN})_2^{2-}]:[\text{Mo(V)}] > 4$, в спектрах ідентифікуються два сигнали з g , рівними 1,942 і 1,932. Порівняння ізотропних і анізотропних параметрів ЕПР комплексів Молібдену(V) з нітрогенвмісними лігандами дає підставу стверджувати, що взаємодія в досліджуваній системі відбувається у такий спосіб: за невеликих концентрацій ліганду в розчині утворюються $\text{MoOCl}_3[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ($g_0 = 1,946$) і $\text{MoOCl}_2[\text{N}(\text{CN})_2]^{2-}$ ($g_0 = 1,942$); в подальшому можливий і конкурентний процес — входження диціамідного йону до складу мономерних комплексів в якості бідентатного хелатного ліганду з утворенням $\{\text{MoOCl}_2[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Solv}^-\}$ і $\{\text{MoO}[\text{N}(\text{CN})_2]_2\text{Cl}\}$.

Аналізуючи характеристичні ознаки явища ЕПР у комплексотвірних системах, що еволюціонують, можна сформулювати уявлення щодо стадійності й особливостей формоутворення за участю сполук

Mo(V) і поліфункціональних реагентів у реакційних середовищах, сконструйованих з врахуванням завдань щодо створення продуктів специфічного складу й унікальною просторовою організацією [8].

3.9. Комплекси Mo(V) з циклічними амінами

При введенні Ru в розчин MoOCl_3 у ДМФА лінія в спектрі ЕПР розширюється, а значення g_{ef} зі зростанням концентрації Ru поступово зменшується і стає рівним 1,936 ($a_0^{\text{Mo}} = 51$ е). Спектр ЕПР розчину за 77 К є анізотропним і описується спін-Гамільтонієм аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,944$, $a_{\parallel} = 76$ е, $a_{\perp} = 38$ е, що характерне для заміщення хлорид-йонів у площині координаційної сфери Mo(V) чотирма нітрогенвмісними монодентатними лігандами. Поряд з цим, збільшення електропровідності із зростанням концентрації Ru та наявність у розчині позитивно заряджених частинок свідчать про утворення $[\text{MoORu}_4\text{Cl}]^{2+}$.

У розчинах MoOCl_3 в ДМФА зі зростанням вмісту *dipy* спостерігається збільшення ширини сигналу ЕПР з $g_{\text{ef}} = 1,945$. Подальше збільшення концентрації *dipy* приводить до появи та зростання інтенсивності лінії з $g_0 = 1,936$. Утворення форми з $g_0 = 1,945$ пов'язане з приєднанням молекули *dipy* як бідентатного ліганду та перерозподілом хлорид-йонів у координаційній сфері, а утворення форми з $g_0 = 1,936$ відбувається з повним витісненням хлорид-йонів, координованих у площині сфери, і пов'язане з появою в розчині, за даними електроміграції йонів, позитивно зарядженого комплексу.

За 77 К розчини, в яких домінують виявлені форми, в спектрах ЕПР спостерігаються анізотропні лінії, що описуються спін-Гамільтоніями для аксіальної та ромбічної симетрій з параметрами: $g_{\parallel} = 1,973$, $g_{\perp} = 1,931$, $a_{\parallel} = 87$ е, $a_{\perp} = 36$ е і $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,913$. Аналіза одержаних даних вказує, що результатом взаємодії компонентів у системі MoOCl_3 -*dipy*-Solv є утворення комплексів $[\text{MoOCl}_2\text{dipyCl}]$ і $[\text{MoOdipy}_2\text{Cl}]^{2+}$ [8].

Цікаве явище спостерігається в розчинах з великою концентрацією *dipy* (> 1 моль/л). В заморожених розчинах з підвищенням концентрації *dipy* спостерігається перерозподіл Mo(V) між формами з $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,913$ ($\text{MoOdipy}_2\text{Cl}^{2+}$) і $g_{\parallel} = 1,928$, $g_{\perp} = 1,944$, причому параметри останньої форми близькі до анізотропних параметрів описаних раніше комплексів $[\text{MoORu}_4\text{Cl}]^{2+}$ і $[\text{MoO}(\text{NCSe})_5]^{2-}$. Можна припустити, що із значним зростанням концентрації реагенту відбувається асоціація молекул *dipy*, яка спричинює перебудову координаційної сфери дипіридинільних комплексів Mo(V) — *dipy* координується лише одним атомом N.

В системі $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^{-1}$ з о-фенілендіаміном зі зміною кислотно-основних показників середовища в присутності гідроксиду тетрабутиламонію взаємодія відбувається за двома маршрутами: послідовним зростанням числа бідентатних лігандів (R^{2-}) у координа-

ційній сфері Мо(V) від $[\text{MoOCl}_2\text{RCl}]^0$ ($g_0 = 1,941$) до $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,932$, $g_{\parallel} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,939$) і MoR_3^- ($g_0 = 1,972$, $g_{\parallel} = 1,924$, $g_{\perp} = 1,996$), з меншим виходом формування із заміщенням аксіального оксидоліганду та площинного хлоридоліганду — кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPhNH})\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,961$).

3.10. Аміноціанатні комплекси

Для виявлення закономірності утворення різних нітрогеновмісних комплексів вивчено взаємодію *dipy* з $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{ДМФА}]^-$. У розчинах дипіридил-ціанатної системи спостерігається одна лінія ЕПР з $g_0 = 1,936$. За 77 К спектри ЕПР розчинів з різною концентрацією *dipy* відрізняються за формою, що свідчить про утворення низки комплексів з рівними або близькими ізотропними параметрами ЕПР. Із зростанням концентрації *dipy* домінує форма з $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,911$. Аналіза спектрів ЕПР порошків синтезованих різнолігандних координаційних сполук підтвердила висновок, що причиною виявленого ускладнення лінії заморожених розчинів є співіснування комплексів $[\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{dipy}(\text{NCO})]$ ($g_1 = 1,956$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,917$) і $[\text{MoOdipy}_2(\text{NCO})]^{2+}$ ($g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,935$, $g_3 = 1,911$), які мають близькі анізотропні параметри ЕПР.

Таким чином, в системах з *dipy* реальними є два типи сполук. Один з них існує за значних концентрацій *dipy* і не містить ацидоліганд у площині — $[\text{MoOdipy}_2\text{L}]^{2+}$. Параметри ЕПР іншого типу сполук залежать від природи аніону; їхній склад відповідає формулі $[\text{MoOL}_2\text{dipyL}]$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}$) [8].

ЕПР-спектроскопічні мірювання показують, що започатковує взаємодію між $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ та α -амінопіридином, для якого характеристичним є формування з одночасним кислотно-дисоціативним переходом від молекулярної до аніонної форми чотиричленного металоциклу у складі комплексу $[\text{MoOCl}_2(\alpha\text{-ArPh})\alpha\text{MPA}]^0$ з параметрами $g_0 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,947$, в площині координаційної сфери якого розташовані два хлоридоліганди і бідентатно зв'язаний нітрогеновмісний ліганд. В подальшому, із зростанням концентрації органічного реагенту та відповідної зміни кислотно-основної функції реакційного середовища еволюція складу та конфігурації координаційного оточення Мо(ІВ) здійснюється за додатковим входженням бідентатно зв'язуваних лігандів. Одного, за двома спряжено реалізовуваними маршрутами: із повним заміщенням площинних хлоридолігандів та утворенням комплексів $[\text{MoO}(\alpha\text{-ArY})_2]^+$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-$, молекула ДМФА) з параметрами $g_0 = 1,929$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,942$ або площинно-аксіальним розташуванням донорних атомів ліганду із заміщенням одного з площинних хлоридолігандів у транс-позиції по відношенню до кратко-

зв'язаного оксидоліганду з утворенням комплексу $[\text{MoO}(\alpha\text{-ARy})\text{Cl}(\alpha\text{-ARy})]^0$ з параметрами $g_0 = 1,934$, $g_{\parallel} = 1,919$, $g_{\perp} = 1,941$. Входження наступного бідентатного ліганду супроводжується як остаточним заміщенням хлоридолігандів, так і трансформуванням координаційної сфери від тетрагонально спотвореного октаедра у випадку вже зазначених сполук до пентагональної біпіраміди для $[\text{MoO}(\alpha\text{-ARy})_3]$ з трьома нееквівалентними бідентатними лігандами, що знаходить відображення у сукупності параметрів ЕПР ($g_0 = 1,932$, $g_1 = 1,947$, $g_2 = 1,931$, $g_3 = 1,917$).

За даними ЕПР виявлено різницю результатів взаємодії у ДМФА 1,1'-нітрогенвмісних реагентів з $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^{-1}$: у випадку дифенілгуанідину ступеневе заміщення хлоридолігандів у площині координаційної сфери Mo(V) з утворенням $[\text{MoCl}_2(\text{Ph}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH})\text{ДМФА}]^0$ ($g_0 = 1,940$, $g_{\parallel} = 1,922$, $g_{\perp} = 1,950$) та $\{\text{MoO}[\text{Ph}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}]_2\text{Cl}\}$ ($g_0 = 1,931$, $g_1 = 1,901$, $g_2 = 1,950$, $g_3 = 1,952$), а в системі з амінодіімідофенілфосфатом — первинне одночасне заміщення як аксіального оксидоліганду, так і одного з площинних хлоридолігандів з формуванням кратнотзв'язаного бідентатного ліганду у складі початкуючого новий тип сполук комплексу $\{\text{Mo}=\text{N}-\text{P}(=\text{NPh})_2\text{Cl}_3\text{ДМФА}\}^0$; про це свідчить зменшення значення g_0 1,960 у порівнянні з 1,964 для комплексу $\text{Mo}(\text{NPh})\text{Cl}_5^{2-}$, що зазвичай реєструється як Δg за одноактної зміни донорного оточення ($\text{Cl} \rightarrow \text{N}$) у площині координаційної сфери Mo(V) , та прояв НТВ у вигляді дублету з $a^P = 5,4$ е, спричиненої пониженням цупкості хелатного металоциклу у відзначеній послідовності залучених реагентів.

Зважаючи на схильність, що стимулюється комплексоутворенням з Mo(V) , обох аміногруп гуанідину до відщеплення йонів Гідрогену з формуванням фрагменту $=\text{C}(\text{NH})_2(\text{R}^{2-})$, спостереженням за спектрами ЕПР після повної витрати у взаємодії вихідних $[\text{MoOX}_4\text{ДМФА}]^-$ (де $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) та проміжних галогенідовмісних форм Mo(V) виникнення та послідовне зростання інтегральних інтенсивностей ліній з $g_0^{\text{I}} = 1,940$, $g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,957$ та $g_0^{\text{II}} = 1,931$, $g_1 = 1,901$, $g_2 = 1,939$, $g_3 = 1,952$ можна інтерпретувати як утворення комплексів аксіально симетричних $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ і пентагонально-біпірамідальних $[\text{MoOR}_3]^{3-}$ з трьома нееквівалентними бідентатними лігандами 1,1'- R^{2-} .

Правомірність уявлень, сформованих через узагальнення результатів мірянь ЕПР, підтверджується стереохемічно-спрямовано організованим, з дотриманням концентраційних стехіометричних та інших специфічних параметрів реакційного середовища комплексоутворенням Mo(V) з широким колом 1,1'-нітрогенвмісних реагентів з функціональними групами на основі різних елементів.

Тестування взаємодії продукту конденсації нафталальдегіда та рубіановодневої кислоти з $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ виявило, що в реакції з уні-

кальною внутрішньомолекулярною структурою, — псевдоароматичним циклом, — атомами, які формують координаційну сферу Мо(V), стають атоми Нітрогену. Для порівняння з дослідним значенням $g_0 = 1,937$ залучено параметри ЕПР модельних сполук $\text{MoO}(\text{dipy})_2\text{Cl}^{2+}$ (1,936), $\text{MoO}(\text{tdt})_2\text{Solv}^-$ (2,004), $\text{MoO}(\text{o-ATФ})_2^-$ (1,970).

3.11. Формування N-, S-донорного оточення Мо(V)

Шестикоординовані комплекси з бідентатними сульфурвмісними лігандами стали об'єктом низки досліджень і умовно розділені на групи з врахуванням аліфатичної й ароматичної визначальної структури основи [8]. Інтерес до вивчення їх зріс після того, як методом рентгеноструктурної аналізи було показано, що нейтральні комплекси Re, Mo, W, V мають структуру тригональної призми та легко піддаються реакціям електронного переносу, за яких конфігурація залишається незмінною.

Сpektри ЕПР Мо(V) з атомовим сульфуровим оточенням не виявляють ДНТС. Щоб одержати додаткову інформацію, замінено один з атомів Сульфуру у ліганді на атом Нітрогену N^{14} ($J = 1$) і методом ЕПР досліджено о-амінотіофеноляти Мо(V), а також, як інформаційно показові, сполуки Cr(V) (табл. 2; рис. 2, 3). Попередньо відомо, що утворення комплексів Ніклю з о-АТФ відбувається з відщепленням атомів Гідрогену тіо- й аміногрупи.

В спектрах ЕПР має виявлятися не менше 44 (11×4) ліній для $[\text{Mo}(\text{o-ATФ})_3]^-$ і 15 (5×3) ліній ДНТС для $[\text{Mo}(\text{matph})_3]^-$, оскільки тільки дві аміногрупи з трьох можна вважати еквівалентними.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри спектрів ЕПР амінотіофенолятних комплексів Мо(V) і Cr(V).³

Комплекс		Параметер					
Метал	Аденд	g	a^{H}, e	a^{N}, e	a^{P}, e	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Mo(V)	o-atph	1,988	—	—	—	$g_1 = 2,005$ $g_2 = 1,994$ $g_3 = 1,980$	
Mo(V)	o-matph	1,985	—	—	—	1,969	1,994
Mo(V)	o-atph, <i>bc</i> , <i>ddc</i>	1,991	2,5	5,0	—	1,979	2,002
Mo(V)	o-atph, <i>ddph</i>	1,993	2,2	4,4	30	1,980	2,014
Mo(V)	o-matph, <i>bc</i> , <i>ddc</i>	1,987	—	2,8	—	1,971	2,000
Cr(V)	o-matph	1,987	—	2,8	—	1,985	
Cr(V)	o-matph, <i>bc</i> , <i>ddc</i>	1,987	2,5	5,0	—	1,987	

Примітка: o-atph — о-амінотіофенол, o-matph — о-метиламінотіофенол, *bc* — бутилксантогенат, *ddc* — діметилдітіонкарбомінат, *ddph* — діетилдітіофосфат.

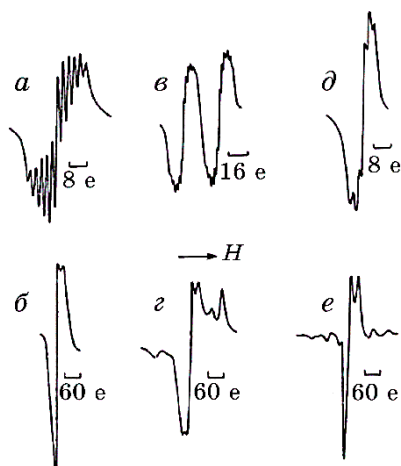


Рис. 2. Спектри ЕПР різнолігандних комплексів Мо(V) в толуолі: *a* — $\text{Moc}(\text{o-atph})_2$, 293 К, *б* — 77 К; *в* — $\text{Moddph}(\text{o-atph})_2$, 283 К, *г* — 77 К; *д* — $\text{Moc}(\text{matph})_2$, 213 К, *е* — 77 К.⁴

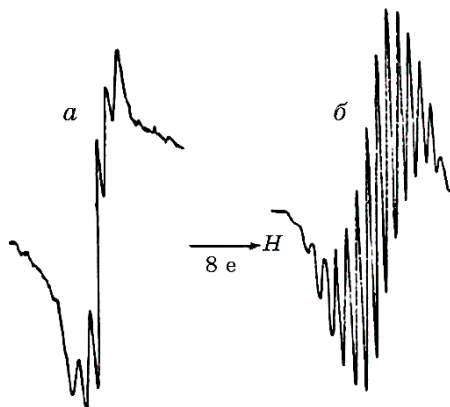


Рис. 3. Спектри ЕПР *matph* комплексів Cr(V): *a* — $[\text{CrO}(\text{matph})_2]$ в ДМФ, 185 К; *б* — $\text{CrK}(\text{matph})_2$ в толуолі, 293 К.⁵

Природньо, що замість таких розщеплень спостерігаються огинальні з $\delta H \cong 14$ е для комплексу Мо(V) з *o-atph* і з $\delta H \cong 11$ е для комплексу Мо(V) з *matph*.

Для Хрому важко очікувати конфігурацію тригональної призми. Спостережувану у спектрі ЕПР толуоловому розчину комплексу Cr(V) з *matph* ДНТС з 5 ліній можна віднести тільки за рахунок розщеплення від двох еквівалентних атомів ^{14}N аміногруп МАТФ. Оскільки комплекс має заряд, можна припустити, що, як і у випадку $\text{CrO}[(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH})]^-$, Cr(V) з *matph* утворює сполуку

$\text{CrO}[(\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3)]^-$. ДНТС з 15 ліній і відповідним розподілом інтенсивностей, яка спостерігається у толуолових розчинах різнолігандних комплексів Cr(V) з *matph* та *bc* і *ddc*, пояснюється тим, що розщеплення зобов'язане двом еквівалентним аміногрупам. Нульовий заряд комплексу та поява 15 ліній тільки в присутності *bc* і *ddc* доводить, що різнолігандний комплекс Cr(V) з *matph*-(*ddc*, *bc*) є шестикоординованим. Якщо прийняти тригонально-призматичну координацію, то, на відміну від експериментально спостережуваної, ідентифікувалася б ДНТС з відношенням інтенсивностей компонентів 1:1:1:2:2:2:3:3:3:2:2:1:1:1. Порівняння ДНТС шестикоординованих комплексів Cr(V) і Mo(V) з *matph*-(*bc*, *ddc*) також унеможливорює припускати тригональну призму у випадку координаційної сфери Хрому.

Рентгеноструктурна аналіза синтезованих комплексів Cr(V) і Mo(V) з о-амінотіофенолом (*o-atph*) і метил-о-амінофенолом (*matph*) виявила, що у комплексі $\text{Mo}(\text{o-atph})_3^0$ атоми Сульфуру утворюють основу тригональної призми і віддалі між ними скорочені, тим самим розширено клас сполук в яких реалізуються нековалентні взаємодії S...S.

Сpektри ЕПР комплексів Mo(V), *o-atph* і *matph* у ДМФА за 295 К описуються ізотропним спіновим Гамільтонієм. За 77 К у розчині системи *a-atph* Mo(V)-лінія від парних ізотопів набуває форму, характерну для ромбічної симетрії. Відповідний анізотропний спектр з *matph* Mo(V) описується спіновим Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 2).

Сpektри ЕПР від парних ізотопів Mo різнолігандних *bc*-, *ddc*-*o-atph* комплексів Mo(V) в толуолі за 293 К містять 11 еквідистантних ліній зі співвідношенням інтенсивностей 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 (рис. 2). Заміна *bc* і *bbc* на *bbph* приводить до подвоєння числа компонент спектру за рахунок розщеплення через взаємодію з ядром атома Фосфору ^{31}P ($I = 1/2$) (рис. 2). На рисунку 2, б і з наведено спектри ЕПР цих сполук у заморожених розчинах (77 К). Вони описуються спіновим Гамільтонієм для аксіальної симетрії. Із заміною протону аміногрупи *o-atph* на метильну групу замість 11-компонентної лінії Mo(V) з *bc*-, *ddc*-*o-atph* у розчинах комплексів Mo(V) з *matph* за 213 К спостерігається лінія з 5-компонентною ДНТС (рис. 2). За 77 К толуолові розчини системи Mo(V) з *КС*-, *ddc*-*matph* демонструють спектри ЕПР для аксіальної симетрії (рис. 2, е). У таблиці 2 наведено параметри ізотропних і анізотропних спектрів різнолігандних комплексів. У ДМФА за 185 К спектр ЕПР комплексу Cr(V) з *matph* парних ізотопів Хрому ($I = 0$) розщеплюється на 5 ліній (рис. 3). За 77 К спектр залишається ізотропним, але ДНТС не виявляється.

Сpektри ЕПР різнолігандних комплексів Cr(V) з *matph* та *bc* і *ddc* у толуолі за 293 К складаються з інтенсивної лінії від парних ізото-

пів Cr і чотирикомпонентної НТС від непарного ізотопу. З пониженням температури до 213 К центральна лінія розщеплюється на 15 еквідистантних ліній з приблизним співвідношенням інтенсивностей 1:6:17:32:48:64:77:84:77:64:48:32:17:6:1 (рис. 3, табл. 2).

ДНТС з 11 ліній у спектрах ЕПР комплексів Mo(V) з *bc*-, *ddc*-, *ddph*-*o*-*atph* з наведеним вище співвідношенням інтенсивностей можна пояснити взаємодією неспареного електрона Mo(V) з ядрами ^{14}N і ^1H двох еквівалентних аміногруп *o*-АТФ. ДТС з 5 ліній, яку було виявлено у комплексах Mo(V) з *bc*-, *ddc*-*matph*, зобов'язана розщепленню від двох еквівалентних атомів Нітрогену аміногруп *matph*. Нульовий заряд різнолігандних комплексів (толуолові розчини) і поява дублета від ^{31}P доводять, що хелатний вузол з *bc*, *ddc*, *ddph* бере участь у формуванні координаційної сфери Mo(V) у сполуках з *o*-*atph* і *matph*.

Через взаємодію $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з дитизоном(N, S) утворюються комплекси $[\text{MoOCl}_2(\text{N}, \text{S})\text{Cl}]^-$ з $g_0 = 1,967$, a_0^{N} (триплет) = 4,4 е та $[\text{MoO}(\text{N}, \text{S})_2\text{Cl}]$ з $g_0 = 1,986$, a_0^{N} (квінтет) = 1,87 е.

3.12. Взаємодія Молібдену(V) з дитіолами

Методами електронної, ІЧ- і ЕПР-спектроскопії та з використанням рН-потенціометричного титрування досліджено взаємодію Mo(V) з дитіолами (H_2R -хіноксалін-2,3-дитіол, H_2QS_2 , 3,4-димеркаптотолуол, H_2tdt) в неводних середовищах у присутності різних ацидолігандів із залученням MoR_3 і Mo_2R_5 . Визначено умови утворення комплексів у розчині: MoOX_3RH^- , $\text{MoOX}_2\text{RSolv}^-$, MoOXYRSolv і $\text{MoOXR}(\text{RH})^-$, де $X = \text{N}^{3-}$, NCS^- , NCS^+ , Cl^- , I^- , меркаптид-йон (AS^-), $Y = \text{Solv}$, HSO_4^- , а також $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-}$, $\text{MoOR}(\text{RH})\text{R}^{2-}$, $\text{MoOR}_2\text{RH}^{2-}$, MOR_3^{3-} [8].

У спектрах ЕПР розчинів систем $\text{MoOX}_4^- - \text{H}_2\text{R} - \text{Solv}$ поряд з лінією вихідного комплексу $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ ($g_0 = 1,949$) спостерігається поява лінії з $g_0 = 1,974$, а із зменшенням $[\text{Mo(V)}]$, а значить і $[\text{Cl}^-]$, — також лінії з $g_0 = 1,968$. У НМРА з додаванням H_2QS_2 спостерігається перетворення $\text{MoOCl}_4\text{НМРА}^-$ ($g_0 = 1,949$) і $\text{MoOCl}_3(\text{НМРА})_2$ ($g_0 = 1,942$) у форми з $g_0 = 1,974$ і 1,968 відповідно (рис. 4, а). З нагріванням $\text{MoOCl}_3(\text{ДМФА})_2$ або MoCl_5 у H_2SO_4 відбувається видалення HCl з утворенням кінцевого продукту $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ (табл. 3). Із введенням H_2QS_2 домінувальними стають форми з $g_0 = 1,974$ і 1,968. За 77 К спектри розчинів є анізотропними й описуються спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 3). Форму з $g_0 = 1,974$ у системі з дитіолом ідентифіковано за семикомпонентною ізотопною ДНТС як $\text{MoOCl}_2\text{dt}^-$. Наявність за 77 К семикомпонентної ДНТС в області $g_{\perp}$ ($a_{\perp}^{\text{Cl}} = 10$ е) для форми з $g = 1,975$ і чотирикомпонентної ДНТС у разі $g = 1,968$ ($a_{\perp}^{\text{Cl}} = 13$ е) (рис. 4, б, 1, 2, 4), а також пониження значення g -тензора зі зменшенням вмісту хло-

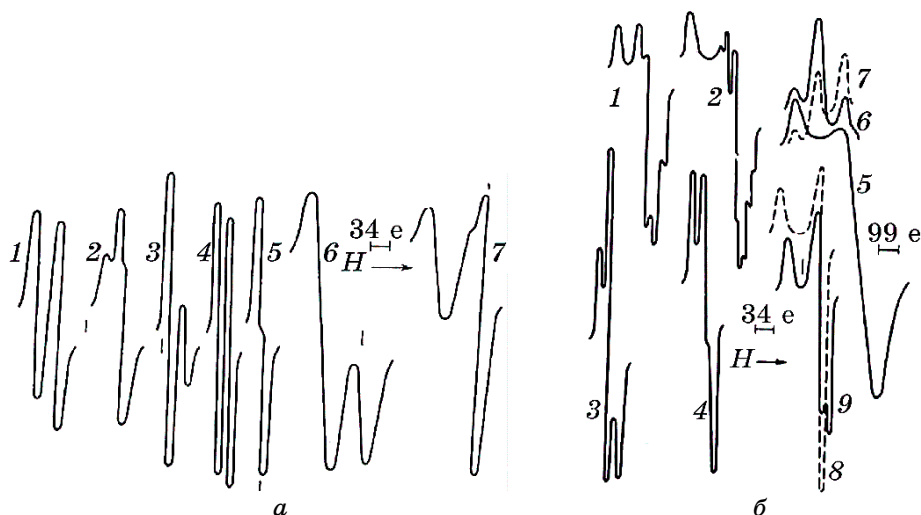


Рис. 4. Спектри ЕПР розчинів дитіолатних комплексів Mo(V). $T = 295$ К (а) і $T = 77$ К (б). $[Mo(V)] = 0,01$ мол/л. (а) 1 — $MoOCl_4DMFA + MoOCl_2RDMFA$; 2 — $MoOCl(HSO_4) \cdot RHSO_4^{2-} + MoOClR(RH)^- + MoOCl_2R(HSO_4)^{2-}$; 3 — $MoOCl_2RDMFA^- + MoOR(RH)^{2-}$; 4 — $MoOR(RH)^{2-} + MoOR_2DMFA^-$; 5 — $MoOR_2DMFA^- + MoR_3^-$; 6 — $MoOI_4AN^- + MoOIR(RH)^-$; 7 — $MoOI_4AN^- + MoOIR(RH)^- + MoOR_2AN^-$. (б) 1 — $MoOCl(HMPA)RHMPA^-$; 2 — $MoOCl_2R(HSO_4)^{2-}$; 3 — $Mo_2dt_5 + HMPA$; 4 — $MoOR^{2-} + MoR^{3-}$, pH = 12,2; 5 — $MoOI_4AN^-$; 6, 7 — $MoOI_4AN + MoOI_2RAN^- + MoOIR(RH)^-$; 8 — $MoOR(RH)^{2-}$ (HMPA); 9 — $MoOR(RH)R^{2-}(Py)$.⁶

рид-йонів у розчинах і величина $\Delta g = 0,009$ дають змогу віднести лінії, що спостерігаються в спектрах ЕПР, комплексам $MoOCl_2QS_2DMFA^-$ і $MoOCl(HSO_4)QS_2HSO_4^{2-}$, до складу яких H_2QS_2 входить як бідентатний ліганд.

Із введенням Mo_2dt_3 і Mo_2tdt_5 у HMPA в спектрах ЕПР спостерігається лінія з $g = 2,003$. За 77 К спектр ЕПР представляє суперпозицію двох ліній (рис. 4, б) аксіальної симетрії з $g_{\parallel} > g_{\perp}$ і $g_{\parallel} < g_{\perp}$ (табл. 3).

Передумова, що для $Mo_2dt_3^-$ $g_{\parallel} < g_{\perp}$, спростила розшифрування складного спектру, оскільки домінування форми з $g_{\parallel} > g_{\perp}$ із введенням до реакційної суміші HMPA свідчить про перетворення $MoR_3^- + O^{2-} \leftrightarrow MoOR_2^- + R^{2-}$.

Збільшення концентрації H_2QS_2 в системах $MoOCl_3^- - H_2QS_2 - DMFA$ та $MoR_3(Mo_2R_5) - H_2QS_2 - DMFA$ приводить до утворення форми з $g_0 = 1,993$.

Оскільки параметри ЕПР комплексів Mo(V) істотно залежать від числа та природи донорних атомів, для уточнення уявлення про комплексоутворення Mo(V) з дитіолами вивчено системи з іншими ацидолігандами: N_3^- , NCS^- , NCS_2^- , I^- . Крім ліній з $g_0 = 1,936$ і $1,970$, що належать псевдогалогенідним комплексам $MoOX_5^{2-}$ і $MoOX_2R^-$,

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри ЕПР дитіолатних комплексів Мо(V).⁷

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
MoOCl ₄ Solv ⁻	1,949	1,970	1,937
MoOI ₄ Solv ⁻	2,063	2,275	1,954
MoO(HSO ₄) ₅ ²⁻	1,920	1,883	1,938
MoO(HMPA) ₅ ³⁺	1,920	1,865	1,949
MoO(SA) ₄ Solv ⁻	1,985	2,018	1,962
MOOC1 ₂ RSO1V ⁻	1,975	2,014	1,953
MoOI ₂ RSolv ⁻	2,032	2,189	1,957
MoO(NCSe) ₂ RSolv ⁻	1,970		
MoOCl(HMPA)RHMPA ⁰	1,968	1,998	1,950
MoO(NCS)(HMPA)R ⁰	1,964		
MoOClRRH ⁻	1,985		
MoO(N ₃)RRH ⁻	1,980		
MoOIR(RH) ⁻	2,012	2,087	1,975
MoOR(SA) ₂ ²⁻	1,993		
MoOR(RH) ²⁻ (DMFA)	1,993	2,030	1,975
MoOR(RH)R ²⁻ (Py)	1,993		$g_1 = 2,020$ $g_2 = 1,985$ $g_3 = 1,971$
MoOR ²⁻	2,003	2,010	1,998
MoR ³⁻	2,008	1,989	2,019

спостерігаються неідентифіковані раніше лінії з $g_0 = 1,980$ і $1,993$ (табл. 3).

Цікаве явище спостерігається в системі MoOI₄⁻–MoOR₃(Mo₂R₅)–AN (крім зазначених компонентів, зважаючи на відмінності донорної активності лігандів, в системі знаходився надлишок NaI). За 295 К в спектрах ЕПР серії розчинів з постійною концентрацією MoOI₄⁻ і змінним вмістом дитіолату Молибдену відбувається зменшення інтенсивності сигналу йодидного комплексу ($g_0 = 2,063$) і зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 2,012$ і $2,004$ (рис. 4, а, б, 7). В охолоджених розчинах, що містять надлишок MoOI₄⁻ по відношенню до дитіолату Молибдену, поряд із зазначеними спостерігається анізотропна лінія (рис. 4, б, 5–7), для якої показано більш інформативну частину спектру в області $g_{\parallel}$, описувана спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 4) і зумовлена утворенням MoOI₂R⁻. Для розуміння ефекту необхідно враховувати не стан рівноваги, а кінетику процесу комплексоутворення. Відомо, що йодид-йон є нуклеофільним реагентом, оскільки реагує швидко, хоча стійкість утворених ним сполук може бути меншою, ніж стійкість сполук, утворених іншими реагентами. В умовах швидкого охолодження

ТАБЛИЦЯ 4. Параметри ЕПР різнолігандних дитіолатних комплексів Мо(V).⁸

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	
$[\text{MoOR}_2\text{v}]^-$	2,003	2,010	1,998	
$[\text{MoO}(\text{dtc})_3]^0$	1,972	1,989	1,964	
$[\text{MoO}(\text{dtp})_2(\text{HSO}_4)]^0$	1,979	$g_{\parallel} \approx g_{\perp} = 1,980$		
	$p_{a0} = 0,72 \text{ мТл}$			
MoR_3^-	2,008	1,989	2,019	
$[\text{MoOR}(\text{dtc})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,974$	$g_2 = 1,985$	$g_3 = 2,005$
$[\text{MoOR}(\text{dlplv})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,973$	$g_2 = 1,986$	$g_3 = 2,007$
$[\text{MoOR}(\text{butc})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,973$	$g_2 = 1,985$	$g_3 = 2,006$
$[\text{MoOR}(\text{dtc})_2]^-$	1,979	1,992	2,019	
$[\text{Mo}(\text{tdt})_2\text{dtplv}]^0$	2,000	$g_1 = 1,974$	$g_2 = 2,002$	$g_3 = 2,027$
	$p_{a0} = 2,6 \text{ мТл}$			
$\text{Mo}[(\text{tdt})_2\text{dtc}]^0$	2,001	$g_1 = 1,975$	$g_2 = 2,003$	$g_3 = 2,028$
$[\text{Mo}(\text{tdt})_2\text{butc}]^0$	1,999	$g_1 = 1,976$	$g_2 = 2,003$	$g_3 = 2,026$
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{dtc}]^0$	1,991	1,974	2,002	
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{dtplv}]^0$	1,993	1,980	2,001	
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{butc}]^0$	1,991	1,978	2,000	
$[\text{Mo}(\text{abt})_3]^-$	1,988	$g_1 = 2,005$	$g_2 = 1,990$	$g_3 = 1,975$
$[\text{MoR}_2(\text{RcuSCN})]^-$	2,001	2,016	1,991	
	$\text{Cu}_{a0} = 0,6 \text{ мТл}$			
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{dtc}]^0$	2,000			

розчину входження йодид-йонів до координаційної сфери Мо(V) фіксується. З подальшим введенням у систему дитіолу Мо(V) існує у вигляді форми з $g_0 = 1,993$.

За взаємодії $\text{MoO}(\text{HMPA})_5^{3+}$ (табл. 3) з H_2QS_2 спостерігається форма з $g_0 = 1,993$, тобто оксигенвмісний ліганд і H_2QS_2 не утворюють різнолігандного комплексу, хоча з галогенід- або псевдогалогенід-йонами різнолігандні дитіолатні комплекси формуються.

В спектрах ЕПР розчинів систем $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з H_2QS_2 або H_2tdt в інтервалі рН 1,2–5 спостерігається лінія з $g_0 = 1,975$, характерна для $[\text{MoOCl}_2\text{RCl}]^{2-}$. Підвищення рН до 5–8,5 супроводжується заміщенням ще двох атомів Хлору атомами Сульфуру H_2QS_2 , який входить в площину координаційної сфери як монодентатний ліганд з утворенням $\text{MoOQS}_2(\text{HQS}_2)^-$ ($g_0 = 1,993$). Представляло інтерес порівняти властивості виявленого комплексу та комплексу, що містить в координаційній сфері Мо(V) моно- та бідентатний сульфурвмісні ліганди. Вивчення системи $\text{MoOCl}_4^- - \text{RSH}$ –Ру методом ЕПР показало, що в комплексі MoOCl_4^- відбувається послідовне заміщення хлорид-йонів меркаптид-йонами з утворенням $\text{MoO}(\text{RS})_4^-$.

Як видно, дитіолатний комплекс з $g_0 = 1,993$ існує в системах з різноманітними конкурувальними лігандами. Його утворення відбувається і за взаємодії H_2R з $[MoO(RS)_4Solv]^-$ ($g_0 = 1,985$) і $MoO(R)_2^-$, в складі якого ліганд є бідентатним. Розрахунок за емпіричним правилом адитивної зміни параметрів ЕПР різнолігандних комплексів з моно- і бідентатними лігандами, враховуючи умови їх утворення, дає підстави вважати, що склад сполуки з $g_0 = 1,993$ відповідає формулі $MoOR(RH)_2^-$, а форми з $g_0 = 1,985, 2,012, 1,980$, що знайдені в системах з хлорид-, йодид і псевдогалогенід-йонами відповідно, є комплексами $MoORX(HR)^-$, де $X = Cl^-, I^-, N_3^-, NCS^-, NCS_2^-$. Утворення комплексу $MoOX_3RH^-$ ($g_0 = 1,944$) тільки в присутності псевдогалогенід-йонів пов'язане з високою донорною активністю останніх.

Вивченням спектрів ЕПР розчинів за 77 К, що містять $MoOR(RH)_2^-$, виявлено дві форми, лінії яких описуються спіновим Гамільтонієм для аксіальної та ромбічної симетрій (рис. 4, б, 8, 9; табл. 3). Перша з них, виявлена в середовищі НМРА, переходить в другу із введенням у систему етилату Натрію. Послідовність появи ліній в умовах зростання рН і параметри ЕПР за 295 К і 77 К (табл. 3) вказують на трансформацію $MoO(QS_2)_2Solv^-$ у $MoO(QS_2)_3Solv^{3-}$ ($g = 1,980$), координаційна сфера якого може являти собою пентагональну біпіраміду, в площині якої знаходиться п'ять атомів сульфідного Сульфуру від двох нееквівалентних екваторіяльно розташованих бідентатних лігандів і одного, координованого також в аксіальній позиції, що й приводить до зменшення значення g_0 . Таким чином, реальною є низка перетворень:



За рН > 12 спостерігається поява лінії з $g_0 = 2,008$ ($Mo(QS_2)_3^-$), що свідчить про заміщення аксіального оксид-ліганду.

На підставі вимірів інтенсивності та врахування ширини ліній у спектрах ЕПР розраховано діаграму розподілу $Mo(V)$ між парамагнетними формами в залежності від рН (рис. 1, б).

Порівнюючи параметри ЕПР комплексів $MoO(унітіол)_2^-$ ($g_0 = 1,999, g_{||} = 2,046, g_{\perp} = 1,974, g_0^* = 1,998$) і $MoO(толуол-3,4-дітіол)_2^-$ ($g_0 = 2,003, g_{||} = 2,0410, g_{\perp} = 1,982, g_0^* = 2,002$), слід відмітити різницю внесків ароматичних та аліфатичних фрагментів реагентів у електронну структуру відповідних комплексів.

Для конформаційно лабільного дитіолу $Ph(CH_2SH)_2$ взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ у ДМФА супроводжується концентраційно залежною динамічною суперпозицією сигналів у спектрах ЕПР з послідовною зміною значень $g_0 = 1,949, 1,959, 1,969, 1,979, 1,989$, що свідчить про відсутність хелатного ефекту у зв'язуванні ліганду за умовно довільного послідовного заміщення хлоридних лігандів.

За часткового заміщення хлорид-йонів у $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ виявлено комплекс $[\text{MoOCl}_2(\text{S}_2\text{AsR}_2)\text{Solv}]^-$ з параметрами: $g_0 = 1,967$, $g_1 = 2,013$, $g_2 = 1,947$, $g_0^* = 1,966$, $a_0^{\text{Mo}} = 51$ е, $a_0^{\text{As}} = 43$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 8$ е та комплексу $\{\text{MoOCl}_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Se})_2]\text{Solv}\}^-$, що характеризується триплетом септетів з $g_0 = 1,953$, $a_0^{\text{Mo}} = 52$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 2,5$ е, $a_0^{\text{Se}} = 30$ е.

3.13. Генеза структур 1,1'-дитіолатів Молибдену(V)

Для з'ясування хемізму утворення, стереохемії та стану 1,1'-дитіолатів Мо(V) систематично вивчено продукти взаємодії у системах $\text{Mo(V)OX}_4 - n\text{Solv}n^{-1} - \text{HL} - \text{Solv}$, де $X = \text{Cl}^-$, NCS^- , HSO_4^- , $L = \text{dtc}^-$, butc^- і dtph^- йони, $\text{Solv} = \text{AN}$, толуол, Ру, ДМФА, сірчана кислота [15].

За взаємодії MoOX_4Solv у ДМФА із зростаючим вмістом dtc^- , butc^- і dtph^- у спектрах ЕПР розчинів поряд з лінією вихідних форм спостерігається послідовна поява та збільшення інтенсивності низки ліній. Наявність ДНТС від ядер ^{31}P , ^{35}Cl або ^{14}N , значення анізотропних параметрів свідчать про утворення різнолігандних комплексів Мо(V), в тому числі й площинно п'ятикоординаних (рис. 5, III–V, VII).

Незалежно від природи 1,1'-дитіолату, значення параметрів ЕПР утворюваних тетрагонально-викривлених октаедричних різнолігандних комплексів, які містять у площині координаційної сфери

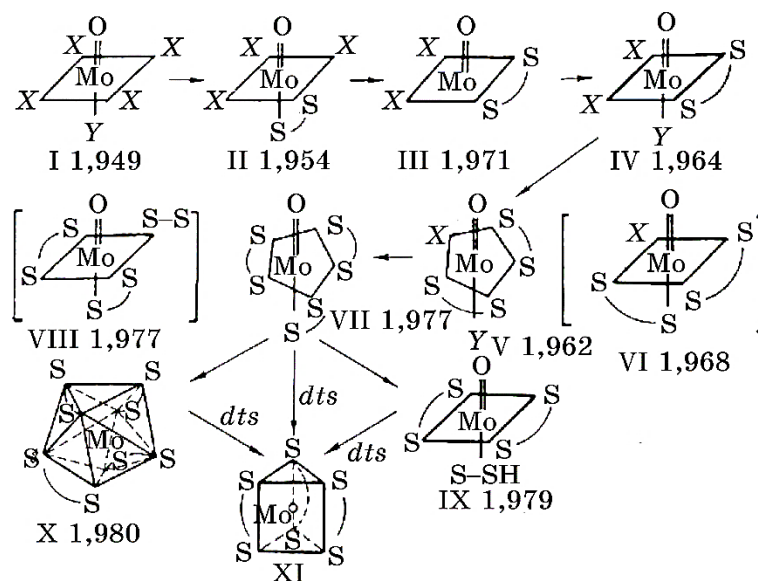


Рис. 5. Послідовність входження 1,1'-дитіолат-йонів у координаційну сферу Молибдену.⁹

один 1,1'-дитіолат-йон, моно- або бідентатно координований, знаходяться у відповідності з правилом адитивного внеску донорних атомів відзначених лігандів.

У сірчаній кислоті за взаємодії $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ з dtphNa виявлено комплекс з $g_0 = 1,978$ і $a_0^{\text{P}} = 6,3$ е. За 77 К сигнал залишається ізотропним: $g_{\parallel} \approx g_{\perp} = 1,978$. Для комплексів, що утворюються в системах з йонами інших реагентів і мають схематичний склад IX, $g_0 = 1,978$. Підтвердженням знаходження у площині комплексу двох еквівалентних бідентатних лігандів є наявність у спектрах ДНТС, що виникає у вигляді триплету за взаємодії неспареного електрона з ядрами двох атомів Фосфору ($J = 1/2$). Значення $^{\text{P}}a_0$ визначається формою дитіофосфатного ліганду, що координується. Для IX, утвореного на поверхні MoO_3 , знайдено $^{\text{P}}a_0 = 4,0$ е. Збіг значень g_0 вказує на ідентичність найближчого оточення Mo(V) у зазначених комплексах (4S). Виявлену різницю значень $^{\text{P}}a_0$ можна зрозуміти, враховуючи можливість мезомерного перетворення дитіофосфат-йону $\text{R}_2\text{PS}_2^{2-} \leftrightarrow \text{R}_2\text{P}^-\text{S}_2^-$. Дійсно, в спектрах ЯМР ^{31}P диметилформамідного (форма XII) і сірчанокислого розчинів dtphNa (форма XIII) спостерігаються сигнали з $\delta = 118,9$ і $110,8$ м.ч. відповідно.

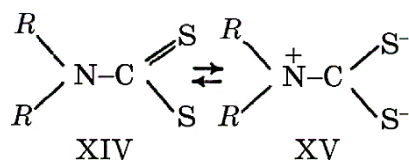
Відхил розрахованих величин g_0 від експериментальних для комплексів, що утворюються з 1,1'-дитіолами, виникає через невідповідність уявлень про перебіг заміщення лігандів у координаційній сфері Mo(V) реальним процесам. Зазвичай розглядалася схема заміщення лігандів у комплексах з шестикоординованим центральним атомом, включеним у спотворений за рахунок приєднання короткозв'язаного оксидоліганду октаедр. Для Mo(V) недостатньо вивчено сполуки, утворення яких пов'язане зі збільшенням координаційного числа. Підставою цьому слугують результати рентгеноструктурної аналізи, які вказують на бідентатність всіх 1,1'-дитіолатолігандів у складі комплексів. В комплексах MoOL_3^0 це можливе за координаційного числа, рівного семи. Розрахунки енергії міжлігандного відштовхування для сполуки типу $[\text{E}(\text{бідентатний ліганд})_3(\text{монодентатний ліганд})]$ вказують на наявність комплексів, які містять ліганди, схильні утворювати чотиричленний цикл, у трьох конфігураціях.

Наявність заряджених монодентатних лігандів (у комплексах, що вивчаються, це — O^{2-}) може сприяти утворенню пентагональної біпіраміди, в якій у площині комплексу MoOdtc_3 знаходяться два нееквівалентних бідентатних ліганди: один з них пов'язаний з центральним атомом більш симетрично, ніж інший. Для дитіофосфатних лігандів ця асиметрія зростає із скороченням одного із зв'язків і може привести у граничному випадку до виявлення ДНТС тільки від одного атома ^{31}P , а далі — до некоректного висновку про входження в площину комплексу лише одного бідентатного ліганду. Тепер є всі підстави вважати комплекси складу MoOL_3 з

$g_0 = 1,972$ ізоморфними MoOdtc_3 , NbOdtc_3 , VOdtc_3 і MoNdte_3^- і такими, що мають структуру пентагональної біпіраміди, а для опису структурних перетворень у вивчених системах можна запропонувати схему на рис. 5.

У випадку комплексу V має виявлятися ДНТС тільки від одного бідентатного ліганду та галогенід- або псевдогалогенід-йону, що підтверджується експериментально. Зростання концентрації L^- приводить до заміщення ліганду X^- у комплексі V і переходу до форми VII. Зменшення значення g_0 цих комплексів у порівнянні з g_0 для гіпотетичних форм VI і VIII викликано зменшенням ковалентності зв'язку металу з одним із лігандів внаслідок збільшення його довжини. Подальше зростання концентрації dte^- приводить до утворення форми $\text{MoL}_4^+(X)$, в якій атоми, що координуються, розташовані у вершинах додекаедру. Збільшення значення g_0 до 1,980 з переходом від VII до X пояснюється заміщенням кратнов'язаного оксидного ліганду.

У H_2SO_4 комплекси VII, IX та X легко переходять у діамagnetну сполуку, яка характеризується звичайним для тригонально-призматичних трис-1,2-дитіолатних комплексів $\text{Mo(W, Re, U)}(\text{VI})$ вбиранням у видимій області спектру. Квантово-хімічні розрахунки показують, що виявлені переходи відносяться до внутрішньолігандних, локалізовані на атомах Сульфуру і тому мало залежать від природи атома металу та структури інших функціональних груп дитіолатних лігандів. Аналогічний ефект спостерігається і для dte^- , за участю у комплексоутворенні форми XV — продукту відомої у середовищі H_2SO_4 рівноваги:



На підставі одержаних даних комплекс XI можна представити у вигляді $[\text{Mo}(dte)_3][\text{H}_2\text{SO}_4]_3$. Висновки про склад, будову комплексу та стан ліганду у реакційному середовищі й координаційній сфері підтверджуються даними ЯМР ^{13}C . В спектрах ЯМР ^{13}C $\text{Na}dte$ у dmf і H_2SO_4 спостерігаються лінії з $\delta = 209,0$ і $145,2$ м.ч. відповідно, що свідчить про перехід $(\text{XIV}) \leftrightarrow (\text{XV})$. Сполук відзначеного типу аніони dtp^- і $bute^-$ не утворюють внаслідок малої вірогідності існування в описаних умовах мезомерної форми типу (XV).

Сукупність одержаних даних вказує на схожість складу та будови сполук Mo(V), які утворюються з однотипними, за донорною активністю, стеричним фактором і схильністю реагентів до мезомерного перетворення лігандами, а також природою міжлігандної взаємодії та можливістю перебігу окиснювально-відновної реакції за участю металу.

Внесок компонент електронної структури лігандів у підсумкову картину розподілення електронної густини між складовими координаційної сфери однотипних сполук Мо(V) визначається особливостями вихідного стану реагентів і, наприклад, у випадку $O=(Ph)=CS_2^{2-}(R^{2-})$ та $(NC)_2C=CS_2^{2-}(R^{2'})$ для $[MoOR_2DMFA]^-$ та $[MoO'R_2DMFA]^-$ істотно відрізняються та становлять $g_0 = 1,978$, $g_{||} = 1,991$, $g_{\perp} = 1,972$ та $g_0 = 1,979$, $g_{||} = g_{\perp}$ відповідно.

За даними ЕПР спостерігалось й ступеневе заміщення хлоридолігандів йонами MoS_4^{2-} у $[MoOCl_4DMFA]^-$ з утворенням $[MoOCl_4(MoS_4)Solv]^-$ ($g_0 = 1,965$) та $[MoO(MoS_4)_2Solv]^-$ ($g_0 = 1,981$), а у випадку L , — диетилдиселенокарбамінат-аніонів, — $[MoCl_2LDMFA]^0$ ($g_0 = 1,979$, $a^{Cl} = 3,5$ е) та $[MoOL_2Cl]^0$ ($g_0 = 2,009$).

Взаємодія $[MoOCl_4Solv]^-$ з $(CN)_2C=CS_2^{2-}$ відзначається еволюцією від тетрагонально викривленого октаедра $MoO[L_1]_2Solv$ ($g_0 = 1,981$) до пентагональної біпіраміди $MoO[L_1L_2L_3]$ ($g_0 = 1,975$) та додекаедра $[MoL_4]Cl^+$ ($g_0 = 1,980$), де L_1L_2 — площинна координація, L_3 — площинно-апикальна, а L_4 — реберна координація ліганду. Параметри ЕПР $[MoL_4]Cl^+$ ($g_x = 1,974$, $g_y = 1,984$, $g_z = 1,980$, $g_0^* = 1,9793$) виявилися чутливими до зміни аніону $[MoL_4]_2Mo_6O_{19}$ ($g_x = 1,989$, $g_y = 1,972$, $g_z = 1,978$, $g_0^* = 1,9707$). Взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ з $(NH_4)_2S_3$ завершується утворенням комплексу $MoO(S_3)_3^{2-}$ ($g_{||} = 1,963$, $g_{\perp} = 1,985$, $g_0^* = 1,978$).

Цікаві результати одержано під час дослідження комплексоутворення з 1,1'-лігандами, які формують різноатомове донорне оточення Мо(V): за взаємодії $[(R_2N)_2C=CSSe]^-$ як з $MoOCl_4Solv^-$, так і з $MoOBr_4Solv^-$ виявлено ізомери — продукти міграції донорних атомів за місцями координації: $[MoO(SSeC=CR_2)_2(SSe^*C=CR_2)]$ з $g_0 = 1,989$ і $[MoO(SSeC=CR_2)_2(S^*SeC=CR_2)]$ з $g_0 = 1,997$, де $*$ — аксіально координований атом.

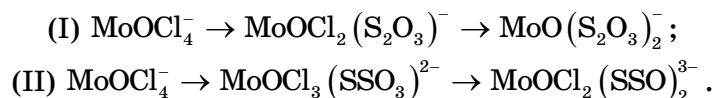
3.14. Тіосульфати Мо(V)

Відома класифікація, що враховує дентатність тіосульфатних лігандів у комплексах, потребувала додаткового обґрунтування та визначення меж застосування. Уривчасті відомості про перетворення електронної структури та зміни реакційної здатності йонів $S_2O_3^{2-}$ за дії різних чинників середовища вимагали уточнення.

Результати систематичних досліджень процесів заміщення площинних лігандів в октаедричних комплексах з утворенням $MoOX_{4-n}X'_nY$ для моно- (F, Cl, Br, I, OR, SR, NCS⁻ та ін.) або $MoOX_{4-2n}L_nY$ для бідентатно сульфур- і оксигенвмісних лігандів, які формують чотирочленний металоцикл, вказуючи на інформаційні можливості методу ЕПР, достатні для виявлення тонких особливостей стану тіосульфатних лігандів у координаційній сфері Молібдену(V) [8].

Із введенням у розчин $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ тіосульфату натрію в спектрах ЕПР, крім вихідної форми ($g = 1,949$), спостерігаються послідовна поява та зростання інтенсивності сигналів з $g_0 = 1,953, 1,957, 1,960, 1,969$ відповідно. З огляду на природу донорних атомів ліганду (O^- , $-\text{S}^-$) можна констатувати наступне: кількість форм Молибдену(V), які виникають, характер зміни інтенсивностей ліній і різниці значень g -фактора між ними (Δg) свідчать про приналежність виявлених сполук до різних схем заміщення хлоридних лігандів у координаційній сфері Мо(V). Факт збільшення величини g -фактора нових форм Мо(V) свідчить, як про участь у координації тільки атомів Сульфуру тіосульфатного ліганду, так і про наявність комплексів з одночасним входженням у координаційну сферу Мо(V) атомів Сульфуру й Оксигену ліганду. Зіставлення інкрементів внеску донорних атомів Оксигену ($\Delta g = 0,007$) і Сульфуру ($\Delta g = 0,009$) у порівнянні з аналогічним за будовою та складом оксотетрахлоромолибдато(V)-йонів вказує на утворення комплексів з одним ($g_0 = 1,953$) і двома ($g_0 = 1,957$) бідентатно координованими тіосульфатними лігандами. Оцінка значення g_0 комплексу $\text{MoO}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, виходячи з даних для аналогічних комплексів, що мають в якості донорних атомів тільки атоми Сульфуру або Оксигену, показує, що g_0 збігається з реально спостережуваним у системі значенням $g_0 = 1,957$.

Одержані дані дають підставу вважати, що комплексоутворення у системі з Мо(V) здійснюється за двома маршрутами згідно зі схемою



Природу форми з $g_0 = 1,969$ можна зрозуміти, беручи до уваги конкурентну здатність лігандів: донорна активність атомів по відношенню до Мо(V) зменшується з переходом від S до O, як і значення g_0 відповідних комплексів. Для уточнення характеру взаємодії Мо(V) з тіосульфат-йонами за даними ЕПР в якості вихідної форми використано також комплекс MoOBr_4^- ($g_0 = 1,996$). Із введенням у розчин $(\text{NH}_4)_2\text{MoOBr}_5^{2-}$ в ДМФА надмірної кількості безводного тіосульфату Натрію спостерігаються послідовна поява та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,976$ і $1,957$. Практичний збіг величин $g_0 = 1,957$ для кінцевих продуктів у системах з різними конкуруючими ацидолігандами, природа яких в разі входження їх у координаційну сферу зумовлює відмінності значень g_0 для комплексів аналогічного складу та будови, вказує, що виявлені сполуки є оксо-тіосульфатними комплексами $\text{MoOBr}_2\text{S}_2\text{O}_3^-$ і $\text{MoO}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ з розташованими у площині координаційної сфери бідентатними O-, S-лігандами.

3.15. Різномілігандні комплекси Молибдену(V) з 1,1 - та 1,2-дитіолами

Пошук взаємозв'язку між складом, будовою та хеміко-аналітичними характеристиками 1,1'- та 1,2-дитіолатних комплексів Мо(V), що формуються у різних середовищах, уможливив виявити ряд особливостей процесів утворення та генезу їхніх структур, встановити кореляції між величиною характеристичних спектроскопічних параметрів комплексів і формою лігандів, що координуються, наприклад, у разі їхнього тіон-тіольного перетворення. Особливо відзначаються окиснювально-відновні реакції за участю комплексів, що мають тригональну призматичну конфігурацію поліедра координаційної сфери.

З метою встановлення чинників, які сприяють стабілізації координаційної сфери Мо(V) тригонально-призматичної конфігурації трис-дитіолатів, визначення оптимальних умов утворення та характеристичних властивостей 1,1'- та 1,2-дитіолатів вивчено системи: $\text{MoOX}_5^- - \text{H}_2\text{R} - \text{HL}$, де X^- — F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , H_2R — толуол, 3,4-дитіол (*tdt*), хіноксалін-2,3-дитіол (*Qdt*), L^- — *dte*, *bc*, *dtph*, *Solv* — ДМФА, *ac*, *Py*; екстракція комплексів з розчинів проводилася толуолом [15]. Вихідними формами Мо(V) слугували, крім зазначених, сполуки MoR_3^0 та MoOL_3^0 . Із введенням у розчин комплексу $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ в ДМФА зростаючої кількості *HL* поряд з лінією вихідної форми ($g_0 = 2,003$) спостерігається поява та зростання інтенсивності лінії з $g_0 = 1,989$.

Розрахунок за правилом адитивності з використанням параметрів ЕПР комплексів $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ ($g_0 = 2,003$) і $[\text{MoO}(\text{dtph})_2\text{HSO}_4]^0$ ($g_0 = 1,979$), що мають деформовану октаедричну будову, показав, що лінію з $g_0 = 1,992$ зумовлено існуванням різномілігандного комплексу $[\text{MoORLSolv}]^0$, який містить площинні сульфурвмісні ліганди.

Подальше збільшення концентрації *HL* приводить до перетворення цього комплексу на форму з $g_0 = 1,979$. Таке ж значення g_0 має комплекс, у площині координаційної сфери якого розташовані два бідентатно пов'язані ліганди L^- , а саме, $[\text{MoOL}_2\text{L}']^0$, де L' — ліганд у транс-положенні до аксіального Оксигену. Однак припущення про його наявність у цих умовах виявляється безпідставним, оскільки для комплексів складу $[\text{MoOL}_2\text{L}']^0$ $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$, а для зазначеного комплексу $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (табл. 4), як було встановлено і для комплексу $[\text{MoOL}_3]^0$, що має конфігурацію пентагональної біпіраміди. Тому умови утворення та значення *g*-тензора дають підставу вважати, що комплекс з $g_0 = 1,979$ має склад $[\text{MoORL}_2]^-$ і аналогічну $[\text{MoOLL}_2]^0$ будову.

Спостерігати утворення описаних сполук можна і за взаємодії MoOL_3^0 з H_2R . Однак у цьому випадку за надлишку H_2R спостеріга-

ється перехід Молібдену(V) у виявлену раніше форму $[\text{MoOR}(\text{RH})_2]$, яка також має пентагонально-біпірамідальну будову.

Домогтися заміщення кратнов'язаного Оксигену без зміни рН середовища не вдається. Тому вивчено перехід Молібдену(V) у малополярне середовище, сам факт якого свідчить про відсутність заряду у стабілізованих у такій фазі сполук, тобто перенесення відбувається у вигляді $[\text{MoR}_3]^0$, у складі якого ступінь окиснення Молібдену дорівнює шести. Перетворення MoR_3^0 на MoR_3^- за дії дуже слабких відновників, а також наявність різнолігандних комплексів Мо(V) з 1,1'-дитіолат- і о-амінотіофенолят-йонами стали передумовою пошуку умов утворення комплексів складу $[\text{MoR}_2L]^0$. Із введенням в екстракційну систему поряд з H_2R зростаючої кількості НЛ спостерігається перехід MoR_3^0 у $[\text{MoR}_2L]^0$, що зумовило спостереження в спектрах ЕПР зростаючого за інтенсивністю сигналу з $g_0 = 2000$. Анізотропні спектри за 77 К для всіх L^- мають дуже близькі параметри (табл. 4). Про входження до складу виявленого типу комплексів одного ліганду L^- свідчить наявність ДСТС (дублет) від ядра ^{31}P ($J = 1/2$) у разі, коли L^- — дитіофосфат-йон.

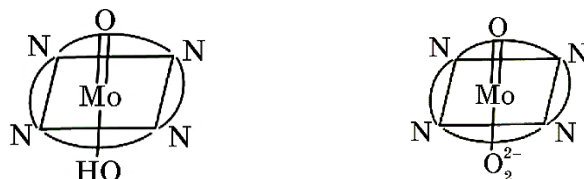
Слід відзначити, хоча це вимагає подальшого всебічного вивчення як самостійне явище, виявлене для дитіолатних систем вперше: для визначення закономірності зміни параметрів ЕПР різнолігандних комплексів Молібдену(V) шляхом заміщення частини дитіолатних лігандів у комплексах, що не містять кратнов'язаного атома Оксигену, іншими ацидолігандами, проведено реакцію з CuSCN . Однак замість очікуваного введення до координаційної сфери Молібдену(V) тіоціанат-йонів відбулося втілення молекули CuSCN з розривом одного з хелатних циклів у MoR_3^- та утворенням нової, раніше невідомої сполуки $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{R})_2(\text{RSSCu}(\text{SCN}))]^-$. Внаслідок значної делокалізації спінової густини d -електрона Молібдену(V) (табл. 4) виявляється внесок орбіталей Купруму(I) у молекулярну орбіталь комплексу, про що свідчить спостереження ДСТС від ядер $^{63,65}\text{Cu}$ ($J = 3/2$, $a_0^{\text{Cu}} = 0,6$ мТл).

Залишається відкритим питання щодо геометричної будови комплексів $[\text{MoR}_2L]^0$ і $[\text{MoR}_2(\text{NCSCuR})]^-$. Для комплексів $[\text{MoR}'_2L]^0$, де $R' = \text{abt}$, аналіза параметрів ЕПР уможливила вказати на ТП-конфігурацію координаційної сфери Молібдену(V). Рентгеноструктурна аналіза кристалів $[\text{MoR}'_2\text{dte}]^0$ підтвердила таку будову, хоча і виявила значне спотворення конфігурації через входження лігандів з п'яти- та чотирочленними хелатними циклами. Кут відхилення (θ) основ однієї щодо другої відносно вищої осі симетрії призми в комплексі $[\text{MoR}'_3]^0$ становив 7° , тоді як для $[\text{MoR}'_2L]^0$ $\theta = 31^\circ$.

3.16. Комплекси з полідентатними лігандами

За взаємодією $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з поліфункціональними реагентами мо-

жна відстежувати особливості перерозподілу електронної густини із зміною структури, числа та природи донорних атомів як халатного вузла, так і аксіальних лігандів:



Різниця складу комплексів Mo(V) з тетрадентатним N-лігандом фталоціаніном відзначається за параметрами ЕПР: $g_0^I = 1,967$, $g_{||} = 1,904$, $g_{\perp} = 1,998$, $g_0^* = 1,967$; $g_0^{II} = 1,973$, $g_{||} = 2,009$, $g_{\perp} = 1,965$, $g_{\perp} = 1,941$, $g_0^* = 1,972$; перехід від комплексу з $g_0 = 1,967$ до комплексу з $g_0 = 1,974$ також змінює константи дев'ятикомпонентної НТС від $a_0^N = 2,31$ е до $a_0^N = 2,8$ е.

Для систем з полідентатними однорідними симетричними чи асиметричними, або функціонально неоднорідними лабільними лігандами виникає завдання визначення способу, місця та пріоритетності у послідовності розташування їхніх донорних атомів за формування координаційної сфери металу.

Опис просторової будови комплексних сполук слід розглядати за двома аспектами: статичний і динамічний. Статика виявляє фіксовані просторові конфігурації, а динаміка розглядає рух і зміни цих структур у часі. Зважаючи, що часова шкала процесу заміщення лігандів простягається від 10^3 с до 10^{-9} с і є важливою для розуміння та передбачення особливостей поведінки комплексних сполук у різних хемічних процесах: каталізі, біохемічних процесах, формуванні функціональних матеріалів. Слід констатувати, що кількісна характеристика швидкості заміщення лігандів визначається природою атома металу, функціональною належністю й будовою реагентів і характеристиками середовища та відображає відсутність прямої кореляції між кінетичною та термодинамічною стійкістю цих сполук.

Як видно з наведеного вище фактичного матеріалу, для вивчення відносно повільних динамічних процесів і кінетично стабільних парамагнетних частинок продуктивним є застосування ЕПР-спектроскопії безперервної дії. Для вивчення швидкоплинних змін стану парамагнетних частинок та особливостей взаємодії їх з компонентами реакційного середовища застосовується методично розгалужена імпульсна ЕПР-спектроскопія, яка включає електронне спінове відлуння та низку супроводжувальних модуляційних ефектів, подвійний електрон-ядровий резонанс і забезпечує як високе спектральне розділення ($\cong 1$ ме), уможливорюючи виявляти слабкі сигнали, так і тонке часове ($\cong 10^{-11}$ с) розділення переходів.

Із застосуванням різних послідовностей імпульсів можна спосте-

рігати як електрон-ядрові взаємодії — свідчення взаємовідносин між парамагнетним центром і його ближнім оточенням на віддалі у десятки нм, так і більш делокалізовані у просторі електрон-електронні взаємодії, що приводить до одержання спрощених для аналізу спектрів і уможливорює ідентифікувати парамагнетні частинки у формах, які виникають за результатом хемічних реакцій та інших впливів. Когерентна й імпульсна спектроскопії мають свої специфічні області застосування в залежності від конкретних систем, цілей і завдань. Що особливо важливе: експериментально виявлено та теоретично обґрунтовано природній вплив магнетних полів на характер взаємодій у реакційних середовищах, бо хемічні перетворення пов'язані з електронними спінами реагентів, а магнетне поле, взаємодіючи зі спінами електронів, які беруть участь у йон-молекулярних трансформаціях, змінює їхній енергетичний стан, спричиняючи зміну енергії активації, швидкості та напрямку й селективності реакції. Це відкриття уможливило сформулювати алгоритм нового методу свідомого керування хемічними процесами із залученням не тільки зовнішніх, але й внутрішньо пов'язаних з ядрами атомів реагентів ($J \neq 0$) магнетних полів. На підґрунті останнього з зазначених ефектів запропоновано ефективний метод фракціонування ізотопів хемічних елементів. Під час виконання імпульсних мірянь внаслідок сукупного прояву релаксації наявних чи виникаючих їхніх станів функціональних перетворень і молекулярної рухливості може змінюватися характер різнорівневих взаємодій у системі. Для розділення внесків різних типів взаємодій у складних системах застосовують дво-, три- та чотириімпульсні послідовності з Фур'є-перетвором, багатовимірні експерименти електронно-спінового відлуння. Вимірюючи різноманіття спінової релаксації можна одержати детальну динамічну та структурну інформацію — крок у з'ясуванні природи та потенціалу реакційної здатності багатокомпонентних матеріальних утворень, а різницю часів релаксації різних парамагнетних частинок використати під час проектування та здійснення багатофакторних цілеспрямованих впливів.

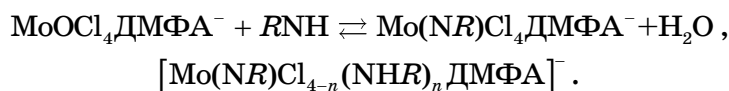
3.17. Заміщення кратнов'язаних лігандів у комплексах Mo(V)

Умови формування, особливості електронного устрою та властивості комплексів, що містять угруповання Mo=O, описано достатньо докладно. Разом з тим, у сполуках, що мають різну симетрію та містять метали різного ступеня окиснення, можуть існувати угруповання з кратнов'язаними сульфідо- (=S), селенідо- (=Se), імідо- (=N-R), гідразидо- (=N-NHR) і нітридо- (=N) лігандами. Їхнє формування спряжене з заміщенням моно-, бідентатних або інших кратнов'язаних лігандів, а також координацією бідентатних кра-

тнозв'язаних лігандів. Однак відомості про умови та механізм формування й властивості таких сполук обмежені. З метою накопичення та систематизації таких відомостей проведено дослідження реакцій утворення та вивчення особливостей електронної та просторової будови комплексів Mo(V) з кратнов'язаними лігандами [16–22].

Вихідними формами Mo(V) слугували MoCl_5 , MoOCl_3 , $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$, $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ і $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$. Нітроген- і сульфурвмісними реагентами вибрано, відповідно, н-бутиламін, анілін ($R\text{-NH}_2$), феніл-, бензилгідрозин (БГ), а також етил- і амілмеркаптан ($R\text{-SH}$).

Введення зростаючої кількості аніліну в розчин $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ приводить до появи в спектрах ЕПР, поряд з лінією вихідного комплексу, спочатку сигналу з $g_0 = 1,964$, потім збільшення концентрації PhNH_2 зумовлює послідовну появу та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,960, 1,956, 1,952, 1,948$. Число ліній у спектрі ЕПР, порядок зміни величини g -фактора, величина Δg із переходом від однієї форми до іншої, а також зростання анізотропії параметрів ЕПР утворюваних форм вказують на входження зростаючої кількості атомів Нітрогену до координаційної сфери Mo(V) і уможливають вважати коректною для опису взаємодії в системі схему



Для підтвердження наведеного трактування результатів важливо безпосереднє спостереження зв'язку $\text{Mo}=\text{N}-\text{R}$. У розчинах, де співіснують $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $\text{MoNRCl}_4\text{Solv}^-$, спостерігається кореляція між концентрацією комплексів і інтенсивністю смуг вбирання в ІЧ-спектрі при 990 та 1020 см^{-1} , зумовлених валентними коливаннями зв'язків $\text{Mo}=\text{O}$ і $\text{Mo}=\text{N}$ відповідно.

У реакціях $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ з іншими амінами простежується вплив кислотно-основних характеристик RNH_2 на вихід комплексів. Пентафторанілін є більш сильною кислотою у порівнянні з аніліном і помітно дисоційований з утворенням йонів RNH^+ і RN^{2+} , які поряд з молекулярною формою беруть участь у реакції конкуруючого заміщення лігандів координаційної сфери Mo(V). У спектрах ЕПР систем $\text{MoOCl}_4\text{Solv}-\text{RNH}_2$ водночас спостерігаються лінії, що вказують на реалізацію двох гілок процесів заміщення з утворенням $\text{MoOCl}_{4-n}(\text{NHR})_n\text{Solv}^-$ і $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_n\text{Cl}_{4-n}\text{Solv}^-$.

Зважаючи на умови перебігу реакції, можна зробити висновок, що за імінолізи йонів $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$, як і $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NCS})_6^-$, наявних у системі $\text{MoCl}_5\text{-KSCN-AN}$, утворюються комплекси $\text{Mo}(\text{NR})(\text{X})_5^{2-}$ ($\text{X} = \text{NCS}^-, \text{N}_3^-$), оскільки із зростанням $[\text{RNH}_2]$ в спектрах ЕПР розчину спостерігаються зменшення інтенсивності ліній оксопсевдогалогенідних комплексів ($g_0 = 1,936$) і одночасна поява

та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,948$, а параметри кінцевих форм і комплексу $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_5^{2-}$ збігаються (табл. 5).

Розрахунок показав, що сумарна концентрація $\text{MoO}(\text{X})_5^{2-}$ і $\text{Mo}(\text{NR})(\text{X})_5^{2-}$ залишається незмінною.

Заміщенням в $\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_5^{2-}$ хлоридних нітроген- та сульфурвміс-

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри ЕПР комплексів* Мо(V) з кратнов'язаними лігандами.¹⁰

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	
$\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$	1,949	1,970	1,937	
$\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_4\text{Solv}^-$	1,964	1,947	1,973	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})\text{Cl}_3\text{Solv}^-$	1,960	1,939	1,971	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_2\text{Cl}_2\text{Solv}^-$	1,956	1,933	1,968	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_3\text{ClSolv}^-$	1,952	1,926	1,965	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_3^{2-}$	1,948	1,919	1,962	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_3^{2-}$	1,973	1,920	1,996	
MoNRCl_5^{2-}	1,964	1,947	1,973	
$\text{MoNR}(\text{NCl})_5$	1,947	1,920	1,960	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_5^{2-*}$	1,974	1,930	1,996	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_4^{2-**}$	1,974	$g_1 = 1,920$	$g_2 = 1,976$	$g_3 = 2,025$
$\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{N}_3)_5$	1,963	1,912	1,990	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{COPhCl}_5^{2-}$	1,970	$g_1 = 1,968$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 2,024$
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{COPh}(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,989	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}_5^{2-}$	1,958	1,903	1,985	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}_4^{2-}$	1,970	$g_1 = 2,008$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 1,924$
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,989	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)\text{Cl}_5^{2-}$	1,974	1,927	1,998	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)\text{Cl}_4^{2-}$	1,983	1,961	1,998	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,991	
$[\text{MoNNHPhO}]\text{Cl}_4$	1,958	1,989	1,942	
MoNCl_4^{2-}	1,988	1,906	2,029	
$\text{MoN}(\text{NCl})_4^{2-}$	1,984	$g_1 = 1,912$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 2,074$
$\text{MoO}(\text{RS})_5^{2-}$	1,978	$g_1 = 1,909$	$g_2 = 1,983$	$g_3 = 2,042$
$\text{MoO}(\text{RS})_5^{2-}$	1,985	2,018	1,972	
$\text{MoSCl}_4\text{Solv}^-$	1,981	2,029	1,964	
$\text{MoSCl}_3(\text{RS})\text{Solv}^-$	1,988	2,022	1,972	
$\text{MoSCl}_2(\text{RS})_2\text{Solv}^-$	1,995			
$\text{MoSCl}(\text{RS})_3\text{Solv}^-$	2,001	2,021	1,992	
$\text{MoS}(\text{RS})_5^{2-}$	2,008	1,988	2,023	
Modt_3^-	2,007	1,991	2,020	

Примітка: * — тетрагональна піраміда чи біпіраміда; ** — тригональна біпіраміда.

ними лігандами можна одержати $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_{5-n}(\text{SR})_n^{2-}$. Незважаючи на те, що у разі $n = 4$ розшифрування спектрів ЕПР ускладнено утворенням сульфідокмплесів, екстраполяція значення g_0 за даними для $n = 0, 1, 2, 3$ уможливило зробити висновок, що форма з $g_0 = 2,001$ ($g_{\parallel} = 2,013$, $g_{\perp} = 1,996$) має склад $\text{Mo}(\text{NR})(\text{SR})_5^{2-}$.

Помічено, що параметри ЕПР комплексів $\text{Mo}(\text{V})$ з кратнотзв'язаним Нітрогеном визначаються природою реагенту, в розчинах систем MoOX_5^{2-} -фенілгідрозин (NNHR), де $X = \text{Cl}^-$, N_3^- , NCS^- , співіснують з вихідними й комплекси $\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_5^{2-}$, $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{N}_3)_5^{2-}$ і $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{NCS})_5^{2-}$ відповідно (табл. 5). Кінцевим продуктом реакції $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NCS})_6^-$ з PhNH-NH_2 є форма з $g_0 = 1,978$. Збільшення значення g_0 з переходом від $\text{Mo}(\text{NR})(\text{N}_3)_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_5^{2-}$ до $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{NCS})_5^{2-}$, а потім і до комплексу з $g_0 = 1,978$ дають підставу вважати, що в результаті перетворення ліганду з розривом зв'язку N-N утворюється нітридокмплес $\text{MoN}(\text{NCS})_4^{2-}$ із структурою тригональної біпіраміди.

В спектрі ЕПР системи $\text{MoCl}_5\text{-RSH}$ спостерігається лінія з $g_0 = 1,981$, ширина якої ($\Delta H = 15$ е) визначається нерозщепленою ДНТС від чотирьох атомів Хлору, оскільки із введенням у систему Py , що сприяє зростанню $[\text{RS}^-]$, спостерігається послідовна поява, зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,988, 1,995, 2,001, 2,008$, ширина яких зменшується. Одержані дані вказують, що в системі $\text{MoCl}_5\text{-RSH-Py}$ є комплекси $\text{MoSCl}_{5-n}(\text{RS})_n^{2-}$. У зв'язку з рівністю ізотропних параметрів ЕПР комплексів Motdt_3^- і $\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-}$ важливо було простежити зміну анізотропних параметрів у низці хлорид-меркаптидних сульфідокмплесів $\text{Mo}(\text{V})$. Як видно з табл. 5, для всіх комплексів $g_{\parallel} > g_{\perp}$ і тільки у випадку $\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-}$ $g_{\parallel} < g_{\perp}$, що характерне за зміни конфігурації поліедра координаційної сфери. Наявність внеску хелатного ефекту у величину g -фактора, як видно з порівняння параметрів ЕПР оксокомплесів $\text{MoO}(\text{tdt})_2^-$ ($g_0 = 2,004$) і $\text{MoO}(\text{SR})_5^{2-}$ ($g_0 = 1,985$), а також рівність параметрів для шестикоординованих комплексів $\text{Mo}(\text{V})$ з моно- і бідентатними сульфурвмісними лігандами показують, що істотну роль в стабілізації тригонально-призматичної конфігурації комплексів ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) відіграє додаткова внутрішньосферна взаємодія $\text{S} \dots \text{S}$, яка спричинює зникнення вбирання в коливному спектрі полоси при 560 cm^{-1} , характеристичної для зв'язку $\text{Mo}=\text{S}$.

Зміна параметрів ЕПР різнолігандних іміно- та сульфідокмплесів, як і оксокомплесів, відбувається за емпіричним правилом адитивності.

Формування в аксіальному положенні координаційної сфери комплексів Молібдену(V) кратних зв'язків за участю атомів Нітрогену у складі груп різної функціональної належності урізноманітнює маршрути еволюції електронної структури та просторової організації метал-лігандних утворень.

Так, взаємодія $\text{MoOCl}_3(\text{ДМФА})$ з діетиламіном в присутності діетилдітіофосфату (dtph^-) тетрабутиламонію приводить, за даними ЕПР, до заміщення оксидоліганду також кратнотзв'язаною імідогруппою $=\text{NR}$ з утворенням комплексу з моно- та бідентатно зв'язаними аніонами $\text{dtph}^- [\text{Mo}(\text{NR})(\text{dtph}-\text{б})(\text{dtph}-\text{м})\text{NHEt}_2]^0$, для якого характеристичними є параметри надтонкої взаємодії: $a^{\text{P}1} = 3,67$ е, $a^{\text{P}2} = a^{\text{P}3} = 2,94$ е, $a^{\text{N}1} = 3,67$ е, $a^{\text{N}2} = 0,56$ е. Велика різниця значень $a^{\text{N}1}$ і $a^{\text{N}2}$ підкреслює функціональну нееквівалентність атомів Нітрогену, координованих до Mo(V) у транс-позиціях координаційної сфери, а збіг значень $a^{\text{P}2}$ й $a^{\text{P}3}$ вказує на еквівалентність двох монодентатно зв'язаних аніонів, яка може реалізовуватися за розташування їх в екваторіальній площині та додаткової стабілізації їх стану нековалентними міжлігандними контактами S...S.

Взаємодія карбонільних похідних Молибдену з фенілазидом за присутності $[\text{Nbut}_4]\text{dtph}$ завершується утворенням комплексу $[\text{Mo}(\text{NPh})(\text{dtph})_3]$, рентгеноструктурна аналіза кристалів якого вказала на нерівноцінність лігандів у складі комплексу $[\text{Mo}(\text{NPh})(\text{dtph}_1)(\text{dtph}_2)(\text{dtph}_3)]$, а саме, бі- та монодентатно координованих dtph_1 і dtph_2 , а також площинно-апикально координованого dtph_3 . Спектри ЕПР толуолових розчинів цієї сполуки за 295 К представлено дублетом ($a^{\text{P}1} = 44,5$ е), кожна компонента якого додатково розщеплена на компоненти — прояви взаємодії неспареного електрона з ядрами атомів N ($a^{\text{N}} = 3,51$ е) й атомів P ($a^{\text{P}2} = 1,93$ е, $a^{\text{P}3} = 2,58$ е). За 223 К, як свідчать значення $a^{\text{P}2} = 1,67$ е та $a^{\text{P}3} = 2,22$ е, ступінь нееквівалентності тіофосфатних лігандів dtph^- зменшується, тобто обертання монодентатного ліганду гальмується і він може за участю другого атома Сульфуру утворювати подовжений зв'язок з Mo(V) , спричиняючи трансформацію поліедра координаційної сфери до конфігурації пентагональної біпіраміди.

Утворення такого роду кратних зв'язків, окрім вже описаних, може відбуватися в розчинах за реакціями:

- між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $\text{H}_2\text{N}-\text{P}=(\text{NR})_2$ з утворенням $\text{Mo}=\text{N}-\text{P}(\text{NR}_2)_2\text{Cl}_4\text{Solv}^-$ з $g_0 = 1,959$, $a_0^{\text{P}} = 5,47$ е;
- між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $[\text{Cu}(\text{S})\text{S}=\text{C}-\text{NH}_2]$, де молекула $\text{H}_2\text{NCS}_2\text{Cu}$ виконує функцію аміну з утворенням $(\text{Mo}=\text{NCS}_2\text{Cu})\text{Cl}_4\text{Solv}^-$ ($g_0 = 1,964$), а в присутності піридину і $(\text{Mo}=\text{NCS}_2\text{Cu})\text{Py}_4\text{Cl}^{2+}$ ($g_0 = 1,948$);
- між комплексом $\text{MoO}(\text{Thio})_4\text{Cl}^-$ ($g_0 = 1,971$) і $\text{H}_2\text{N}-[\text{Ph}]-\text{CH}_2-[\text{Ph}]-\text{NR}_2$ з утворенням $\text{Mo}(\text{Thio})_4\text{Cl}^{2+}=\text{N}-[\text{Ph}]-\text{CH}_2-[\text{Ph}]-\text{NR}_2$, для якого характеристичні параметри $g_0 = 2,000$, $g_{\parallel} \cong g_{\perp}$;
- між $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ і похідним пара-фенілен-діаміну $\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{NR})$ з утворенням, за даними ЕПР, комплексу площинно стабілізованого міжлігандними гідрогеновими зв'язками з аксіальним N-вмісним лігандом $[(\text{Mo}=\text{NR})(\text{HSO}_4)_4\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,932$);
- між $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ і α -амінопіридином в ДМФА з початковим, як свідчать дані ЕПР, заміщенням аксіального кратнотзв'язаного

оксидоліганду й утворенням $[\text{Mo}=\text{NPyCl}_4\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,949$, $g_{\perp} = 1,967$); в подальшому відбувається заміщення площинних хлоридолігандів, але в ацетоні первинним виявилось заміщення площинних лігандів з утворенням комплексів з параметрами ЕПР ($g_0^1 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,947$, $g_0^2 = 1,930$, $g_{\parallel} = 1,904$, $g_{\perp} = 1,944$);

— між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і Kdtp в ДМФА з послідовним перетворенням сполуки $(\text{Mo}(=\text{NPh})\text{Ltph}(\text{площинний})\text{Cl}(\text{площинний})\text{Ltph}(\text{бідентатний з площиною й аксіальною координацією})$ (за наявності фенілгідрозиду) з $g_0 = 1,971$, $a_0^{\text{Mo}} = 46$ е, $a_0^{\text{P}1} = 46$ е, $a_0^{\text{P}2} = 1,9$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 2,4$ е (квартет), $a_0^{\text{N}} = 3,7$ е (триплет), яка за надлишку реагенту перетворюється у $\text{Mo}(=\text{NR})\text{dtp}$ з $g_0 = 1,980$, $a_0^{\text{Mo}} = 49$ е, $a_0^{\text{N}} = 3,8$ е, $a_0^{\text{P}1} = 44$ е, $a_0^{\text{P}2} = 1,6$ е, $a_0^{\text{P}3} = 1,5$ е, координаційна сфера якого має конфігурацію пентагональної піраміди з трьома нееквівалентними dtp -лігандами.

За даними методу ЕПР виявлено спрямоване заміщення оксидоліганду у стабілізованому площинними міжлігандними гідрогеновими зв'язками діоксимантному комплексі $[\text{MoO}(\text{DiO}_x)_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,971$, $g_{\parallel} = 1,943$, $g_{\perp} = 1,990$) у реакції з аніліном й утворенням комплексу $[\text{Mo}=\text{NPh}(\text{DiO}_x)_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,988$, $g_{\parallel} = 1,969$, $g_{\perp} = 1,998$).

Багатоцентрова сукупність валентних електронів будь-яких хемічних утворень формує безперервне хвильове поле з індивідуально специфічним просторовим розподіленням електронної густини. Структурно-функціональне перегрупування ядер елементів за дії фізико-хімічних чинників різної природи є причиною ефекту нелінійної зміни характеристик енергетичних взаємовідносин між компонентами атомово-молекулярних ансамблів. Про це свідчить спроба кількісної оцінки цього ефекту за визначенням інкремента внеску (Δg) кратнзв'язаного ліганду:

$$\begin{aligned} & \left[\text{MoO}(\text{OR})_5^{2-} - \text{Mo}(\text{OR})_6^- \right] (0,009); \left[\text{MoOCl}_5^{2-} - \text{MoCl}_6^- \right] (-0,002); \\ & \left[\text{Mo}(\text{NR})(\text{HSO}_4)_5^{2-} - \text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-} \right] (0,015); \\ & \left[\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_5^{2-} - \text{MoOCl}_5^{2-} \right] (0,015); \\ & \left[\text{Mo}(\text{NR})(\text{NCSe})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{NCSe})_5^{2-} \right] (0,022); \\ & \left[\text{Mo}(\text{NHR})(\text{N}_3)_5^{2-} - \text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-} \right] (0,037); \\ & \left[\text{MoSCl}_5^{2-} - \text{MoOCl}_5^{2-} \right] (0,032); \left[\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{SR})_5^{2-} \right] (0,050); \\ & \left[\text{MoSe}(\text{SeR})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{SeR})_5^{2-} \right] (-0,009). \end{aligned}$$

Параметри ЕПР виявилися чутливими до заміщення ліганду у

транс-аксіальній позиції до кратнов'язаного ліганду: спостережена концентраційна залежність співвідношення інтенсивності сигналів рівноважно ($[\text{Mo}(\text{NR})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+} \leftrightarrow [\text{Mo}(\text{NR})\text{Py}_5]^{3+}$) пов'язаних форм з $g_0(\text{Cl}) = 1,964$ ($g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,987$, $g_0^* = 1,966$) і $g_0(\text{Py}) = 1,965$ ($g_{\parallel} = 1,912$, $g_{\perp} = 1,991$, $g_0^* = 1,965$). Виявлено наявність конформерів у випадку різної просторової орієнтації несиметричних фрагментів реагенту 1,4-дінитрофенолгідразину за його координації з формуванням кратного зв'язку у реакції з $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ в присутності піридину ($g_0^{\text{I}} = 1,965$, $g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,984$, $g_0^* = 1,966$, $g_0^{\text{II}} = 1,966$, $g_{\parallel} = 1,922$, $g_{\perp} = 1,991$, $g_0^* = 1,965$).

Особливу увагу привертають вперше спостережені реакції формування кратнов'язаних бідентатних лігандів: взаємодія $[\text{MoOCl}_4\text{Solv}]^-$ ($g_0 = 1,949$) з о-гідразидофенолом відбувається за двома маршрутами ($g_0 = 1,958$, $1,940$): з формуванням бідентатно координованого кратнов'язаного ліганду шляхом одночасного заміщення як аксіального оксидоліганду аналогічно зв'язаним атомом Нітрогену гідразидного фрагменту реагенту, так і хлоридного ліганду в площині координаційної сфери Mo(V). У другому випадку до заміщення тільки хлоридних лігандів у площині координаційної сфери залучено бідентатно O,N-координовані аніони реагенту, що можна відстежувати за еволюцією параметрів ЕПР: від вихідної форми з $g_0 = 1,949$ до форми I ($g_0 = 1,959$, $g_{\parallel} = 1,988$, $g_{\perp} = 1,942$, $g_0^* = 1,957$) чи II ($g_0 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,948$, $g_0^* = 1,941$).

Взаємодія $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ у ДМФА з дигідразидотіофосфітом відбувається аналогічно за двома сценаріями: входженням N,N-бідентатного ліганду замість хлорид-йонів у площину координаційної сфери з формуванням 6-членного хелатного циклу в складі $[\text{MoOCl}_2\text{LCl}]$ з $g_0 = 1,943$ та $[\text{MoOL}_2\text{Cl}]$ з $g_0 = 1,936$; за другим напрямком — із заміщенням аксіального оксидоліганду та площинного хлорид-йону формується кратнов'язаний бідентатний N-, S-ліганд з $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,998$, $g_0^* = 1,974$.

Утворення комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPh})\text{Pg}_2\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР $g_0 = 1,961$, $g_{\parallel} = 1,944$, $g_{\perp} = 1,969$ відбувається через взаємодію $\text{H?}-\text{Mo}(\text{Pg}(\text{пірогалол}))_3$ з аніліном у середовищі ДМФА; введення до розчину еквімолярної кількості хиноксалідитіолу (ХДТ) приводить до утворення різнолігандного комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPh})\text{Pg}(\text{ХДТ})\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,972$, $g_{\parallel} = 2,011$, $g_{\perp} = 1,953$).

Слід зазначити, що з переведенням семикарбозиду у сольову форму, — семикарбозид солянокислий, — протонується гідразидний фрагмент молекули реагенту; тому у реакціях заміщення оксидо- та хлоридолігандів у складі $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ беруть участь атоми Нітрогену й Оксигену карбамідної групи, що приводить до формування чотирочленного металоциклу в координаційній сфері Mo(V) за участю кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі комплексу $[\text{Mo}(\text{NCONHNH}_3^+\text{Cl}^-)\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,958$,

$g_{\parallel} = 1,903$, $g_{\perp} = 1,985$. В умовах надлишку $[\text{N}(\text{byl})_4]\text{Cl}$ цей комплекс перетворюється у сполуку з параметрами ЕПР, близькими до характеристичних для MoNPhCl_5^{2-} значень: $g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,947$, $g_{\perp} = 1,973$.

Взаємодія бензгідрозиду з $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ у ДМФА відбувається із заміщенням як аксіального оксидоліганду, так і розташованого у площині хлоридоліганду з формуванням у координаційній сфері Mo(V) кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі $[(\text{MoNNHSCOPh})\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,970$, $g_1 = 1,908$, $g_2 = 1,981$, $g_3 = 2,024$. Із введенням у такий розчин стехіометрично надлишкової кількості безводного LiCl або $[\text{N}(\text{byl})_4]\text{Cl}$ домінують стає сполука, параметри якої та комплексу $[\text{MoNNHPhCl}_4\text{ДМФА}]^-$ збігаються: $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,930$, $g_{\perp} = 1,996$. Тобто процес зазначеного хелатування є оборотнім.

Аналогічне явище спостерігається з тіосемикарбозидом: спочатку формується комплекс з кратнов'язаним бідентатним лігандом складу $[(\text{MoNNHCSNH}_2)\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,984$, $g_{\parallel} = 1,961$, $g_{\perp} = 1,998$. За взаємодії з надлишком $[\text{N}(\text{byl})_4]\text{Cl}$ домінують стає сполука, параметри ЕПР якої збігаються з параметрами, характеристичними для MoNNHPhCl_5^{2-} і становлять $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,998$.

В системі з ацидолігандом більшої конкурентної здатності формування кратнов'язаного бідентатного ліганду не відбувається: в реакціях бензгідрозину, семикарбозиду та тіосемикарбозиду з $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$ заміщується лише оксидоліганд; параметри ЕПР всіх утворених цими реагентами комплексів і сполуки $[\text{MoNNHPh}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ збігаються, а їхні значення становлять $g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,911$, $g_{\perp} = 1,989$.

Таким чином, фіксування рівноваг хелатування, як і відхилення значень g_0 із зміною донорного оточення Mo(V) , як це має місце із заміщенням хлоридолігандів у реакціях $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ з семи- та тіосемикарбозидом, що за величиною узгоджується із зміною значень g_0 — інкремента Δg в рядах лігандних заміщень хлоридолігандів O- й S-донорами $\cong 0,004$ та $\cong 0,009$ відповідно, переконливо свідчать про формування ще одного типу лігандів — кратнов'язаного бідентатного.

4. ВИСНОВКИ

У дослідженні проблем самоорганізації розвиваються синергетичний і кібернетичний підходи. У першому випадку, що не передбачає цілі, система сама вибирає шлях розвитку до ступеня більш високої організації, залучаючи внутрішні механізми зміни стану, тобто самоорганізованість системи проявляється як кооперація компонентів без керувальних зовнішніх впливів, у другому — ціль, алгорит-

ми та методи її досягнення задаються наперед ззовні.

Теорія самоорганізації — один із пізнавальних моделей сучасної науки, що розкриває механізми еволюції систем, зміни їхніх якісних станів і пояснює, як із хаосу народжується порядок, стверджуючи, що таке чергування є фундаментальним принципом розвитку [24].

Самоорганізація складної системи сприймається як незворотній, перебігаючий за реальними, відібраними з уявного різноманіття, із врахуванням накладеної умовами обмеженості, механізмами процесу взаємодії великої кількості підсистем, що приводить із збереженням цілісності та гомеостатичної сталості до формування більш впорядкованих і ефективно, у порівнянні з первинно діагностованими, функціювальних структур. За результатами конкуренції безлічі віртуальних станів, потенційно закладених у системі, відбувається вибір структури, найбільш адаптованої до сформованих як зовнішніх, так і внутрішніх умов.

Основне місце у знаннях про системи, що розвиваються, належить синергетичній концепції з акцентом на цілісності інтегрального представлення й акцентом на нелінійностях, нестійкостях і полях атракторів, що визначають багаторівневу організацію та поведінку системи. Під час розробки методології практичного застосування концепція виражається сукупністю формальних моделей самоорганізації та спрямована на відтворення науково деталізованої картини з використанням міждисциплінарного підходу та втілення парадигми еволюціонізму.

Виходячи з того, що система — деяка цілісність і сукупність взаємозалежних підсистем із своєрідним внеском до дій цілого, а також вважаючи, що за керування молекулярними перетвореннями конформаційний стан реагентів часто визначає напрямок формотворення на різних рівнях ієрархічної організації системи, слід зазначити, що механізми синергетики та кібернетики мають спільну основу: самооборотні зв'язки між елементами уможливають продукувати нові структури, створювати з них ансамблі та формувати атомово-молекулярні архітектури більш високого рівня складності.

Розвиток відкритих систем пов'язаний з каскадом необоротних перетворень, підвищенням просторово-часової впорядкованості. Саме за безперервними конфліктами між тенденціями збереження гомеостазу, — сукупності скоординованих відгуків, спрямованих на забезпечення, підтримання або відновлення сталості внутрішніх структурно-функціональних відносин, — і еволюції в бік зростання здатності системи засвоювати надхідну речовину й енергію, формується узгоджений рух елементів реакційного середовища, який, як кооперативний ефект, зумовлює становлення нового динамічно більш стійкого цілого, виникнення нових прогресивних

форм організації.

На траєкторії пошуку концептуальних можливостей та адекватного інструментального здійснення кібернетичного механізму сформувалися молекулярна кібернетика, кібернетична хемія — вузькоспеціалізовані наукові напрями дослідження взаємозв'язку між процесами і явищами у фізико-хімічних системах з метою цілеспрямованої організації управління їхнім специфічним потенціалом.

У зв'язку з цим слід зауважити, що один з основних законів природи, — існування матерії у вигляді речовини, — продукує ланцюг фундаментальних наук, кожна з яких містить низку дисциплін, умовно розмежованих за напрямками досліджень: фізика, хемія, біологія, кібернетика. Основною проблемою останньої є означення предмету досліджень — форми існування матерії у вигляді природнього інтелекту, а також пояснення змісту поняття «інформація».

Кібернетика як наука про загальні закони одержання, зберігання, передавання та перетворення інформації у складних системах управління, незалежно від їхньої природи, вирішує завдання, як забезпечення ефективного керування розвитком інтегрованих знань, які гарантують безпомилкове досягнення цілей еволюції на всіх її етапах, так і формування, беручи до уваги принцип єдності далеких і близьких цілей, розвинутої індустрії знань, включаючи розробку нових перспективних концепцій їхнього розвитку, виробництва та використання. Однією із центральних проблем опису процесу самоорганізації є дослідження взаємовідносин між процесами цілеспрямованої організації та самоорганізації. Наявний онтологічний інструментарій уможливорює виконувати системну організацію розрізнених знань в єдиному форматі опису їх, надає досліднику цілісний системний підхід до конкретного кластера предметних областей і дає змогу будувати системи дослідного проектування з високим ступенем інтелектуалізації на всіх рівнях: методичному, предметно-знаннєвому, моделювання й опису об'єктів і процесів, багатокритеріальному вибору альтернативних шляхів і забезпечення роботи з неповністю визначеною інформацією [25].

Таким чином, інформаційний аспект щодо описаних у огляді процесів, явищ та ефектів структурно-функціональних перетворень і реорганізації координаційної сфери $Mo(V)$, перебіг яких в умовах специфічної дії чинників реакційного середовища, супроводжується комбінаторним формуванням різноманіття донорного оточення, зміною координаційного числа (4–8) та геометричної форми сполук, що утворюються за участю моно- (з різною конкурентною здатністю та природою зв'язку метал–ліганд — донорно-акцепторним, ковалентним, кратним зв'язуванням) та бідентатних (з 4-, 5- і 6-членними металоциклами та вперше ідентифікованих кратнотв'язаних) лігандів, що є вислідним проявом різних типів внутрішньо- та зовнішньосферних взаємодій, серед яких є й міжлі-

гандні: існування гідрогенових зв'язків, наявність стекінг та інших нековалентних контактів, може стати актуальним під час віртуального конструювання обставин і формування алгоритму раціонально спланованої синтези сполук і композицій з наперед заданими, практично значимими властивостями, які забезпечують досягнення заданої мети.

Автор підтверджує, що концептуалізація, огляд і аналіза літературних джерел, збір експериментальних даних і написання рукопису здійснено ним особисто.

Написання роботи здійснено та профінансовано у рамках науково-дослідної роботи «Синтез, структура та властивості лігандостабілізованих нанокластерів — суператомів» (держреєстраційний № 0120U100074).

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag: 1982).
2. P. Beedham, *Enzyme Systems That Metabolise Drugs and Other Xenobiotics*, p. 147–187; doi:2001.10.1002/0470846305.ch5
3. B. Montmier, S. Nassif, J. F. Stolz, and P. Basu, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **25**: 547 (2020); <https://doi.org/10.1007/s00775-020-01787-y>
4. E. I. Stiefel, W. E. Newton, and N. Portiyadoth, *Journal of the Less Common Metals*, **8854**, No. 2: 513 (1997).
5. Charles W. Young, *J. of Inorganic Biochemistry*, **162**: 238 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.06.010>
6. J. V. P. van Kemenade, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **92**, No. 10: 1102 (1973); <https://doi.org/10.1002/recl.19730921009>
7. Krystyna Dyrek and Michel Che, *Chemical Reviews*, **97**, No. 1: 305 (1997); <https://doi.org/10.1021/cr950259d>
8. V. V. Trachevsky, *Self-Organization of Complex Systems* (Vinnytsia: TVORU: 2022) (in Ukrainian).
9. R. Colton, *Coordination Chemistry Reviews*, **90**: 29 (1988); [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85020-3](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85020-3)
10. Ralph G. Pearson, *Accounts of Chemical Research*, **4**, Iss. 4: 152 (1971); <https://doi.org/10.1021/ar50040a005>
11. F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution* (New York: Wiley: 1967).
12. A. M. Golub, V. V. Trachevskii, and N. V. Ul'ko, *Ukr. Chem. Journ.*, **44**, No. 4: 352 (1978).
13. I. Gyenes, D. Cohen, I. T. Millar, and E. Helvey, *Titration in Non-Aqueous Media* (Budapest: Van Nostrand: 1967).
14. V. V. Trachevsky and S. V. Prudius, *Ukr. Chem. Journ.*, **62**, No. 4: 77 (1996) (in Ukrainian).
15. V. V. Trachevsky, N. V. Delemenchuk, and A. V. Pilipenko, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainiskoi RSR. Seriya B-Geologichni Khimichni ta Biologichni Nauky*,

- 7: 54 (1988).
16. A. Winston Edelblut and R. A. D. Wentworth, *Inorganic Chemistry*, **19**, Iss. 5: 1110 (1980); <https://doi.org/10.1021/ic50207a002>
 17. J. Schmitte, Claus Friebe, Frank Weller, and Kurt Dehnicke, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **495**, Iss. 1: 148 (1982) (in German); <https://doi.org/10.1002/zaac.19824950115>
 18. G. Hogarth, T. Norman, and S. P. Redmond, *Polyhedron*, **18**, Nos. 8–9: 1221 (1999).
 19. Thomas R. Cundari, *Chemical Reviews*, **100**, Iss. 2: 807 (2000); <https://doi.org/10.1021/cr980406i>
 20. K. Dehnicke and U. Weiher, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **469**, Iss. 1: 45 (1980) (in German); <https://doi.org/10.1002/zaac.19804690107>
 21. F. Weller, U. Müller, U. Weiher, and K. Dehnicke, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **460**, No. 1: 191 (1980) (in German).
 22. P. S. J. Chang, D. Collison, F. E. Mabbs, and J. H. Enemark, *Inorganic Chemistry*, **29**, Iss. 12: 2261 (1990); <https://doi.org/10.1021/ic00337a017>
 23. Julius Hillenbrand, Maurice van Gastel, Eckhard Bill, Frank Neese, and Alois Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, Iss. 38: 16392 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07073>
 24. O. V. Palagin, *Cybernetics and Computer Technologies*, **1**: 5 (2023) (in Ukrainian).
 25. Yu. L. Sheredenko, *Control Systems and Computers*, **5–6**: 10 (2021) (in Ukrainian).

Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

¹ **TABLE 1.** EPR parameters of Mo(V) pyrocatechinate complexes.

² **Fig. 1. a)** Diagram of the distribution of Mo(V) between paramagnetic forms of pyrocatechinate complexes. $[\text{Mo(V)}] = 0.02 \text{ g-ion/l}$; $[\text{H}_2\text{R}] = 2 \text{ mol/l}$ 1 — $[\text{MoOCl}_4\text{Ac}]^-$; 2 — $[\text{MoOCl}_3(\text{RH})\text{Ac}]^-$; 3 — $[\text{MoOCl}_2(\text{RH})_2\text{Ac}]^-$; 4 — $[\text{MoOCl}_2\text{RAc}]^-$; 5 — $[\text{MoOR}_2\text{Ac}]^-$; 6 — $[\text{MoR}_3]$; 7 — $[\text{MoO}(\text{OH})\text{R}]_2\text{O}_2$; 8 — $[\text{MoO}(\text{OH})_2\text{R}]^-$; **b)** Diagram of the distribution of Mo(V) between paramagnetic forms of quinaxaline dithiolate complexes in DMFA, $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 0.025 \text{ mol/l}$; $[\text{HQS}_2] = 0.5 \text{ mol/l}$: a — $\text{MoOCl}_4\text{DMFA}^-$; b — $\text{MoOCl}_2(\text{QS}_2)\text{DMFA}^-$; c — $\text{MoO}(\text{QS}_2)(\text{HQS}_2)_2^-$; d — $\text{MoO}(\text{QS}_2)_2(\text{HQS}_2)_2^-$; e — $\text{MoO}(\text{QS}_2)_3^{3-}$.

³ **TABLE 2.** Parameters of EPR spectra of aminothiophenolate complexes of Mo(V) and Cr(V).

⁴ **Fig. 2.** EPR spectra of different ligand complexes of Mo(V) in toluene: a — *Mobc(o-atph)*2, 293 K; b — 77 K; c — *Moddph(o-atph)*2, 283 K; d — 77 K; e — *Mobc(matph)*2, 213 K; f — 77 K.

⁵ **Fig. 3.** EPR spectra of matph complexes of Cr(V): a — $[\text{CrO}(\text{matph})_2]$ — in DMF 185 K; b — $\text{CrKC}-(\text{matph})_2$ in toluene, 293 K.

⁶ **Fig. 4.** EPR spectra of solutions of Mo(V) dithiolate complexes. $T = 295 \text{ K}$ (a) i $T = 77 \text{ K}$ (b). $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 0.01 \text{ mol/l}$. (a) 1 — $\text{MoOCl}_4\text{DMFA} + \text{MoOCl}_2\text{RDMFA}$; 2 — $\text{MoOCl}(\text{HSO}_4)\text{RHSO}_4^{2-} + \text{MoOClR}(\text{RH})^- + \text{MoOCl}_2\text{R}(\text{HSO}_4)_2^{2-}$; 3 — $\text{MoOCl}_2\text{RDMFA}^- + \text{MoOR}(\text{RH})^{2-}$; 4 — $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-} + \text{MoOR}_2\text{DMFA}^-$; 5 — $\text{MoOR}_2\text{DMFA}^- + \text{MoR}_3^-$; 6 — $\text{MoOI}_4\text{AN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^-$; 7 — $\text{MoOI}_4\text{AN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^- + \text{MoOR}_2\text{AN}^-$; (b) 1 — $\text{MoOCl}(\text{HMPA})\text{RHMPA}$; 2 — $\text{MoOCl}_2\text{R}(\text{HSO}_4)_2^{2-}$; 3 — $\text{Mo}_2\text{dt}_5 + \text{HMPA}$; 4 — $\text{MoOR}^{2-} + \text{MoR}^{3-}$, $\text{pH} = 12.2$; 5 — MoOI_4AN^- ; 6, 7 — $\text{MoOI}_4\text{AN} + \text{MoOI}_2\text{RAN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^-$; 8 — $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-}(\text{HMPA})$; 9 — $\text{MoOR}(\text{RH})\text{R}^{2-}(\text{Py})$.

⁷ **TABLE 3.** EPR parameters of Mo(V) dithiolate complexes.

⁸ **TABLE 4.** EPR parameters of different ligand dithiolate Mo(V) complexes.

⁹ **Fig. 5.** Sequence of entry of 1,1-dithiolate ions into the coordination sphere of molybdenum.

¹⁰ **TABLE 5.** EPR parameters of Mo(V) complexes* with multiply bonded ligands.