

Авт.
И-46

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ИЛЬИН
Евгений Григорьевич

МЕЖЛИГАННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТЕРЕОХИМИЯ
ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в отделе редких элементов
Ордена Ленина Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты: доктор химических
наук, член-корреспондент АН СССР Ягодин Г.А.,
доктор химических наук, профессор Устынюк Ю.А.,
доктор химических наук, профессор Моисеев И.И.

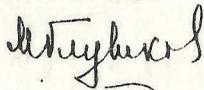
Ведущая организация—Ленинградский Ордена
Октябрьской Революции и Ордена Трудового Красного
Знамени технологический институт им. Ленсовета

Защита состоится 24 марта 1981 г.
в II час. на заседании Специализированного Со-
вета Д 002.37.01 при Институте общей и неоргани-
ческой химии им. Н.С. Курнакова АН СССР, Москва,
В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в Библио-
тене химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 6 февраля 198 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук



М.А. Глушкова

Актуальность проблемы. Исследования реакционной способности, стереохимии комплексов и свойств координированных лигандов составляют основные направления химии координационных соединений, области науки, созданной трудами Л.А. Чугаева и И.И. Черняева, А.А. Гринберга и Я.К. Сыркина. Эти исследования тесно связаны с проблемой межлигандных взаимодействий, понимание природы и характера которых в координационной химии имеет такое же важное значение для разработки методов направленного синтеза как взаимное влияние атомов или групп в органической химии. Принятые в настоящее время в химии координационных соединений представления основаны главным образом на изучении соединений элементов с частично заполненной d -оболочкой, в которых большое влияние на стереохимию комплекса и свойства координированных лигандов оказывает число d -электронов центрального атома. Наиболее полно характер межлигандных взаимодействий может проследиваться при исследовании разнолигандных комплексов, в которых электронные оболочки центрального атома сферически симметричны, а именно, соединений элементов центральной части периодической системы (IV - VI групп) в высших степенях окисления - переходных металлов с электронной конфигурацией d^0 и непереходных элементов - d^{10} . Наиболее широким классом соединений этого типа являются октаэдрические фторсодержащие соединения. Фтор является универсальным лигандом и образует комплексные соединения практически со всеми элементами в высших степенях окисления, поэтому именно фториды целесообразно было использовать для рассмотрения межлигандных взаимодействий и установления положений, которые могли бы носить общий характер и распространялись бы на другие галогениды.

Работы в области химии фторокомплексов переходных металлов были развиты в ИОНХ АН СССР трудами И.В. Тананаева, Ю.А. Буслаева

и Н.С.Николаева. Особенно это относится к исследованию ступенчатого комплексообразования в водных растворах и оксо- и алкоксифторокомплексов в неводных средах. Естественным продолжением этих работ явилось сравнительное исследование фторокомплексов переходных и непереходных элементов с галогенид-ионами и отличающимися по основным свойствам и природе донорного атома (N, P, O, S, Se) лигандами.

Среди высших галогенидов V-VI групп пентафториды V группы занимают особое место. Они являются наиболее сильными кислотами Льюиса и образуют соединения с различными типами оснований. При взаимодействии с HF в неводных растворах дают комплексные суперкислоты, широко используются для получения устойчивых карбониевых ионов и в качестве фторирующих агентов, являются активными катализаторами поликонденсации и полимеризации. Присоединение шестого лиганда к молекулам пентафторидов приводит к неэквивалентности атомов фтора во внутренней сфере комплексов, поэтому можно было полагать, что их изучение будет показательным для установления стерической направленности межлигандных взаимодействий и характера взаимного влияния лигандов. Дефицит валентного базиса центрального атома в соединениях непереходных элементов V группы приводит к возможности реализации различных координационных чисел 4, 5 и 6, что представляет интерес для понимания природы конфигурационной лабильности. Все эти причины побудили нас обратиться к галоидосодержащим соединениям элементов V группы — ниобия, тантала, фосфора, мышьяка и сурьмы, изучение октаэдрических разнолигандных комплексов которых могло дать наиболее полную информацию о характере межлигандных взаимодействий.

Ряд установленных в работе положений имеет прямое отношение к проблеме взаимного влияния лигандов, крупный вклад в развитие которой внесли работы М.А.Порай-Кошица и Ю.А.Буслаева, однако,

наряду с этим, большое внимание в работе было уделено исследованию влияния реакционной среды на свойства координированных лигандов (стереоспецифическая сольватация посредством образования водородных связей, ионных ассоциатов или дипольных взаимодействий) и воздействия льюисовской кислоты на химическое поведение донорной молекулы (изомеризация, окисление, протонная диссоциация) и изучению преимущественных направлений перераспределения электронной плотности при комплексообразовании, что может, как нам кажется, составить содержание направления стереоспецифичности межлигандных взаимодействий.

Развитие исследований в этом направлении стало возможным в результате использования спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, позволяющей изучать состав, строение и относительную устойчивость в растворе большого числа одновременно присутствующих комплексов. Основные параметры спектров ЯМР и, в частности, величины химических сдвигов ЯМР ^{19}F зависят от характера экранирования ядер электронами и чувствительны к изменениям связи фтора с центральным ионом, однако, применение этих величин для оценки характера межлигандных взаимодействий потребовало установления основных факторов, определяющих хим. сдвиги ЯМР ^{19}F разнолигандных комплексов.

Работы по изучению стереохимии октаэдрических комплексов со смешанными лигандами в растворах с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса были начаты в ИОНХ АН СССР во второй половине 60-х годов, стимулировались рядом постановлений директивных органов и вошли в число наиболее важных тем в планах фундаментальных научных исследований АН СССР на X и XI пятилетки.

Цель работ состояла в изучении влияния природы центрального атома, сосуществующих лигандов и реакционной среды на свойства и относительное расположение разнородных лигандов в октаэдрических соединениях переходных и непереходных элементов для разработки

принципов направленного синтеза разнолигандных комплексов.

Научная новизна работ.

В диссертации раскрыты общие закономерности влияния природы центрального атома и лигандов на стереохимию октаэдрических разнолигандных комплексов. Установлено влияние акцептора на химическое поведение донорной молекулы. Обнаружены особенности изменения донорных свойств полидентатных лигандов и оснований, содержащих подвижный атом водорода в реакциях комплексообразования. Разработана проблема ионного диспропорционирования в неводных средах и установлены общие положения о роли среды в составе конечных продуктов. Используя развитый в работе методический подход, а именно, реакции перераспределения лигандов, синтезированы представители новых классов разнолигандных комплексов переходных и непереходных элементов, что привело к открытию геометрической изомерии соединений ниобия, тантала, фосфора, мышьяка и сурьмы. Проведенный в работе анализ полученных и имеющихся в литературе данных по хим. сдвигам ЯМР ^{19}F разнолигандных комплексов позволил установить основные факторы, определяющие характер изменения константы экранирования ядер фтора.

Практическая ценность работы.

На основании полученных результатов удалось достигнуть существенного прогресса в управлении реакциями комплексообразования, изомеризации, замещения, перераспределения и обмена лигандов, процессами ионного диспропорционирования и конфигурационной лабильности, что имеет важное значение для разработки методов направленного синтеза новых классов соединений. Установление влияния акцептора на химическое поведение донорной молекулы может быть полезным для выбора катализаторов процессов окисления и изомеризации. Открытие явления непрерывного изменения донорной способности лигандов, содержащих подвижный атом водорода играет важную роль в

понимании природы водородной связи и механизма ряда биологических и каталитических процессов. Выяснение факторов, определяющих хим. сдвиги ЯМР ^{19}F оказалось существенно важным для интерпретации опытных данных и, в частности, для установления характера связывания лигандов с центральным ионом (донорно-акцепторная, ковалентная простая или кратная связи) и рядов транс-активности и донорной способности лигандов, с учетом различий в σ - и π -вкладах. Обнаружение и изучение изомерии октаэдрических комплексов ниобия, тантала, фосфора, мышьяка и сурьмы явилось экспериментальной основой для теоретического рассмотрения особенностей природы химической связи и характера взаимного влияния лигандов в комплексах переходных и непереходных элементов. Широкое изучение реакций перераспределения привело к разработке новых методов синтеза высококислотных фторидов, защищенных авторскими свидетельствами.

Важнейшие результаты работы включены в курс лекций по применению спектроскопии ЯМР в неорганической химии, прочитанный автором на Всесоюзной школе по теоретической неорганической химии в 1975 г. и вошли в специальный курс лекций для студентов МХТИ им. Д. И. Менделеева.

Апробация работы.

Работа удостоена медали Академии наук СССР с премией для молодых ученых 1977 года и ее отдельные части докладывались на Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (Москва, 1970 г.; Одесса, 1972 г.; Душанбе, 1975 г.; Днепропетровск, 1978 г.), Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Новосибирск, 1975 г.; Москва, 1978 г.), на Международной конференции по химии фосфора (Халле, 1979 г.), на Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах (Ростов-на-Дону, 1976 г.)

на Всесоюзной конференции по спектроскопии ЯМР тяжелых ядер элементорганических соединений (Иркутск, 1979 г.), на Международном симпозиуме по химии галогенидов (Берлин, 1978 г.), на интернациональных микросимпозиумах по химии галогенидов (Берлин, 1976, 1978 гг., Москва, 1975, 1977, 1979 гг.), на I Советско-японском симпозиуме по химии фтора (Токио, 1979 г.), а также на ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1970-1979 гг.)

По теме диссертации в соавторстве опубликовано 65 научных работ в центральных академических журналах (Доклады АН СССР, Координационная химия и др.), в международном журнале "Химия фтора" и в тезисах конференций.

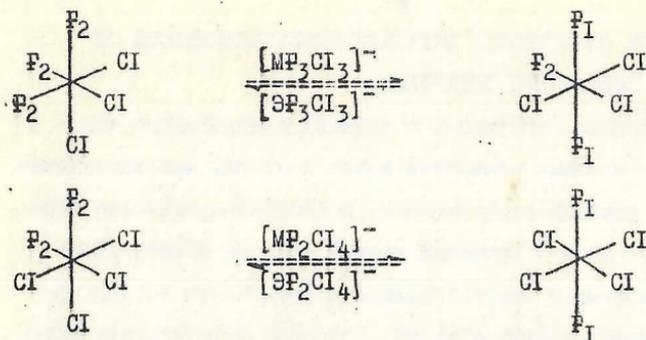
Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, выводов и списка литературы. Первая глава посвящена рассмотрению особенностей стереохимии октаэдрических разнолигандных комплексов переходных и непереходных элементов У группы. Во второй главе изучено влияние льюисовской кислоты и природы донорного атома на характер донорно-акцепторного взаимодействия на примере реакций пентагалогенидов ниобия и тантала с отличающимися по донорному атому (O, N, P, S, Se) моно- и полидентатными лигандами. В третьей главе рассмотрены особенности стерической направленности донорно-акцепторного взаимодействия в октаэдрических комплексах непереходных элементов на примере реакций пентафторидов фосфора, мышьяка и сурьмы с различными типами оснований. Четвертая глава посвящена общему рассмотрению полученных в работе для элементов У группы и имеющих в литературе для элементов IV и VI групп опытных данных по стереохимии октаэдрических разнолигандных комплексов и установлению особенностей строения, связанных с природой центрального атома и сосуществующих лигандов, а также возможности использования параметров спектров ЯМР для изучения характера межлигандных взаимодействий.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СО
СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Наиболее надежную информацию о влиянии центрального атома и лигандов на стереохимию комплекса можно получить при исследовании равновесий реакций изомеризации, поскольку одинаковое число связей одного типа в изомерах делает реакции изомеризации низкоэнергетическими и чувствительными к проявлению тонких эффектов межлигандных взаимодействий. Особенно показательно изучение равновесий в растворах, т.к. преимущественное выделение какого-либо изомера в кристаллическом состоянии может быть связано с различиями в растворимости или энергии кристаллизации. Сведения об изомерии октаэдрических соединений элементов V группы - ниобия, тантала, мышьяка и сурьмы отсутствовали. Для фосфора описаны изомеры октаэдрических фосфорорганических соединений, однако их относительные концентрации зависели от способа синтеза и, следовательно, не являлись равновесными.

Изомерия октаэдрических разнолигандных комплексов ниобия, тантала, фосфора, мышьяка и сурьмы была открыта при изучении нового класса соединений этих элементов - фторгалогенидных анионов $[MF_nX_{6-n}]^-$ ($M = Nb, Ta$; $X = Cl^-, Br^-$) и $[\mathcal{E}F_nX_{6-n}]^-$ ($\mathcal{E} = P, As, Sb$). Относительные концентрации изомеров тетра-, три- и дифторокомплексов не зависели от растворителя и способа получения и следовательно являлись равновесными. Оказалось, что в случае соединений ниобия и тантала наблюдались повышенные по сравнению со статистическими относительные концентрации транс-форм, а для комплексов фосфора, мышьяка и сурьмы, напротив, цис-изомеров.





Для комплексов тантала и фосфора, в спектрах ЯМР которых резонансные линии были наиболее узкими, на основании равновесных концентраций, измеренных по спектрам ЯМР были рассчитаны константы равновесия K_n реакций образования смешанных форм из однородных и соответствующие им величины изменения свободной энергии ΔG . С учетом различий в статистической вероятности образования изомерных форм, более точной характеристикой относительной устойчивости комплексов в растворе являются величины $\delta\Delta G = \Delta G - \Delta G_{\text{стат}}$, на основании значений которой были получены ряды устойчивости фторгалогенидных анионов.

Среди анионов тантала $[\text{TaF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$ устойчивость убывала по ряду: транс- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^- >$ транс- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^- >$ $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^- >$ транс- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^- >$ цис- $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]^- >$ цис- $[\text{TaF}_2\text{Cl}_4]^- >$ цис- $[\text{TaF}_3\text{Cl}_3]^-$. Порядок стабильности $[\text{TaF}_n\text{Vg}_{6-n}]^-$ аналогичен, за исключением того, что самой устойчивой формой является транс- $[\text{TaF}_2\text{Vg}_4]^-$.

Для комплексов фосфора $[\text{PF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$ устойчивость уменьшалась по ряду: цис- $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^- >$ цис- $[\text{PF}_2\text{Cl}_4]^- >$ $[\text{PF}_5\text{Cl}]^- >$ цис- $[\text{PF}_4\text{Cl}_2]^- >$ транс- $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^- >$ транс- $[\text{PF}_4\text{Cl}_2]^- >$ транс- $[\text{PF}_2\text{Cl}_4]^-$.

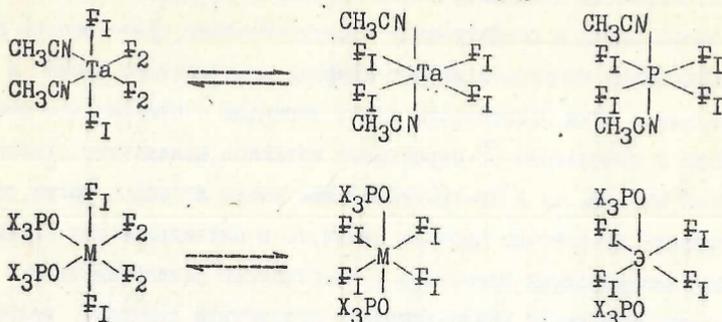
Зависимость направления смещения равновесий реакций изомеризации от природы центрального атома переходного и непереходного элемента и обращение рядов устойчивости при переходе от комплексов тантала к соединениям фосфора трудно объяснить эффектами сольва-

тации, поскольку комплексы имеют одинаковый состав координационной сферы, заряд и конфигурацию и, следовательно, существенную роль в стереохимии комплекса играет природа центрального атома и связанные с этим особенности связи лигандов с центральным ионом.

Если в комплексах d^0 -переходных металлов, вследствие близости энергий $(n-1)d$, ns и np -орбиталей, все шесть лигандов могут образовывать достаточно прочные связи, то в октаэдрических соединениях непереходных элементов (со степенью окисления ниже 6) присоединение шести ацидо-лигандов, вследствие дефицита валентного базиса центрального атома, вызванного высокой энергией внешних d -орбиталей, может происходить на основе трех трехцентровых четырехэлектронных связей, особенностью которых является то, что только два электрона на каждой ординате являются связывающими. Поэтому, если на одной ординате располагаются даже близкие по свойствам разнородные лиганды, один из них будет связан с центральным ионом несколько прочнее, а связь с другим будет ослаблена. Можно предполагать, что выигрыш в энергии образования наиболее прочных связей $P-F$ на разных ординатах и приводит к повышенной устойчивости цис-изомеров анионов $[PF_nCl_{6-n}]^-$.

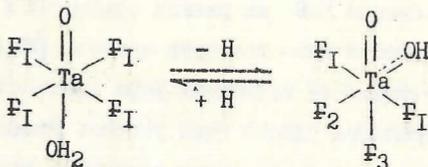
Различия в устойчивости изомерных форм комплексов переходных и непереходных элементов одного типа удалось установить и для тетрафторокомплексов с молекулярными донорными лигандами. Катион $[TaF_4(CH_3CN)_2]^+$, образующийся наряду с $[TaF_5CH_3CN]$ и $[TaF_6]^-$ при растворении TaF_5 в ацетонитриле, присутствует в растворе в цис- и транс-формах, концентрации которых близки к статистическим. Пентафториды непереходных элементов в CH_3CN находятся в молекулярной форме $[VF_5CH_3CN]$, поэтому образование катиона $[PF_4(CH_3CN)_2]^+$ удалось наблюдать только при реакции перераспределения лигандов между TaF_5 и PCl_5 в CH_3CN . Оказалось, что этот катион существует в растворе только в транс-форме. Аналогичное положение наблюдалось и для тетрафторокомплексов с фосфорилсо-

держащими лигандами X_3PO . В случае $[MF_4(OPX_3)_2]^+$ ($M = Nb, Ta$)



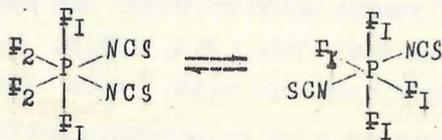
в растворе присутствуют цис- и транс- формы, причем отношение концентраций цис- : транс- изомеров несколько выше статистического. Для $[\text{ZrF}_4(\text{OPBu}_3)]^+$ в растворе были обнаружены только транс- формы.

Зависимость стереохимии комплекса от природы сосуществующих лигандов можно проследить и на примере перемещения лиганда в тетрафторокомплексе тантала при протонной диссоциации координированной молекулы воды.

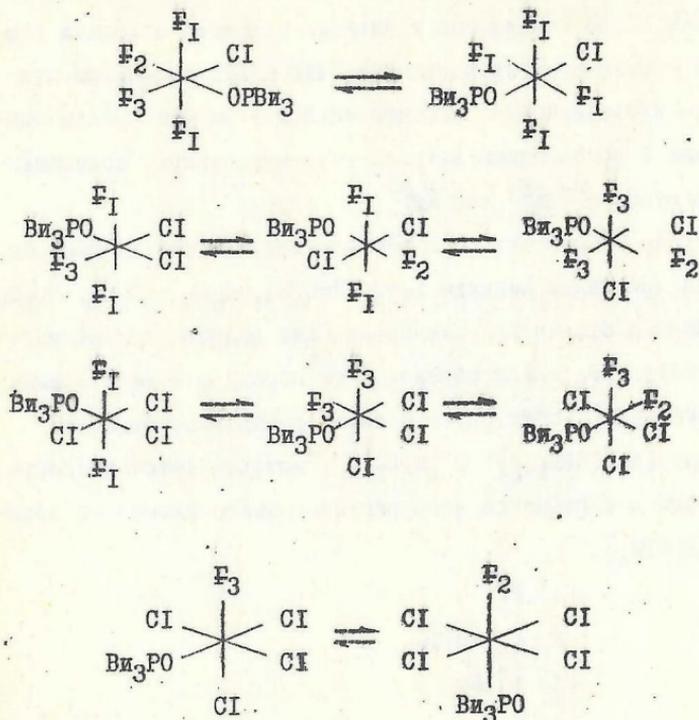


Эта реакция является первым примером реакции дислокации с протонной диссоциацией лиганда.

Замена Cl^- во фторохлоридных анионах фосфора даже таким близким по свойствам лигандом, как NCS^- приводит к тому, что относительные концентрации изомеров $[\text{PF}_4(\text{NCS})_2]^-$ становятся равными статистическим.



Для комплексов переходных и непереходных элементов, содержащих во внутренней сфере разноименные галогенид-ионы и молекулярный донор: $[SbF_n Cl_{5-n} CH_3CN]$, $[SbF_n Cl_{5-n} Vi_3PO]$ и $[TaF_n Cl_{5-n} X_3PO]$ в растворе наблюдалось равновесие между геометрическими изомерами.

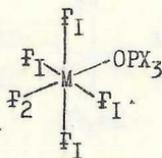


На основании измерения относительных концентраций изомерных форм комплексов тантала сделано заключение, что стабильность ординат в молекулярных комплексах $[TaF_n Cl_{5-n} ORX_3]$ понижается по ряду: $F-Ta-ORX_3 > F-Ta-F > Cl-Ta-Cl > F-Ta-Cl$, что совпадает с наблюдаемой ранее повышенной устойчивостью транс-изомеров фторгалогенидных анионов $[TaF_n X_{6-n}]^-$ ($X=Cl^-, Br^-$).

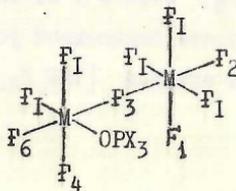
ПРИРОДА ЛИГАНДА И ХАРАКТЕР ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С ПЕНТАФТОРИДАМИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА.

Одной из важнейших задач химии координационных соединений является изучение особенностей химического поведения лигандов во внутренней сфере комплексов и влияния строения исходных компонентов на состав продуктов реакции, что стало возможным при исследовании взаимодействия жестких кислот - пентафторидов ниобия и тантала с основаниями мягкого типа и жесткого, содержащими донорные атомы O^{2-} , S^{2-} или Se^{2-} .

При переходе пентафторидов в раствор толуола или хлористого метилена под действием лиганда X_3PO ($X=C_4H_9$, C_6H_5 , OC_4H_9 , OC_6H_5 и др.) на первой стадии реакции происходит разрыв фторных мостиков тетрамеров MF_5 таким образом, что наряду с молекулярными формами - $[MF_5OPX_3]$, образуются в соизмеримых концентрациях ионные формы: $[MF_4(OPX_3)_2]^+$ и $[M_2F_{11}]^-$, которые затем реагируют между собой и с избытком непрореагировавшего лиганда с образованием $[MF_5OPX_3]$.



В случае избытка пентафторида, в растворе были идентифицированы неизвестные ранее димерные молекулярные комплексы $[M_2F_{10}OPX_3]$. В этих соединениях имеется шесть типов неэквивалентных атомов фтора, один из которых является мостиковым, а молекулярный донор занимает по отношению к нему цис-положение, что обеспечива-



ет упрочнение связи трем атомам фтора: двум в транс-положении ко фторному мостику и одному - к молекулярному лиганду.

При исследовании реакций с конкурирующими лигандами оказалось, что при введении в раствор двух или более фосфорилсодержащих доноров в эквимолярных по отношению к MF_5 концентрациях, в растворе присутствует комплекс с лигандом, донорная способность которого является наивысшей, а остальные лиганды находятся в растворе в свободном состоянии.

С уменьшением основности лиганда X_3PO по ряду $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{OC}_4\text{H}_9 > \text{OC}_6\text{H}_5$ резонансные сигналы ЯМР- ^{19}F фторсодержащих комплексов $[\text{MF}_5\text{ORX}_3]$, $[\text{M}_2\text{F}_{10}\text{ORX}_3]$ и $[\text{MF}_4(\text{ORX}_3)_2]^+$ сдвигались в более слабое поле, что свидетельствовало о повышении ковалентности связи фтора с центральным ионом и величина разности хим. сдвигов неэквивалентных атомов фтора $\Delta\delta = \delta\text{F}_1 - \delta\text{F}_2$ возрастала.

В случае замещенных триарилфосфиноксидов $(\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$, отличающихся характером и расположением заместителей в ароматических циклах, с уменьшением основности лигандов по ряду $\text{X} = n\text{-OCH}_3 > n\text{-CH}_3 > m\text{-CH}_3 > \text{H} > n\text{-Cl} > m\text{-Cl} > m\text{-NO}_2$ резонансные сигналы атомов фтора F_1 и F_2 комплексов $[\text{MF}_5\text{OR}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-X})_3]$ линейно смещались в слабое поле, причем более значительное смещение наблюдалось для линий от атомов фтора F_2 , расположенных в транс-положении к молекулярному донору, что свидетельствовало о преимущественном транс-влиянии. Пространственная удаленность заместителей в пара- и мета-положениях от реакционного центра группы $\text{P}=\text{O}$, позволяла полагать, что влияние электронных эффектов на донорные свойства лигандов является определяющим. В качестве параметров, характеризующих донорные свойства были использованы: $\nu(\text{P}=\text{O})$; сумма электроотрицательностей заместителей $\Sigma\chi$; σ -константы Гаммета; ароматические константы заместителей, свободные от прямого полярного сопряжения σ^0 ; электрофильные константы σ^+ , применимые в случае прямого полярного сопряжения

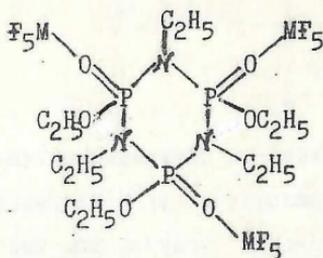
заместителей с реакционным центром; константы Кабачника - σ_{Φ} ; величины ρK_{λ} лигандов в нитрометане. Корреляционные уравнения были получены по методу наименьших квадратов. Наилучшие корреляции хим. сдвигов наблюдались с σ_{Φ} , σ^+ и ρK_{λ} . При использовании σ^0 и σ коэффициенты корреляции были ниже, что указывало на прямое полярное сопряжение X с реакционным центром (эти лиганды были синтезированы в Ростовском-на-Дону Госуниверситете).

Наблюдаемое выравнивание констант экранирования атомов фтора F_1 и F_2 в области сигналов соответствующих гексафторидов $[MF_6]^-$ и $[TaF_6]^-$, т.е. когда основность лиганда - $(X-C_6H_4)_3PO$ равна основности иона фтора (точка пересечения прямых $\delta F_1 = f \rho K_{\lambda}$ и $\delta F_2 = f \rho K_{\lambda}$) свидетельствует о том, что хим. сдвиги пентафторокомплексов $[MF_5OP(C_6H_4-X)_3]$ определяются донорными свойствами шестого лиганда и следовательно могут быть использованы для их относительной оценки.

При рассмотрении процессов комплексообразования с участием полидентатных лигандов важное значение имеет вопрос о числе и донорных свойствах реакционных центров. Мы применили для решения этой задачи метод ЯМР- ^{19}F . При изучении взаимодействия пентафторида тантала с лигандом, содержащим две $P=O$ группы - $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (синтезирован в ИОХ АН УССР) было установлено, что основными формами в растворе являются два пента- и два тетрафторокомплекса тантала и следовательно в комплексообразовании принимали участие одна и две группы $P=O$ лиганда.

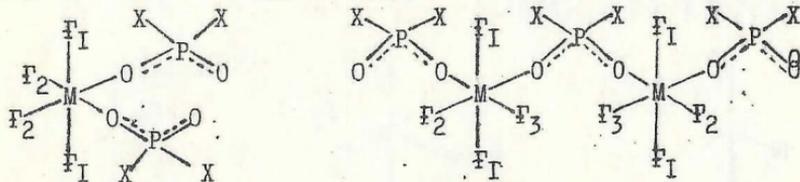
Для циклических тридентатных лигандов, представителем которых является 1,3,5-триэтокси-2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксоцикло-трифосфазан, вопрос о числе возможных донорных центров также изучен не был. Оказалось, что в зависимости от соотношения реагентов в комплексообразовании принимали участие одна, две или три $P=O$ группы. В эквимолярном растворе происходило обра-

зование соединения $[(MF_5)L]$. При увеличении содержания MF_5 , наряду с этим комплексом, был обнаружен $[(MF_5)_2L]$, а в случае трехкратного избытка MF_5 , основной формой было соединение $[(MF_5)_3L]$. Наблюдаемое пропорциональное смещение в слабое по-



ле резонансных сигналов $[(MF_5)_nL]$ с увеличением числа групп MF_5 позволило заключить, что основность $P=O$ групп лиганда уменьшается пропорционально числу присоединенных молекул кислоты Льюиса.

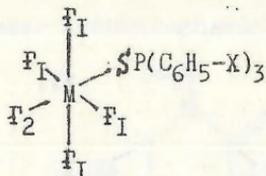
Производные фосфорной кислоты X_2POOH ($X=F^-, Cl^-, OH^-$) (синтезированы в ЦИНХ АН ГДР), в которых имеется два или более донорных центра при одном атоме фосфора, даже при эквимольных соотношениях реагентов используют в комплексообразовании один и два донорных центра, что свидетельствует о близости их донорных свойств. Наряду с пентафторокомплексами $[(MF_5)_nX_2PO_2]^-$ ($n=1,2$), в растворе присутствовали мономерные, димерные и полимерные тетрафтороформы, в которых фосфато-группы располагались в *цис*-положении друг к другу. Как можно об этом судить по



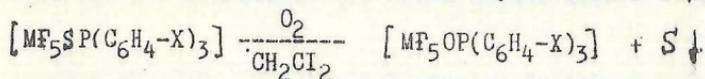
хим. сдвигам ЯМР- ^{19}F , основность мостиковых групп $X_2PO_2^-$ несколько ниже, чем концевых.

Реакции пентафторидов ниобия и тантала с тио- и селенофосфо-

рильными соединениями $(X-C_6H_4)_3P$ у ($Y = S^{2-}, Se^{2-}$) (синтезированы в Ростовском-на-Дону Госуниверситете) приводили к образованию молекулярных комплексов $[MF_5YPC_6H_4-X)_3]$, а выдерживание

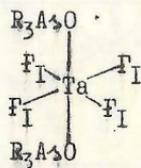
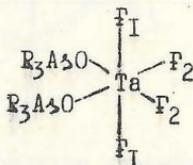
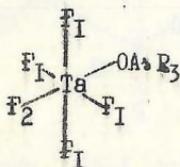


растворов в сухом боксе - к превращению этих комплексов в соответствующие фосфорилсодержащие соединения $[MF_5OP(C_6H_4-X)_3]$ и выделению мелкодисперсных осадков серы или селена. Поскольку в свободном состоянии тио- и селенофосфорильные соединения устойчивы и могут выдерживать на воздухе длительное хранение, окисление и замещение кислородом донорных атомов серы или селе-



на связано с влиянием MF_5 и может быть вызвано либо снижением энергии активации процесса окисления лиганда в результате его координации к центральному иону, либо выигрышем в энергии связи при образовании комплекса жесткой кислоты с основанием жесткого типа.

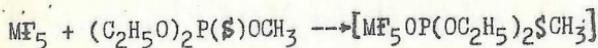
Под действием кислорода воздуха наблюдалось также окисление P^{3+} и As^{3+} в $(C_4H_9)_3P$ и $(C_4H_9)_3As$ в присутствии пентафторида тантала с образованием соответствующих комплексов с окисями - $(C_4H_9)_3PO$ и $(C_4H_9)_3AsO$.



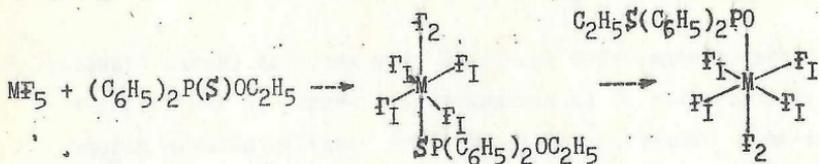
Доказательством того, что необходимым условием окисления является координация окисляемого атома к центральному иону

явилось получение устойчивых в растворе комплексов MF_5 и TaF_5 с S -эфирами монотиофосфиновых и монотиофосфорных кислот $(C_6H_5)_2P(O)SC_2H_5$ и $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_3$, в которых донорным является атом кислорода (синтезированы в ИНЭОС АН СССР).

В случае соответствующих O -эфиров (синтезированы в ИНЭОС АН СССР) положение менялось. Реакции пентафторидов с $(C_2H_5O)_2P(S)OCH_3$ сопровождались тион-тиольной изомеризацией лиганда. При трехкратном избытке основания сразу после приготовления раствора изомеризации подвергалось эквимолярное по отношению к MF_5 количество лиганда, а полная изомеризация эфира происходила в течение нескольких суток и затрагивала, главным образом, (> 90%) метокси-группу и лишь в незначительной степени (< 10%) этокси-группы.



При взаимодействии MF_5 с $(C_6H_5)_2P(S)OC_2H_5$ скорость изомеризации лиганда была существенно ниже и удалось наблюдать обе стадии реакции. На первой стадии лиганд координируется к центральному иону через атом серы, а затем подвергается изомеризации, в результате чего донорным становится атом кислорода.

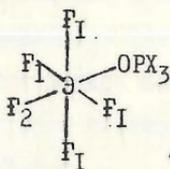


При попадании в раствор кислорода воздуха, наряду с изомеризацией, протекало окисление лиганда с образованием комплекса

$[MF_5OP(C_6H_5)_2OC_2H_5]$. Уменьшение скорости изомеризации при переходе от метильной к этильной группе позволяет предполагать, что механизм изомеризации отличен от радикального.

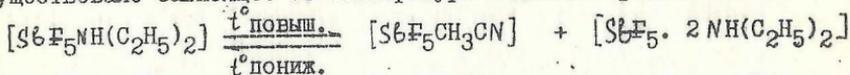
НАПРАВЛЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Вследствие высокой ионности связи лигандов с центральным атомом, существенную роль в характере межлигандных взаимодействий и стереохимии октаэдрических комплексов непереходных элементов играют кулоновские и Ван-дер-ваальсовские взаимодействия. Установить преимущественное направление передачи электронных эффектов межлигандных взаимодействий удалось при изучении комплексов пентафторидов фосфора, мышьяка и сурьмы с отличающимися по электронодонорным свойствам фосфорилсодержащими лигандами. Оказалось, что изменение основности молекулярного донора отражается на константе экранирования аксиального атома фтора F_2 , тогда как хим. сдвиги экваториальных фторов F_1 менялись лишь незначительно и характер их изменения был немонотонным, что связано со стерическими различиями X_3PO ($X = OC_6H_5, OC_4H_9, C_6H_5, C_4H_9$).

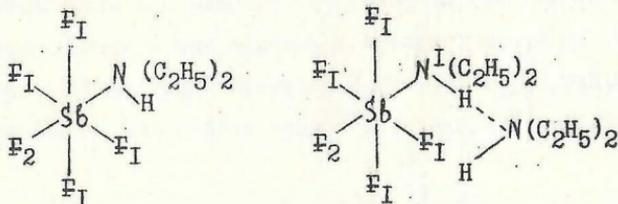


Лиганды, содержащие подвижный атом водорода (амины, спирты) могут находиться во внутренней сфере комплексов непереходных элементов в молекулярной форме и при введении избытка донора образовывать ассоциаты с водородными связями, как например $[BF_3 \cdot 2CH_3OH]$. Можно было предполагать, что образование лигандом водородных связей будет приводить к изменению основности донорного центра, что в свою очередь найдет отражение в изменении констант экранирования неэквивалентных ядер фтора. С этой целью мы и обратились к изучению гексакоординационных комплексов пентафторидов фосфора, мышьяка и сурьмы с аминами и спиртами.

В эквимольном растворе $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{SbF}_5$ в ацетонитриле основной формой при -70° был молекулярный аддукт $[\text{SbF}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, что свидетельствовало о замещении ацетонитрила. Повышение температуры до комнатной приводило к появлению в растворе ацетонитрильной формы $[\text{SbF}_5\text{CH}_3\text{CN}]$, а освобождающиеся при этом молекулы амина сольватировали комплекс $[\text{SbF}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ посредством образования водородной связи с участием атома водорода амина во внутренней сфере комплекса, атом азота которой координационно насыщен. В растворе существовало зависящее от температуры подвижное равновесие:

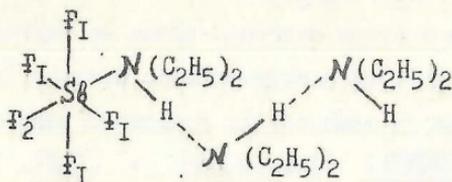


Вследствие быстрых процессов обмена молекул амина во внешней сфере, отдельных сигналов комплексов, содержащих одну и две молекулы амина не наблюдалось, но с увеличением количества свободного амина в растворе, резонансный сигнал аксиального атома фтора F_2 смещался в слабое поле. При отношении $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : \text{SbF}_5$ равном двум, как можно было судить об этом по спектрам ПМР, в растворе образовывался устойчивый ассоциат $[\text{SbF}_5 \cdot 2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ и линия водородной связи резко сужалась и максимально смещалась в слабое поле.



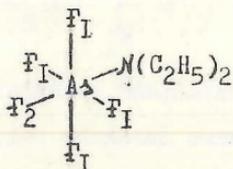
Уменьшение константы экранирования аксиального атома фтора F_2 при образовании координированным лигандом водородной связи указывало на увеличение основности донорного центра — N^{I} , что может быть вызвано повышением на нем электронной плотности в результате поляризации связи $\text{N}^{\text{I}} - \text{H}^{\text{I}}$ под действием второй молекулы амина. Увеличение концентрации амина в растворе выше

двух молей на моль SbF_5 сопровождалось дальнейшим смещением в слабое поле резонансного сигнала от F_2 (переходом в более слабое поле относительно линии от F_1), которое было максимальным при отношении $NH(C_2H_5)_2 : SbF_5$ равном трем, что позволило сделать заключение о присоединении трех молекул амина.



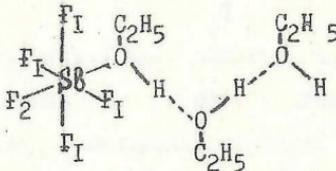
Впервые наблюдаемое непрерывное (в шкале ЯМР- ^{19}F) изменение основности донорного центра при поляризации образуемых лигандом водородных связей получило название "континуум донорной способности". Протонная диссоциация координированного амина в комплексе пентафторида сурьмы при введении избытка лиганда не происходила.

Явление непрерывного изменения донорной способности координированного амина наблюдалось и при изучении реакции с пентафторидом мышьяка в ацетонитриле, однако в этом случае, наряду с молекулярным аддуктом и комплексами с водородными связями $[AsF_5 \cdot nNH(C_2H_5)_2]$ ($n=1-3$), в растворе присутствовал анион $[AsF_5N(C_2H_5)_2]^-$. Если образование этой формы рассматривать



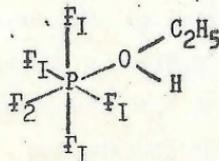
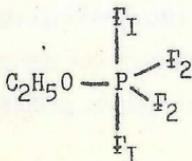
как результат разрыва максимально поляризованной водородной связи $N^I-H^I-N^{II}$ в комплексе $[AsF_5 \cdot 3NH(C_2H_5)_2]$, то появление на донорном атоме дополнительной пары электронов приводило к смещению в сильное поле сигнала экваториальных атомов фтора, т.е. к цис-эффекту.

Увеличение прочности водородных связей при переходе от диэтиламина к спирту приводило к тому, что введение даже незначительного количества C_2H_5OH в раствор SbF_5 в CH_3CN вызывало образование комплекса с водородными связями $[SbF_5 \cdot 2C_2H_5OH]$ и при добавлении двух молей C_2H_5OH на моль SbF_5 наблюдалось замещение CH_3CN во внутренней сфере комплекса $[SbF_5CH_3CN]$. Введение спирта свыше двух молей приводило к уменьшению константы экранирования аксиального фтора F_2 , которое было максимальным при отношении $C_2H_5OH:SbF_5$ равном трем, что свидетельствовало о присоединении трех молекул спирта. В спектре ПМР при этом

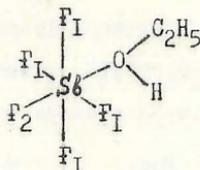
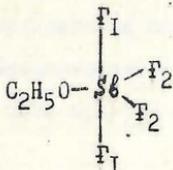


впервые удалось наблюдать отдельные резонансные линии лигандов в первой, второй и третьей координационной сферах.

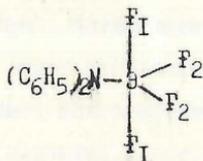
Дефицит валентного базиса центрального атома приводит к конфигурационной лабильности октаэдрических комплексов переходных элементов, которая выражается в легкости уменьшения координационного числа центрального атома при увеличении кратности связи в результате протонной диссоциации лиганда, сопровождающейся отщеплением молекулы галоидоводорода. При введении PF_5 в спирт эти процессы протекали настолько быстро, что в растворе были обнаружены только тетраэдрические соединения $POF_n(OC_2H_5)_{3-n}$. Реакция спирта с $[PF_5CH_3CN]$ протекала более мягко с образованием пентакоординационного $PF_4OC_2H_5$ и октаэдрического $[PF_5C_2H_5OH]$.



Возрастание степени участия d -орбиталей при переходе от фосфора к сурьме приводит к увеличению валентного базиса центрального атома и повышению стабильности гексакоординационных соединений, вследствие чего даже при прямом введении SbF_5 в спирт образование $SbF_4OC_2H_5$ происходило лишь частично, а основной формой в растворе был анион $[SbF_5OC_2H_5]^-$.



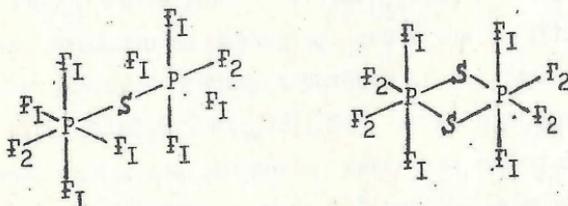
Реакции пентафторидов фосфора и сурьмы с дифениламином, имеющим высокую величину константы протонной диссоциации, приводили к образованию только пентакоординационных амидотетрафторидов $SbF_4N(C_6H_5)_2$, что может быть связано с легкостью



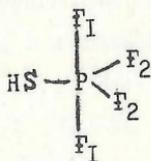
протекания дегидрофторирования (отщепления HF) в образующихся на первой стадии реакции молекулярных пентафторокомплексов $[SbF_5N(C_6H_5)_2]$. Это дало основание полагать, что связывание протона будет подавлять реакцию дегидрофторирования и даст возможность получать устойчивые в растворе гексакоординационные соединения непереходных элементов с кратносвязанными лигандами.

Действительно, в присутствии амина, реакции пентафторидов фосфора и сурьмы со спиртом приводили к этоксипентафторидным анионам $[SbF_5OC_2H_5]^-$, а уменьшения координационного числа центрального атома при этом не наблюдалось, вследствие подавления реакции дегидрофторирования.

Интересным примером конфигурационной лабильности соединений фосфора явилась реакция PF_5 с ионом SH^- , изученная нами совместно с профессором Л. Колдицем и доктором У. Калов (Университет Гумбольдта, Берлин, ГДР). В этой системе образование гексакоординационных соединений фосфора наблюдалось только в тех случаях, когда ион серы был связан с фосфором ordinary ковалентной связью. Наряду с двумя пентафтороформами: $[\text{PF}_5\text{SH}]^-$ и $[(\text{PF}_5)_2\text{S}]^{2-}$; в растворе был обнаружен цис-тетрафторокомплекс, выделенный в кристаллическом состоянии и имеющий по данным химического анализа отношение $\text{S}:\text{P}$ равное единице. Положение сигнала этой формы в области гексакоординационных соединений фосфора позволило прийти к заключению, что последняя имеет димерное (или полимерное) строение с цис-расположенными мостиками из атомов серы.



Повышение кратности связи фосфор-сера приводило к уменьшению координационного числа фосфора и образованию тетраэдрических гюфторидов PSF_3 и PS_2F_2^- . В качестве промежуточного соединения был обнаружен тетрафторофосфоран PF_4SH , отщепляющий HF с



переходом в гюфторид PSF_3 .

Таким образом, при исследовании комплексов непереходных элементов методами ЯМР удалось проследить не только электронные, но и химические эффекты межлигандных взаимодействий: цис- и транс- влияние и конфигурационную лабильность.

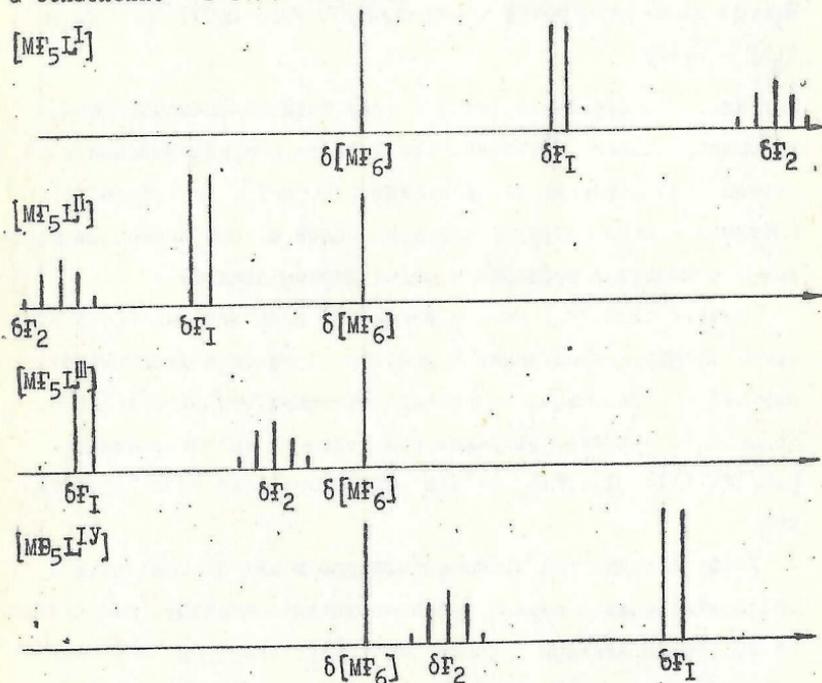
ПРОЯВЛЕНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЛИГАНДОВ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСАХ ПО ДАННЫМ ЯМР- ^{19}F .

Основные параметры спектров ЯМР- ^{19}F и, в частности, величины хим. сдвигов зависят от характера экранирования ядер фтора электронами и чувствительны к изменениям связи фтора с центральным ионом, однако, применение этих величин для оценки характера взаимного влияния лигандов потребовало установления основных факторов, определяющих хим. сдвиги разнолигандных комплексов. Рассмотрение полученных в работе, для комплексов элементов V группы, и имеющихся в литературе, для комплексов элементов IV и VI групп, опытных данных показало, что если за нуль отсчета принять хим. сдвиги соответствующих гексафторидов- $[\text{MF}_6](\text{[F}_6\text{]})$, спектры всех пентафторокомплексов $[\text{MF}_5\text{L}] (\text{[F}_5\text{L]})$ ($\text{M}=\text{Ti}(\text{IV}), \text{Nb}(\text{V}), \text{Ta}(\text{V}), \text{Mo}(\text{VI}), \text{W}(\text{VI}); \text{Zr}(\text{IV}), \text{Hf}(\text{IV}), \text{Sn}(\text{IV}), \text{Pb}(\text{IV}), \text{As}(\text{V}), \text{Sb}(\text{V}), \text{Te}(\text{VI}), \text{Se}(\text{VI}), \text{Te}(\text{VI})$) могут быть разделены на несколько типов. Более того, оказалось, что одинаковый характер изменения хим. сдвигов ЯМР- ^{19}F при переходе от $[\text{MF}_6](\text{[F}_6\text{]})$ к $[\text{MF}_5\text{L}] (\text{[F}_5\text{L]})$ наблюдается для комплексов различных элементов, переходных или непереходных, с одноименными или близкими по свойствам лигандами.

Для соединений d^0 -переходных металлов было обнаружено четыре типа спектров ЯМР- ^{19}F комплексов $[\text{MF}_5\text{L}]$ относительно $[\text{MF}_6]$ и, следовательно, лиганды L могут быть разделены на четыре основные группы по сравнению с ионом фтора: более сильные σ - и π -донорные лиганды, способные образовывать с центральным атомом связи повышенной кратности $\text{L}^{\text{I}} = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{NR}_2^-, \text{OR}^-, \text{NR}_2^-, \text{SR}_2^-$; более слабые молекулярные доноры $\text{L}^{\text{II}} = \text{R}_3\text{PO}, \text{R}_3\text{PS}, \text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{S}, \text{NR}_3, \text{NH}_n\text{R}_{3-n}, \text{RON}$; более сильные σ -, но слабые π -доноры $\text{L}^{\text{III}} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и более сильные π -, но слабые σ -доноры $\text{L}^{\text{IV}} = \text{ON}=\text{CH}-\text{CH}_3^-, \text{ON}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5^-$.

Структурные данные показывают, что замещение атома фтора в гексафториде кратносвязанным лигандом L^{I} приводит к ослаблению (удлинению) связей оставшихся атомов фтора, а молекулярным до-

нором - к закреплению (укорочению), причем наиболее сильные эффекты наблюдаются для атомов фтора в транс-положении к лиганду L. Сопоставление этих данных с характером изменения хим. сдвигов ЯМР- ^{19}F при переходе от MF_5 к $[\text{MF}_5\text{L}^{\text{I}}]$ и $[\text{MF}_5\text{L}^{\text{II}}]$ позволяют сделать заключение, что упрочнение связи M-F отражается в спектрах ЯМР- ^{19}F октаэдрических фторсодержащих комплексов d^0 -переходных металлов в смещении резонансных линий в более слабое поле, а ослабление - в более сильное.

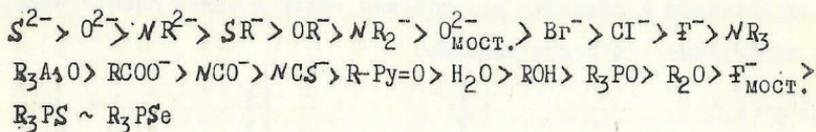


Типы спектров ЯМР- ^{19}F первого порядка пентафторокомплексов d^0 -переходных металлов: $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Nb}(\text{V})$, $\text{Ta}(\text{V})$, $\text{Mo}(\text{VI})$ и $\text{W}(\text{VI})$.

Следует подчеркнуть, что различия в свойствах связи неэквивалентных атомов фтора F_I и F_2 не всегда могут сказываться в изменении межатомных расстояний, но могут проследиваться при изучении комплексов в растворе методом ЯМР- ^{19}F .

Для оценки транс-активности лиганда L в пентафторокомплекс-

сах $[MF_5L]$ были использованы разности величин хим. сдвигов $\Delta\delta = \delta F_I - \delta F_2$, при этом положительный знак $\Delta\delta$ указывал на закрепление, а отрицательный - на ослабление фтора на ординате F_2-M-L по сравнению с однородной $F-M-F$. Сопоставление величин $\Delta\delta$ в рядах соединений одного элемента дало возможность составить общий ряд транс-активности лигандов в комплексах d^0 -переходных металлов:



Лиганды, стоящие левее фтора в ряду транс-активности вызывают относительное ослабление связи фтора в транс-положении, а справа - закрепление по сравнению с F_I-M-F_I . Интересно, что мостиковый атом фтора существенно более слабый лиганд по сравнению с концевым и близок к молекулярным донорам.

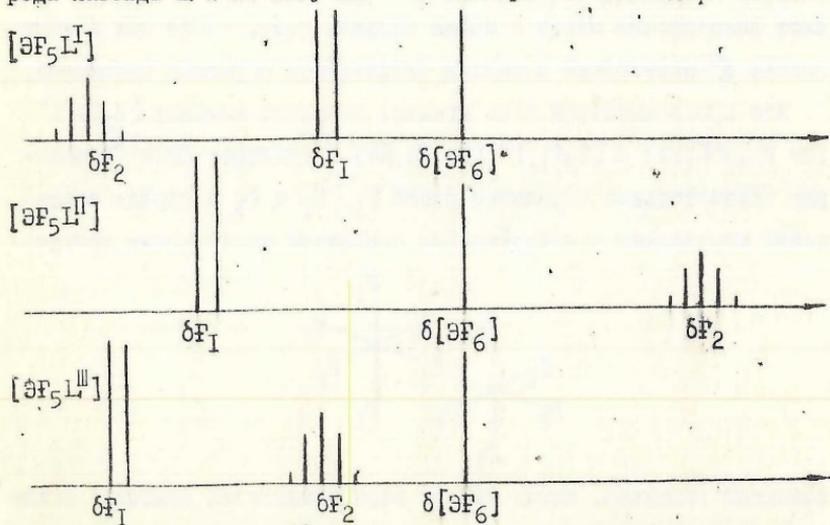
Следует отметить, что по изменению величины или знака $\Delta\delta$ можно судить о протекании в растворе процессов диссоциации лиганда L , например, о переходе от аддуктов $[MF_5L^H]$ ($L^H = ROH$, NHR_2 , H_2O) к соответствующим комплексам с ацидо-лигандами $[MF_5L^I]$ ($L^I = OR^-$, NR_2^- , OH^-) в результате протонной диссоциации.

Установленный ряд транс-активности может не совпадать с рядом изменения донорной способности для лигандов, отличающихся по функциональным группам, например, кислород, азот или серосодержащих, поскольку σ - и π -вклады и стерические факторы для них будут неодинаковыми и, следовательно, влияние на атомы фтора F_I и F_2 (цис- и транс-влияние) будет различным. Учитывая особенности донорных свойств лигандов и тип спектров ЯМР- ^{19}F , можно предполагать, что изменение σ -донорной способности будет отражаться на лиганде в транс-положении,

тогда как π -донорные свойства оказывают влияние как на транс-, так и на цис-лиганды.

При переходе от $[\text{MF}_5\text{L}]$ к $[\text{MF}_4\text{L}_2]$ относительное положение резонансных сигналов F_1 и F_2 не меняется, что может указывать на сохранение различий в связях атомов фтора на разных ординатах. Хим. сдвиги атомов фтора на ординатах одного типа в геометрических изомерах близки или даже совпадают, как например для $[\text{TaF}_4\text{Cl}_2]$. Наблюдаемое сохранение различий в константах экранирования ядер фтора на ординатах F -Ta-Cl и F -Ta-ORX₃ по сравнению с F -Ta-F при переходе от $[\text{TaF}_5\text{Cl}]^-$ и $[\text{TaF}_5\text{ORX}_3]$ к цис- $[\text{TaF}_4\text{ClORX}_3]$ позволило сделать заключение, что в комплексах d^0 -переходных металлов ординаты являются автономными в передаче электронных эффектов межлигандных взаимодействий.

Хим. сдвиги пентафторокомплексов непереходных элементов относительно соответствующих гексафторидов также зависят от природы лиганда L и по типу ЯМР-¹⁹F спектра все лиганды в комплек-

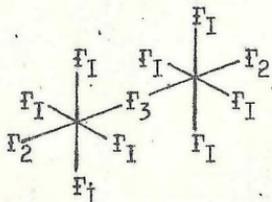


Типы спектров ЯМР-¹⁹F первого порядка пентафторокомплексов непереходных элементов: Si(IV), Ge(IV), Sn(IV), P(V), As(V), Sb(V), S(VI), Se(VI), Te(VI) и I(VII).

сах непереходных элементов могут быть разделены на три группы: ацидолиганды, способные образовывать с центральным ионом связи повышенной кратности $L^I = O^{2-}, OR^-, NR_2^-, OH^-$; молекулярные доноры $L^{II} = R_3PO, NR_3, R_2O, NH_nR_{3-n}, ROH, H_2O, SO_2, SO_2F, Cl$ и менее электроотрицательные ацидо-лиганды средней силы $L^{III} = Cl^-, Br^-, I^-, NCO^-, NCS^-, RCOO^-$. При переходе от $[\text{ЭF}_5L]$ к $[\text{ЭF}_4L_2]$ относительное расположение резонансных сигналов неэквивалентных атомов фтора сохраняется.

Сравнение типа спектров ЯМР- ^{19}F с имеющимися структурными данными и величинами констант упругости связей Э-F_I и Э-F_2 в пентафторокомплексах непереходных элементов с кратносвязанными $[\text{ЭF}_5L^I]$ и молекулярными $[\text{ЭF}_5L^{II}]$ лигандами, существенно отличающимися от иона фтора, позволяет высказать предположение, что в спектрах ЯМР- ^{19}F комплексов непереходных элементов, имеющих неэквивалентные атомы фтора, наиболее прочным связям Э-F отвечают резонансные линии в более сильном поле, тогда как в комплексах d^0 -переходных металлов наблюдалось обратное положение.

Это прослеживается и на примере димерных анионов $[M_2F_{II}]^-$ ($M = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и $[\text{Э}_2F_{II}]^-$ ($\text{Э} = \text{As}, \text{Sb}$) в спектрах ЯМР- ^{19}F которых относительное положение линий F_1, F_2 и F_3 в случае соединений переходных и непереходных элементов также носит противо-



положный характер, тогда как во всех комплексах наиболее длинными являются мостиковые связи, а наиболее короткие - в транс-положении ко фторному мостику.

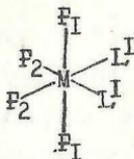
МЕЖЛИГАНДНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ.

Вследствие того, что в реакциях изомеризации число связей одного типа не меняется, их изучение является наиболее показательным для исследования эффектов, взаимного влияния лигандов. В общем случае, устойчивость того или иного геометрического изомера в растворе в отсутствие стерических затруднений отвечает минимуму свободной энергии сольватированной системы, где в изменение энтальпии (ΔH) вносят вклад разности суммарных энергий связи лигандов с центральным ионом ($\sum E_{\text{цис}} - \sum E_{\text{транс}}$) и теплот сольватации изомерных форм, а изменение энтропии (ΔS) определяется отношением статистических вероятностей образования изомеров и отличиями в степени "вымораживания" растворителя. Энтальпийный и энтропийный вклады эффекта сольватации направлены в противоположные стороны и частично компенсируют друг друга. Что касается различий в суммарной энергии связей изомерных форм, то эта величина будет определяться характером межлигандных взаимодействий. Эффекты сольватации зависят от заряда и конфигурации лиганда, которые при изомеризации комплексов меняются лишь незначительно, тогда как свойства комплекса в целом, например, дипольный момент, могут заметно различаться. В тех случаях, когда сольватационные эффекты малы, отклонения равновесных концентраций изомеров от статистических значений будут определяться межлигандными взаимодействиями.

Проведенное рассмотрение полученных в работе и имеющихся в литературе опытных данных по относительной устойчивости изомеров октаэдрических комплексов переходных и непереходных элементов показало, что равновесия реакций изомеризации определяются межлигандными взаимодействиями, а роль растворителя незначительна, причем проведенное выше разделение лигандов L на груп-

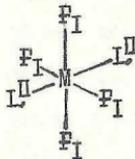
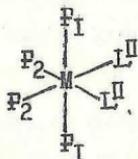
ны по типу спектров ЯМР- ^{19}F [MF_5L] ($[\text{MF}_5\text{L}]$) относительно [MF_6] ($[\text{MF}_6]$) прослеживается и при сравнении устойчивости геометрических изомеров.

Тетрафторокомплексы d^0 -переходных металлов с более сильными по сравнению с атомом фтора лигандами, способными образовывать с центральным ионом связи повышенной кратности [MF_4L_2] присутствуют в растворе в форме цис-изомеров, несмотря на ослабление



связи фтора в транс-положении к лиганду L^{I} , что в химическом отношении проявляется в легкости замещения F_2 на другие лиганды. Такое положение можно объяснить тем, что ослабление связей $\text{M}-\text{F}_2$ компенсируется выигрышем в энергии связей $\text{M}-\text{L}^{\text{I}}$ при их цис-расположении, что обеспечивает L^{I} максимальное $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ взаимодействие с центральным ионом.

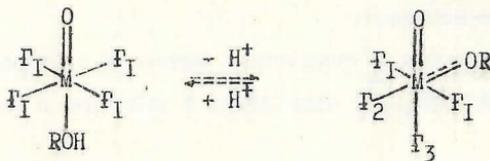
В случае существенно более слабых по сравнению с атомом фтора доноров L^{II} в растворе обычно присутствуют оба изомера, однако равновесие сдвинуто в сторону преимущественного образования также цис-форм, но причина этого другая. Атомы фтора, расположенные



в транс-положении к L^{II} могут повысить прочность связи с центральным ионом вследствие дополнительного $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ взаимодействия, что и приводит к увеличению устойчивости цис-изомеров. Это подтверждается существенным смещением резонансных сигналов F_2 в более слабое поле.

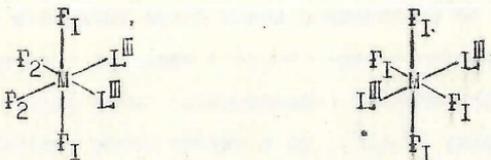
Если в тетрафторокомплексе наряду с атомами фтора находятся

существенно более сильный - L^I и существенно более слабый - L^II доноры, то вследствие транс-влияния последние располагаются на одной ординате, что энергетически наиболее выгодно. Если L^II - протонсодержащий донор, способный в результате протонной диссоциации повысить кратность (прочность) связи с центральным ионом, например, H_2O , ROH , NH_nR_{3-n} , то при этом наблюдается перемещение лиганда в цис-положение к L^I , получившее название реак-



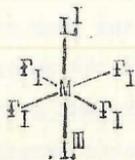
ций с дислокацией лиганда.

Для комплексов с менее электроотрицательными по сравнению с атомом фтора σ -донорными лигандами - $L^{III} = Cl^-, Br^-$ равновесия между геометрическими изомерами в растворе сдвинуты в сторону преимущественного образования транс-форм, вследствие ослабления



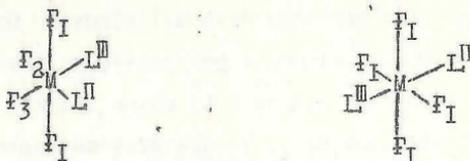
связи фтора в транс-положении к лиганду L^{III} .

Тетрафторокомплексы $[MF_4L^I L^III]$ присутствуют в растворе в форме транс-изомеров.



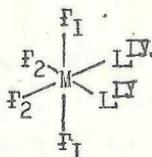
Если во внутренней сфере комплекса d^0 -переходного элемента находятся лиганды, вызывающие закрепление связи фтора в транс-положении - L^II и оказывающие некоторое транс-ослабление - L^{III} , то в растворе существует равновесие между изомерами, направле-

ние смещения которого зависит от того, какой эффект будет более сильным. Если транс-закрепление на ординате $F-M-L^{\text{II}}$ превышает относительное ослабление фтора в транс-положении к L^{III} по



сравнению с однородной ординатой, то наблюдается повышенная устойчивость цис-изомеров.

Пентафторокомплексы d^0 -переходных металлов с сильными π -донорными лигандами $[MF_4L_2^{\text{IV}}]$ существуют в растворе в форме цис-изомеров.

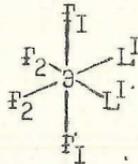


Таким образом, если для октаэдрических тетрафторокомплексов с более слабыми по сравнению с ионом фтора лигандами - L^{II} (L^{III}) повышенная устойчивость цис- (транс-) изомеров согласуется с предполагаемым упрочнением (ослаблением) связи фтора в транс-положении к лиганду L^{II} (L^{III}), то в случае более сильных лигандов - L^{I} , несмотря на ослабление связи фтора в транс-положении, наблюдается повышенная устойчивость цис-форм. Это позволяет сделать общее заключение, что в отсутствие стерических затруднений, стереохимия октаэдрических разнолигандных комплексов d^0 -переходных металлов определяется выигрышем в энергии связи с центральным ионом наиболее сильных лигандов.

Равновесия реакций изомеризации октаэдрических фторокомплексов непереходных элементов $[XF_4L_2]$ также зависят от природы лиганда L, однако, если в соединениях d^0 -переходных металлов устойчивость изомеров определяется транс-влиянием лигандов, то

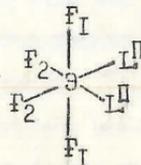
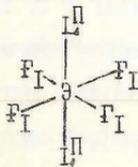
в случае непереходных элементов характер взаимного влияния лигандов более сложный и зависит от многих факторов. Вследствие высокой ионности связи лигандов с центральным ионом существенную роль играют кулоновские и ван-дер-ваальсовские взаимодействия. Несмотря на сложность общей картины, анализ экспериментальных данных позволил сделать некоторые обобщения.

Если валентный базис центрального атома достаточен, чтобы при замещении двух ионов фтора в гексафториде кратносвязанными лигандами - L^I координационное число шесть сохранялось, то эти лиганды располагаются в цис-положении друг к другу, а по-



явление, наряду с цис-изомерами, и транс-форм наблюдается лишь при увеличении степени окисления центрального иона до +6 или +7, в результате повышения валентного базиса, когда все шесть кислородо-лигандов могут образовать с центральным ионом достаточно прочные связи, как это наблюдается для $TeF_4(OH)_2$ и $[IO_2F_4]^-$.

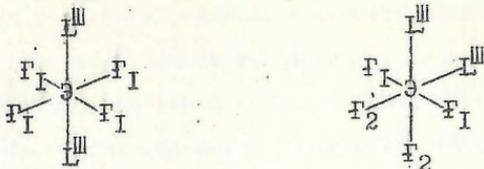
Тетрафторокомплексы легких непереходных элементов (Si, P) с молекулярными лигандами $[XF_4L_2^II]$ существуют в растворах в транс-формах, а при повышении степени участия внешних d -орби-



талей ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) наблюдается образование цис- и транс-форм, однако, относительные концентрации последних все же несколько выше статистических.

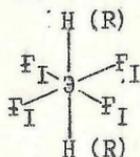
Для тетрафторокомплексов с галогенид-ионами $[XF_4L_2^{III}]$ ($L^{III} = Cl^-, Br^-, I^-$, напротив, наблюдается повышенная устойчивость

чис-изомеров, которая возрастает с увеличением ионного радиуса



и уменьшением электроотрицательности галогенид-иона по ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

Гидрид-ионы, а также алифатические или ароматические радикалы располагаются во внутренней сфере тетрафторокомплексов непереходных элементов в транс-положении друг к другу.



Фторокомплексы со смешанными лигандами $[\text{ЭF}_4\text{L}^{\text{II}}\text{L}^{\text{III}}]$ образуют в растворе геометрические изомеры, относительные концентрации которых близки к статистическим, однако, содержание форм с различными ординатами $\text{F}-\text{Э}-\text{L}^{\text{II}}$ и $\text{F}-\text{Э}-\text{L}^{\text{III}}$ обычно несколько выше.



Таким образом, если для двух различных лигандов (L^{II} и L^{III}) равновесия реакций изомеризации октаэдрических фторсодержащих комплексов $[\text{MF}_4\text{L}_2]$ ($[\text{ЭF}_4\text{L}_2]$) сдвинуты в противоположных направлениях, то при их совместном присутствии во внутренней сфере относительные концентрации геометрических изомеров тетрафтороформ $[\text{MF}_4\text{L}^{\text{III}}\text{L}^{\text{II}}]$ ($[\text{ЭF}_4\text{L}^{\text{II}}\text{L}^{\text{III}}]$) близки к статистическим.

ВЫВОДЫ

I. Развито новое направление в химии координационных соединений — исследование стерической направленности межлигандных взаимодействий и влияния этих эффектов на стереохимию октаэдрических разнолигандных комплексов, которое включает в себя изучение преимущественных направлений перераспределения электронной плотности при комплексообразовании, изменения свойств координированных лигандов или связей при замене одного лиганда другим (взаимное влияние лигандов), особенностей лигандных взаимодействий при изменении свойств координированных лигандов под влиянием реакционной среды (стереоспецифическая сольватация посредством образования водородных связей, ионных ассоциатов или дипольных взаимодействий) и влияния кислоты Льюиса на химическое поведение донорной молекулы, что стало возможным в результате изучения рядов и семейств комплексов со смешанными лигандами с применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. В качестве основного метода направленного синтеза были использованы реакции перераспределения лигандов, изучение равновесий которых дало возможность установить различия в относительной прочности связи лигандов с центральным ионом во внутренней сфере комплекса и в комплексах различных элементов, в том числе, элементов-аналогов, а также в льюисовской кислотности галогенидов по отношению к молекулярным и ацидо-лигандам. Установление основных факторов, определяющих изменение величин химических сдвигов ЯМР- ^{19}F позволило изучить особенности межлигандных взаимодействий в комплексах переходных и непереходных элементов, определить ряды транс-активности и донорной способности лигандов, проследить влияние акцептора на химическое поведение донорной молекулы и раскрыть характер изменения основности донорных центров полидентатных лигандов и оснований, содержащих подвижный атом водорода.

2. Открыто явление изомерии октаэдрических комплексов ниобия, титала, фосфора, мышьяка и сурьмы. Изучены равновесия реакций изомеризации и показано, что среди фторгалогенидных анионов d^0 -переходных металлов наблюдается повышенная концентрация транс-форм, а для аналогичных по составу координационной сферы соединений непереходных элементов, напротив, цис-изомеров, что дало возможность формулировать правило устойчивости однородной ординаты в галогенидных комплексах d^0 -переходных металлов.

В октаэдрических катионных комплексах непереходных элементов молекулярные лиганды преимущественно располагаются в транс-положении друг к другу, а существование только цис-изомеров наблюдается в случае бидентатных лигандов, в результате выигрыша в энергии образования межлигандных водородных связей или гетероцикла с участием центрального иона. Отношение концентраций изомеров катионов d^0 -переходных металлов близки к статистическим, однако содержание цис-форм выше вследствие упрочнения связи фтора в транс-положении к молекулярному донору.

Кратносвязанные ацидо-лиганды располагаются во внутренней сфере октаэдрических фторокомплексов переходных и непереходных элементов преимущественно в цис-положении друг к другу, что обеспечивает им образование наиболее прочных связей с центральным ионом.

3. Исследование характера межлигандных взаимодействий в октаэдрических комплексах со смешанными лигандами позволило установить зависимость преимущественных направлений электронных эффектов от природы центрального атома переходного или непереходного элемента. В комплексах d^0 -переходных металлов взаимодействия через центральный атом между транс-лигандами сильнее, чем между цис-расположенными. Наряду с транс-ослаблением удалось наблюдать увеличение прочности связи фтора с централь-

ным ионом при замещении транс-партнера более слабым донором.

Получены доказательства автономности ординат октаэдрических комплексов d^0 -переходных металлов в передаче электронных эффектов межлигандных взаимодействий, вследствие чего константы экранирования ядер фтора на различных ординатах, в зависимости от транс-партнера, могут меняться в противоположных направлениях. В комплексах непереходных элементов изменение основности молекулярного донора также оказывает влияние на транс-партнера, тогда как появление на лиганде дополнительной пары электронов в результате протонной диссоциации или изменение стерического фактора преимущественно сказывается на цис-лигандах.

Особенности стерической напрявленности электронных эффектов межлигандных взаимодействий в октаэдрических комплексах переходных и непереходных элементов были прослежены и на различиях в абсолютных величинах констант спин-спинового взаимодействия между цис- и транс-расположенными лигандами. В комплексах d^0 -переходных металлов более высокие значения имеют к.с.с.в. между транс-лигандами, тогда как в октаэдрических соединениях непереходных элементов, напротив, между цис-расположенными.

4. Расширены существующие представления о процессах комплексообразования с участием полимерных и полидентатных кислот и оснований Льюиса. В случае би- и тридентатных лигандов, в зависимости от содержания кислоты в растворе, в комплексообразовании могут принимать участие одна, две или три фосфорильные группы, донорная способность которых понижается пропорционально числу присоединенных молекул кислоты Льюиса.

В реакциях полимерных пентафторидов с молекулярными донорами, наряду с пентафторокомплексами, в растворе образуются катионные и анионные формы, которые затем взаимодействуют между собой и с избытком непрореагировавшего лиганда с

переходом в молекулярные соединения.

Впервые синтезированы димерные молекулярные комплексы d^0 -переходных металлов $[M_2F_{11}ORX_3]$ ($M=Nb, Ta$), в которых имеется шесть типов неэквивалентных атомов фтора, один из которых является мостиковым, а молекулярный донор занимает по отношению к нему цис-положение, что обеспечивает упрочнение связи трем атомам фтора: двум в транс-положении ко фторному мостику и одному в транс-положении к молекулярному лиганду.

5. Рассмотрены особенности влияния акцептора на химическое поведение донорной молекулы во внутренней сфере комплексов, что стало возможным в результате изучения взаимодействия мягких оснований (тио- и селеносодержащих соединений, фосфинов и арсинов, O-эфиров монотиофосфорных и монотиофосфиновых кислот) с жесткими кислотами (пентафторидами ниобия и тантала).

Открыты реакции окисления координированных к центральному иону донорных атомов (S, Se, P, As) кислородом воздуха в сухом растворителе, которые приводят к превращению оснований в более жесткие (X_3PO, X_3AsO) и образованию в растворе соответствующих комплексов.

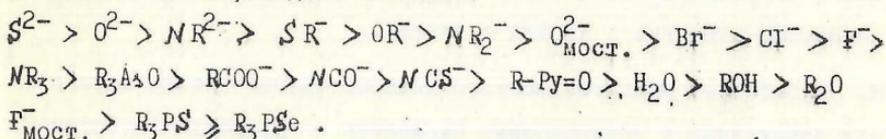
Обнаружена изомеризация O-эфиров монотиофосфорных и монотиофосфиновых кислот, в которых донорным является атом серы, во внутренней сфере пентафторокомплексов ниобия и тантала, в соответствующие S-эфиры, в результате которой донорным центром становится более жесткий атом кислорода. Установлено, что скорость изомеризации зависит от природы радикала у атома кислорода и возрастает при переходе от этильной к метильной группе, что позволяет предполагать, что механизм перегруппировки отличен от радикального.

6. Раскрыты особенности комплексообразования пентафторидов непереходных элементов с протонсодержащими донорными лигандами -

алифатическими аминами и спиртами и установлено, что лиганды этого типа существуют во внутренней сфере комплекса в молекулярной форме и при введении избытка донора образуют ассоциаты за счет водородных связей еще с одной или двумя молекулами лиганда, которые дают отдельные резонансные линии в ЯМР-спектре.

Обнаружено явление непрерывного (в шкале ЯМР- ^{19}F) изменения донорной способности координированных лигандов, содержащих подвижный атом водорода, в комплексах пентафторидов непереходных элементов - фосфора, мышьяка и сурьмы вследствие поляризации образуемых ими водородных связей при введении избытка одноименного донора, более слабого акцептора или изменении основности среды, которое названо "континуумом донорной способности".

7. Установлен общий ряд транс-активности донорных лигандов в комплексах d^0 -переходных металлов:



Лиганды, стоящие левее атома фтора вызывают ослабление связи M-F на ординате F-M-L по сравнению с однородной F-M-F, а лиганды, стоящие справа, напротив, относительно транс-закрепление. Наиболее сильные изменения характера связи транс-атома фтора вызывают кратносвязанные и донорно-акцепторные лиганды, т.е. существенно более сильные или более слабые основания. Мостиковый атом фтора является более слабым лигандом по сравнению с концевым и близок к молекулярным донорам.

Лиганды, отличающиеся по функциональным группам, например, кислород, азот или серосодержащие, из-за разных σ - и π -донорных свойств по-разному влияют на цис- и транс-расположенные атомы фтора. Изменение σ -донорной способности отражается, главным образом, на лиганде в транс-положении, тогда как π -донорные свойства оказывают воздействие на транс- и на цис-лиганды.

8. На основании изучения реакций перераспределения лигандов и кислотно-основных равновесий в сложных системах при одновременном присутствии двух или нескольких различных кислот и оснований Льюиса, найдены способы управления процессами комплексобразования в растворах, которые легли в основу разработки методов синтеза фторидов высокой чистоты. Введение в раствор более сильной кислоты Льюиса позволяет последовательно выводить из внутренней сферы комплексов более слабой кислоты сильные основания и замещать их на более слабые, присутствующие в растворе, например, ионы фтора на ионы хлора или молекулярные доноры.

При изучении реакций перераспределения разноименных лигандов между различными центральными атомами установлены различия в относительной прочности связи фтора и хлора в комплексах элементов-аналогов - ниобия и тантала.

9. Разработана проблема ионного диспропорционирования комплексов переходных и непереходных элементов в неводных растворителях и установлены особенности влияния реакционной среды на состав конечных продуктов. В донорных растворителях реакции пентагалогенидов d^0 -переходных металлов и легких непереходных элементов сопровождаются диспропорционированием на анионные и катионные формы, имеющие координационное число шесть.

Установлено, что при диспропорционировании молекулярных комплексов галогенид-ионы распределяются между ионными формами неравномерно. Анионы имеют повышенное содержание более электроотрицательного фтора, тогда как катионы содержат, наряду с молекулярными донорами, преимущественно, менее электроотрицательные атомы хлора.

10. Выдвинуты общие положения зависимости изменения констант экранирования ядер ^{19}F октаэдрических фторсодержащих комплексов

сов переходных и непереходных элементов со смешанными дигандами от природы центрального атома и лигандов, сосуществующих во внутренней сфере вместе с атомом фтора, что сделало метод ЯМР- ^{19}F основным в изучении стерической направленности межлигандных взаимодействий, в оценке различий в основности и характере связывания лигандов L с центральным ионом (донорно-акцепторная, ковалентная простая или кратные связи) и установлении различий в относительной прочности связи неэквивалентных атомов фтора для соединений, находящихся в растворе.

Показано, что положение резонансных линий неэквивалентных атомов фтора октаэдрических фторсодержащих комплексов переходных и непереходных элементов со смешанными лигандами $[\text{MF}_n\text{L}_{6-n}]$ ($[\text{F}_n\text{L}_{6-n}]$) относительно сигналов соответствующих гексафторидов $[\text{MF}_6]$ ($[\text{F}_6]$) определяется лигандом L , природа которого находит отражение в параметрах ЯМР- ^{19}F спектров.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах (в порядке расположения материала по главам) :

1. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Байнова С.В., Круткина М.Н. "Цис-, транс-изомерия октаэдрических комплексных соединений фторохлоридов ниобия и тантала в растворе". Докл. АН СССР, 1971, 196, с. 374-376.
2. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Копанев В.Д. "О трансвлиянии илового кислорода в оксофторониобатах". Докл. АН СССР, 1971, 196, с. 829-831.
3. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Круткина М.Н. "Состав, цис-, транс- изомерия и устойчивость в растворе фторобромидных комплексов ниобия и тантала". Докл. АН СССР, 1971, 200, с. 1345-1348.
4. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Круткина М.Н. "Состав и строение комплексов тантала с атомами фтора, хлора и брома во внутренней сфере". Докл. АН СССР, 1971, 201, с. 99-102.
5. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Копанев В.Д., Тарасов В.П. "Исследование оксо- и пероксофторокомплексов ниобия в растворе методом ЯМР ^{19}F и ^{93}Nb ". Ж. структ. химии, 1972, 13, с. 930-933.
6. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Щербакова М.Н. "Об особенностях реакций перераспределения лигандов в галогенидных системах с участием тантала (У)". Докл. АН СССР, 1974, 214, с. 842-845.
7. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Копанев В.Д. "О составе и строении комплексных фторидов ниобия и тантала в растворе". Тезисы II Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Москва, 1970, с. 104.
8. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Круткина М.Н. "Состав, строение и относительная устойчивость смешанных фторгалогенидных анионов ниобия и тантала в растворе". Тезисы III Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972, с. 38.
9. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Круткина М.Н. "Исследование перераспре-

- деления лигандов между галогенидными комплексами ниобия и тантала в растворе методом ЯМР ^{19}F ". Тезисы III Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972, с. 41.
10. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Щербакова М. Н. "Октаэдрические смешанные фторохлоридные анионы фосфора (V)". Докл. АН СССР, 1974, 217, с. 337-340.
11. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Щербакова М. Н. "Исследование фторсодержащих комплексов фосфора в неводных растворителях". Тезисы IV Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Душанбе, М. "Наука", 1975, с. 27.
12. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Щербакова М. Н. "Исследование гексакоординационных фторохлоридных анионов фосфора (V) методом ЯМР P^{31} ". Докл. АН СССР, 1974, 219, с. 1154-1156.
13. Buslaev Yu. A., Ilyin E. G. " ^{19}F NMR study of mixed fluorohalide anions of niobium (V) and tantalum (V) in solution". J. Fluorine Chem., 1974, v. 4, p. 271-281.
14. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Ключев Л. И. "Гексакоординационные молекулярные комплексы сурьмы (V) с тремя различными лигандами во внутренней сфере". Докл. АН СССР, 1975, 223, с. 95-97.
15. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г. "Влияние гидролитических реакций на состав и строение фторидных комплексов тантала." Коорд. химия, 1975, I, с. 451-456.
16. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Щербакова М. Н. "Цис-, транс- изомерия октаэдрических анионов фосфора (V)". Коорд. химия, 1975, I, с. 1179-1189.
17. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Щербакова М. Н. "Геометрическая изомерия гексакоординационных комплексов и непереходных элементов V группы". Тезисы XII Всесоюзного Чугаевского совещания по хи-

мии комплексных соединений, Новосибирск, 1975, с. 269.

18. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Щербакова М.Н., Игнатов М.Е., Назаров А.П., "Комплексообразование фторидов переходных и непереходных элементов У группы в неводных растворителях." Тезисы III Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Ростов-на-Дону, 1976, с. 36.
19. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Щербакова М.Н. "Комплексообразование и перераспределение лигандов между пентафторидом тантала и оксохлоридами фосфора." Коорд. химия, 1976, 2, с. 790-795.
20. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Ключев Л.И. "Изомеры комплексных фторохлоридных анионов сурьмы (У)." Коорд. химия, 1976, 2, с. 1281-1282.
21. Буслаев Ю.А., Ильин Е.Г., Тарасов В.П., Ершова М.М., Ермаков В.А., Глушкова М.А. "Исследование комплексов ниобия (У) со смешанными лигандами во внутренней сфере методом ЯМР ^{93}Nb ." Коорд. химия, 1978, 4, с. 1370-1373.
22. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Щербакова М.Н., Буслаев Ю.А. "Гексакоординационные разнолигандные фторокомплексы фосфора (У)". Докл. АН СССР, 1980, 250, с. 367-371.
23. Ильин Е.Г., Назаров А.П. "Смешанные фторохлоридные комплексы мышьяка (У)." Тезисы У Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1978, с. 127.
24. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буслаев Ю.А. "Комплексообразование пентафторидов ниобия и тантала с фосфорилсодержащими лигандами." Коорд. химия, 1977, 3, с. 46-50.
25. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буторина Л.С., Мاستрюкова Т.А., Буслаев Ю.А. "Строение димерных молекулярных комплексов пентафторидов ниобия и тантала." Докл. АН СССР, 1977, 236, с. 609-612.
26. Yu. A. Buslayev, Il'in E. G., Ignatov M. E., Butorina L. S., Mastryukova T. A. "Complex formation of polymeric niobium and tantalum pentafluorides in nonaqueous solvents." J. Fluorine Chem., 1978, v. 12, p. 381-395.

27. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Шве́ц А.А., Бу́слаев Ю.А. "Химические сдвиги ЯМР ^{19}F фторокомплексов и донорные свойства лигандов." Докл.АН СССР, 1978, 240, с. 865-868.
28. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Бананярылы С.И., Левин Б.В., Бу́слаев Ю.А., "Изменение донорной способности функциональных групп циклических полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования." Докл.АН СССР, 1978, 240, с. 869-872.
29. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Шве́ц А.А., Бу́слаев Ю.А. "Химические сдвиги ЯМР ^{19}F комплексов d^0 - переходных металлов и донорная способность лигандов." Коорд. химия, 1978, 4, с. 1818-1827.
30. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Шве́ц А.А., Бу́слаев Ю.А. "Аддукты пентафторида тантала с тио- и селенофосфорильными соединениями и их превращения." Докл.АН СССР, 1978, 243, с. 1182-1185.
31. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Бу́слаев Ю.А. "Сравнительная кислотность фторидов тантала и бора." Докл.АН СССР, 1979, 245, 604-607.
32. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буторина Л.С., Маштуркова Т.А., Бу́слаев Ю.А. "Тион-тиольная изомеризация и окисление O-эфиров тионфосфорных и тионфосфиновых кислот при комплексообразовании с пентафторидом тантала." Докл.АН СССР, 1979, 248, с. 623-625.
33. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Бу́слаев Ю.А. "Окисление трибутилфосфина в комплексе с фторидом тантала." Коорд. химия, 1979, 5, с. 949-951.
34. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Бу́слаев Ю.А. "Комплексы пентафторида тантала с дифенилтиофосфиновой кислотой." Коорд. химия, 1979, 5, с. 1187-1189.
35. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Гончарова Л.В., Шве́ц А.А., Осипов О.А., Непорезов В.С., Бу́слаев Ю.А. "Комплексы тантала с фтором, хлором и фосфинсульфидом во внутренней сфере." Коорд. химия, 1980, 6, с. 148-149.

36. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буслаев Ю.А. "Комплексообразование пентафторидов ниобия и тантала с фосфорилсодержащими лигандами." Тезисы IV Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Душанбе, 1975, с.28.
37. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буслаев Ю.А. "Исследование механизма экстракции и комплексообразования фторидных соединений тантала с ДЭГФК." Тезисы V Всесоюзной конференции по химии экстракции, Новосибирск, 1978, с.198.
38. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Бананяры С.И., Левин Б.В. "Изменение донорной способности функциональных групп циклических полидентатных лигандов в реакциях комплексообразования с пентафторидом тантала." Тезисы V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1978, с.126.
39. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буслаев Ю.А. "Комплексные фториды ниобия и тантала с фосфорилсодержащими донорными лигандами." Тезисы конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей", Фрунзе, "Илим", 1977, с.172.
40. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буторина Л.С., Мاستрюкова Т.А. "Комплексообразование тетрамерных пентафторидов ниобия и тантала с молекулярными лигандами в неводных растворителях." Тезисы V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1978, с.129.
41. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е. "Химические сдвиги ЯМР ^{19}F фторокомплексов в оценке донорной способности фосфоорганических соединений." Тезисы Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений.", Иркутск, 1979, с.69.
42. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Непорезов В.С. "Перераспределение

- лигандов в системах с участием пентафторида тантала и фосфорорганических доноров в толуоле." Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Иваново, 1980, с. 251.
43. Plyin E.G., Ignatov M.E., Butorina L.S., Mastryukova T.A., Buslayev Yu.A. "Complex formation of phosphoryl- and thiophosphoryl-containing ligands with "hard" acids. International conference on phosphorus chem. 1979, Halle, GDR, p. 336, 337.
44. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Мастрыкова Т.А., Буторина Л.С. "Взаимодействие пентафторидов ниобия и тантала с О-эфирами тиофосфорных и тиофосфиновых кислот в некоординирующих растворителях." Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Иваново, 1980, с. 253.
45. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Левин Б.В., Румянцева З.Г. "Исследование комплексообразования 1,3,5-триэтокси-2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксоциклотрифосфазана с пентафторидами ниобия и тантала в неводных средах." Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Иваново, 1980, с. 254.
46. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Гончарова Л.В., Швец А.А. "О реакциях триарилфосфинсульфидов с жесткими кислотами в хлористом метиле". Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Иваново, 1980, с. 255.
47. Ильин Е.Г., Игнатов М.Е., Буслаев Ю.А. "Комплексы пентафторида тантала с мышьяксодержащими лигандами." Докл. АН СССР, 1979, 247, с. 113-115
48. Ильин Е.Г., Щербакова М.Н., Буслаев Ю.А. "Комплексные фторсодержащие катионы фосфора (V)." Докл. АН СССР, 1976, 231, с. 107-109.
49. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Буслаев Ю.А. "О континууме донорной способности лигандов." Докл. АН СССР, 1979, 244, с. 897-901.
50. Ильин Е.Г., Назаров А.П., Буслаев Ю.А. "Комплексы с водородными

- связями в системе $SfF_5-C_2H_5OH$.", Докл. АН СССР, 1979, 249, с. 1149-1152.
51. Ильин Е. Г., Назаров А. П., Буслаев Ю. А. "О конфигурационной лабильности фторокомплексов фосфора с этиловым спиртом и дифениламином", Докл. АН СССР, 1979, 249, с. 1381-1385.
52. Ильин Е. Г., Назаров А. П. "Особенности комплексообразования пентафторидов сурьмы с протонсодержащими донорными лигандами" Тезисы Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". Иркутск, 1979, с. 70.
53. Буслаев Ю. А., Ильин Е. Г., Копанев В. Д., Гавриш О. Г. "Синтез и свойства комплексных аммонийных фторидов ниобия и тантала", Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1139-1145.
54. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Исследование комплексообразования пентафторида тантала в растворе методом ЯМР- ^{19}F .", Докл. АН СССР, 1970, 190, с. 1351-1352.
55. Буслаев Ю. А., Нефедов В. И., Жаворонков Н. М., Порай-Кошиц М. А., Кокунов Ю. В., Михайлов Ю. Н., Ильин Е. Г. "Рентгенэлектронное исследование комплексных фторидов и оксофторидов элементов IV-VI групп", Изв. АН СССР, сер. физич., 1972, 36, с. 376-
56. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А., Ершова М. М., Ермаков В. А., Глушкова М. А. "Состав и строение октаэдрических диэтиламинофторидных комплексов тантала." Докл. АН СССР, 1978, 243, с. 1459-1462.
57. Ильин Е. Г., Игнатов М. Е., Ягодин В. Г., Буслаев Ю. А. "Комплексы тетрафторида титана с фосфорилсодержащими лигандами." Докл. АН СССР, 1978, 243, с. 1179-1181.
58. Ильин Е. Г., Назаров А. П., Некрасов Ю. И. "Комплексообразование пентагалогенидов сурьмы с фосфорилсодержащими лигандами" Тезисы IV Всесоюзной конференции по синтезу и исследованию неорганических соединений в неводных средах, Иваново, 1980, с. 256.
59. Нефедов В. И., Кокунов Ю. В., Порай-Кошиц М. А., Ильин Е. Г., Густякова М. П., Буслаев Ю. А. "Рентгенэлектронные исследования внутрен-

- них уровней фторидов" ЖНХ, 1973, 18, с. 931-
60. Игнатов М. Е., Ильин Е. Г. "Комплексообразование и перераспределение лигандов в системах с участием пентафторида тантала." Тезисы V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1979, с. 125.
61. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Применение метода ЯМР- ^{19}F к изучению фторокомплексов d^0 -переходных металлов." Коорд. химия, 1978, 4, с. 1179-1194.
62. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Химические сдвиги ЯМР- ^{19}F в оценке взаимного влияния лигандов в гексакоординационных комплексах!" Тезисы V Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Днепропетровск, 1978, с. 4.
63. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Применение метода ЯМР- ^{19}F для изучения взаимного влияния лигандов в гексакоординационных комплексах." Тезисы XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Москва, "Наука", 1978, с. 167.
64. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Химические сдвиги псевдооктаэдрических фторокомплексов и природа лиганда L." Тезисы Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений", Иркутск, 1979, с. 68.
65. Ильин Е. Г., Буслаев Ю. А. "Природа лиганда L и положение резонансных линий неэквивалентных атомов фтора в спектрах ЯМР- ^{19}F псевдооктаэдрических фторокомплексов." Докл. АН СССР, 1979, 246, с. 1165-1168.

Е. Г. Ильин

Т14164 от 28.VIII.80г. Зая.1010р. Тир.100. Тип.В/О "Знамя"