

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

КИРАКОСЯН ГАЙАНЭ АРТАВАЗДОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АЛЮМИНИЯ(Ш), ГАЛЛИЯ(Ш) И СКАНДИЯ(Ш) МЕТОДОМ
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ЦЕНТРАЛЬНЫХ ИОНОВ

(02.00.01 - неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

МОСКВА - 1980

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

член-корреспондент АН СССР

Ю.А. Буслаев

кандидат физико-математических наук

В.П. Тарасов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Н.М. Синецын

доктор химических наук, профессор

Б.А. Ершов

Ведущая организация -

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится "23" апреля 1980 года в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, П17071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "19" марта 1980 года.

Ученый секретарь Специализированного совета

кандидат химических наук

Аленчикова

И.Ф. Аленчикова

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. Галогениды алюминия и галлия, обладающие сильными акцепторными свойствами, имеют большое практическое значение и находят применение в препаративных целях и в промышленности как катализаторы в реакциях формилирования, алкилирования и ацилирования ароматических углеводородов, присоединения алкил- и ацилгалогенидов к олефинам, хлорирования бензола и во многих других реакциях органического синтеза. Комплексообразование галогенидов алюминия с органическими растворителями делает возможным выделение металлического алюминия на катоде при электролизе неводных растворов, что исключительно важно для получения антикоррозионных гальванопокрытий.

Для суждения о характере каталитических процессов, протекающих в присутствии MX_3 ($M = Al, Ga; X = Cl^-, Br^-, I^-$), и решения ряда проблем электрохимии и неорганической биохимии необходимы данные о составе и строении комплексов $Al(III)$ и $Ga(III)$ именно в жидкой фазе. Имеющийся в настоящее время интерес к исследованию комплексообразования алюминия(III) и галлия(III) в неводных растворах определяется, конечно, не только их практической значимостью. Наличие в растворах некоторых органических растворителей равновесия между гекса- и тетракоординационными комплексами $Al(III)$ и $Ga(III)$ открывает новые возможности изучения замещения и совместимости лигандов в координационной сфере $M(III)$ определенной конфигурации. Выявление лигандов, которые предпочтительно входят во внутреннюю сферу алюминия(III) и галлия(III) октаэдрического или тетраэдрического строения, и сопоставление их донорных свойств по отношению к $Al(III)$ и $Ga(III)$ имеет большое значение для синтеза новых координационных соединений. Между тем, факторы, определяющие соотношение между тетра- и гексакоординационными формами и конфигурацию разнолигандных комп-

лексов, исследованы мало.

Скандий изучен в меньшей степени, чем алюминий и галлий. Сведения о состоянии Sc(III) в неводных средах крайне ограничены. Исследование комплексообразования Sc(III) в растворах может оказаться полезным для понимания механизмов экстракционных процессов, которые играют важную роль в технологии получения скандия в чистом виде.

Цель работы заключалась в исследовании комплексообразования алюминия(III), галлия(III) и скандия(III) в неводных растворах их галогенидов при наличии конкурирующих ацидо- и молекулярных лигандов для определения влияния сольватирующей способности растворителей, размеров их молекул, природы аниона на состав и строение комплексных форм в растворе. Чтобы установить предпочтительную конфигурацию комплексов алюминия и галлия с каждым из рассмотренных лигандов и сопоставить донорную способность последних по отношению к центральным ионам были изучены реакции замещения лигандов в тетра- и гексакоординационных формах при их совместном присутствии. С целью сравнения состояния в растворах алюминия(III) и галлия(III), с одной стороны, и d^0 -переходного элемента Sc(III) - с другой - было проведено исследование аналогичных систем, содержащих Al(III) , Ga(III) и Sc(III) .

Научная новизна. Проведено систематическое исследование комплексообразования Al(III) , Ga(III) и Sc(III) в неводных растворах, содержащих галогениды алюминия, галлия и скандия и конкурирующие ацидо- или молекулярные лиганды (ионы галогенов, роданид-, цианат-ионы; нитрилы, спирты, вода, дизамещенные амиды кислот). Установлено, что находящиеся в равновесии гекса- и тетракоординационные комплексы Al(III) и Ga(III) в зависимости от природы конкурирующих лигандов могут переходить из одной структурной формы в другую, проявляя конфигурационную лабильность. Показано, что на донорные свойства мо-

лекулярных лигандов по отношению к Al(III) и Ga(III) влияет строение координационной сферы, в которой находится центральный ион. Найде-
но, что в спиртовых растворах галогенидов алюминия и галлия существ-
вуют долгоживущие сольватно-разделенные ионные пары, образованные
за счет водородных связей OH-групп и ван-дер-ваальсова взаимодей-
ствия CH₂- и CH₃-групп молекул спирта с ионами галогена. Получены
кристаллические сольваты AlX₃·nROH (X = Cl, Br; ROH = CH₃OH, C₂H₅OH;
n = 4, 6) и выявлено, что их состав определяется в основном соль-
ватирующей способностью спиртов и прочностью связи Al-X. Методом
ЯМР ²⁷Al и ⁷¹Ga однозначно доказана координация роданид- и цианат-
ионов к алюминию(III) и галлию(III) через атом азота. Установлено, что
изотиоцианато- и изоцианатогалогенидные комплексы Al(III) и Ga(III)
имеют псевдотетраэдрическую конфигурацию, а полное удаление ионов
галогена из внутренней сферы алюминия сопровождается увеличением
координационного числа Al(III) до 6. На основании анализа величин по-
лностью приведенных констант спин-спинового взаимодействия ²⁷Al-¹⁴N
и ⁷¹Ga-¹⁴N и известных структурных данных сделан вывод о наличии
в случае изотиоцианатохлоридных комплексов Al(III) и Ga(III) корреляции
между δ -характером связи M-N и ее прочностью. Впервые методом
ЯМР ⁴⁵Sc высокого разрешения изучено взаимодействие хлорида скан-
дия с ацидо- и молекулярными лигандами в неводных растворах. Пока-
зано, что во всех изученных комплексах Sc(III) имеет гексакоординаци-
онное окружение, в состав которого могут входить один, два и все
три конкурирующих лиганда. Установлено, что величины химических
сдвигов сигналов ЯМР ⁴⁵Sc катионов [ScL₆]³⁺ (L - кислороднодонорный
нейтральный лиганд) можно использовать для оценки донорной способ-
ности лигандов по отношению к Sc(III). Определены ранее неизвестные
парные параметры η_{ij} и аддитивные параметры η_{Sc-L} , что

может быть использовано для расчета химических сдвигов сигналов тетраэдрических комплексов $Al(III)$ и $Ga(III)$ и октаэдрических форм $Sc(III)$ с произвольным набором лигандов.

Практическая ценность. Результаты данной работы представляют значительный интерес в плане развития координационной химии элементов III группы и теории комплексообразования в растворах. Изученные особенности равновесия между тетра- и гексакоординационными комплексами $Al(III)$ и $Ga(III)$ позволяют судить о взаимном влиянии и совместимости лигандов в координационной сфере определенной конфигурации, что имеет также значение при разработке методов направленного синтеза новых химических соединений. Параметры спектров ЯМР ^{27}Al , ^{45}Sc и $^{69,71}Ga$ исследованных систем могут применяться для модельных теоретических расчетов, для идентификации комплексов $Al(III)$, $Ga(III)$ и $Sc(III)$ в растворах, для оценки относительной донорной способности лигандов. Характеристики спектров ЯМР ^{27}Al и ^{71}Ga растворов $MX_3 - CH_3CN - KNCS$ использовались для разработки оптимальных блоков детектирования сигналов ЯМР при создании новых модификаций радиоспектрометров фирмы "Varian" (Varian Instrument Applications Report. 1979, No 1).

Методы исследования. В качестве основного метода исследования в работе использовался метод ядерного магнитного резонанса на ядрах 1H , ^{27}Al , ^{35}Cl , ^{45}Sc и $^{69,71}Ga$, который отличается высокой чувствительностью и позволяет устанавливать состав, конфигурацию и концентрации комплексных форм, находящихся в равновесии в растворе. Запись спектров ЯМР проводили на радиоспектрометрах фирмы "Varian" WL - II2, A 56/60A, XL - 100 - I5" и XL - 200 в широком диапазоне температур. Рентгенофазовый анализ кристаллических сольватов проводили по методу порошка на дифрактометре "Hitachi".

Апробация работы и публикации. Результаты настоящей работы были представлены на XI Всесоюзном совещании по физическим и математическим методам в координационной химии (Кишинев, 1977г.), II советско-немецком микросимпозиуме по химии неорганических галогенидов (Москва, 1977г.), Республиканской конференции по химии и технологии редких и цветных металлов и солей (Фрунзе, 1977г.), семинарах по радиоспектроскопическим методам исследования неорганических и координационных соединений (Краснодар, 1978 и 1979гг.), XX конгрессе АМНЕРА (Таллин, 1978г.), научных конференциях ученых Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (1977 и 1978гг.).

По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ.

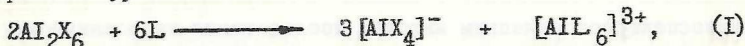
Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 33 рисунка и список из 220 наименований использованной литературы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов. В первой главе дан обзор литературы, посвященной исследованию факторов, влияющих на состав и строение комплексов алюминия, галлия и скандия как в растворах, так и кристаллическом состоянии. Особое внимание уделялось рассмотрению применения метода ЯМР для решения подобных проблем. В главах со второй по пятую приведены результаты собственных исследований и их обсуждение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

I. Диспропорционирование галогенидов алюминия
в растворах нитрилов.

Галогени и алюминия диспропорционируют в ацето-, бензо- и адипонитриле по уравнению (I)



причем в спектрах ЯМР ^{27}Al наблюдаются отдельные сигналы от тетраэдрических анионных и октаэдрических катионных комплексов. Сигнал в катионной области спектров ацетонитрильных растворов AlX_3 имеет сложную форму и состоит из нескольких перекрывающихся линий. В отличие от этого, в спектрах ЯМР ^{27}Al бензонитрильных и адипонитрильных растворов содержится один узкий сигнал, обусловленный $[\text{AlL}_6]^{3+}$ ($\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}, \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$).

Структурные факторы и различия в донорных свойствах молекул нитрилов не объясняют наблюдаемых особенностей спектров ацето-, бензо- и адипонитрильных растворов галогенидов алюминия; решающее значение, по-видимому, имеют размеры молекул растворителя и распределение в них электронной плотности.

Известно, что в ацетонитрильных растворах галогенидов алюминия существуют различные ионные агрегаты. Образование ионных ассоциатов обусловлено не только электростатическим взаимодействием комплексов с противоположными зарядами, но и возможностью специфического взаимодействия координированных молекул ацетонитрила через протоны метильных групп с X^- , которые присутствуют в растворе за счет некоторой диссоциации $[\text{AlX}_4]^-$. Очевидно, электростатическое взаимодействие катионов $[\text{AlL}_6]^{3+}$, где L - бензо- и адипонитрил, с анионом будет слабее, чем в случае растворов в CH_3CN , благодаря большим

размерам молекул C_6H_5CN и $NC(CH_2)_4CN$. Наличие в случае адипонитрила неподеленной пары электронов у азота нитрильной группы, не связанной с $Al(III)$, и особенности распределения электронной плотности в бензольном кольце бензонитрила, скорее всего, препятствуют осуществлению специфического взаимодействия $[AlL_6]^{3+}$ с X^- . Можно заключить, что растворы галогенидов алюминия в нитрилах отличаются прочностью ионных ассоциатов, что определяется в основном размерами и электронным строением молекул растворителя. Наличие нескольких сигналов в катионной области спектров ЯМР ^{27}Al растворов AlX_3 в CH_3CN вызвано, по нашему мнению, именно образованием устойчивых ионных ассоциатов. На основании температурной и концентрационной зависимости ширины и интенсивности этих сигналов можно сделать вывод, что взаимодействие $[Al(CH_3CN)_6]^{3+}$ с анионом приводит к замедлению обмена молекул ацетонитрила в первой координационной сфере $Al(III)$.

2. Строение изотиоцианато- и изотиоцианатогалогенидных комплексов алюминия (III) и галлия (III) в растворе.

В ацетонитрильных растворах галогенидов алюминия и галлия в равновесии находятся тетра- и гексакоординационные комплексы. При введении в эти растворы роданида калия катионная форма $[M(CH_3CN)_6]^{3+}$ разрушается и происходит постепенное замещение ионов галогена в координационной сфере $[MX_4]^-$ на NCS^- , в результате которого образуются комплексы $[MX_{4-n}(NCS)_n]^-$ псевдотетраэдрической конфигурации. При этом в спектрах ЯМР ^{27}Al и ^{71}Ga растворов $MCl_3 + KNCS + CH_3CN$ помимо сигналов от $[MCl_4]^-$ в более сильном поле фиксируются мультиплетные сигналы (рис. 1). Наблюдаемая триплетная и квинтетная структура сигналов обусловлена спин-спиновым взаимодействием ^{27}Al - ^{14}N и ^{71}Ga - ^{14}N , скалярная природа которого подтверждается спектрами

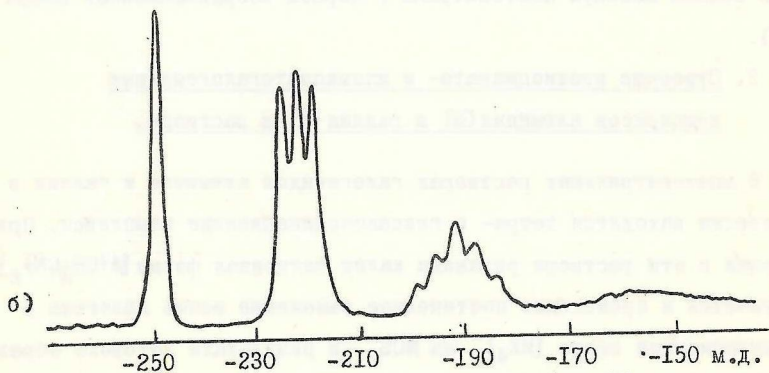
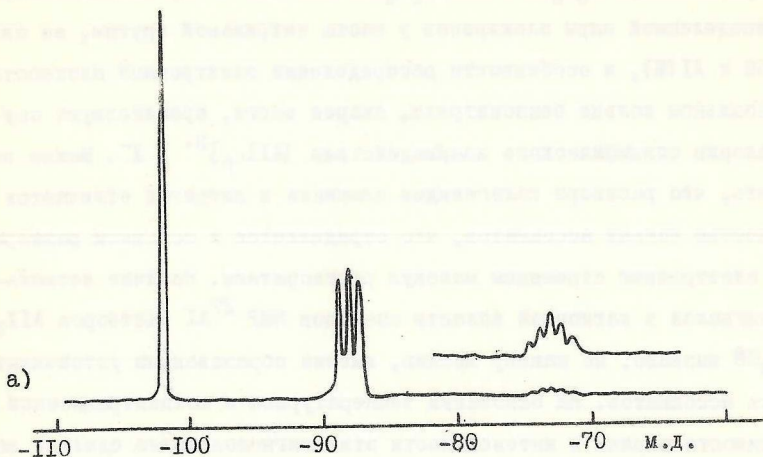


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{27}Al (52,14 Мгц - а) и ^{71}Ga (30,5 Мгц - б) растворов $\text{MCl}_3 + \text{KNCS} + \text{CH}_3\text{CN}$ при $\text{NCS}/\text{M}(\text{III}) = 1,4$ (а) и ~ 3 (б).

ЯМР ^{27}Al и ^{71}Ga , записанными на разных частотах. Наличие в спектрах мультиплетности сигналов, во-первых, указывает на то, что координация NCS-групп несомненно осуществляется через атом азота, а во-вто-

рых, позволяет сделать однозначный вывод о количестве роданид-ионов, связанных с алюминием или галлием: триплет обусловлен анионом $[\text{MCl}_3(\text{NCS})]^-$, а квинтет - $[\text{MCl}_2(\text{NCS})_2]^-$.

Химические сдвиги сигналов ЯМР хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по модели парной аддитивности для комплексов с тетраэдрическим расположением заместителей.

При больших величинах отношения NCS/Al ионы хлора или брома вытесняются из внутренней сферы Al(III) , и в растворах существует только октаэдрический анион $[\text{Al}(\text{NCS})_6]^{3-}$; не зафиксировано образования тетраэдрического комплекса $[\text{Al}(\text{NCS})_4]^-$. Т.е. для NCS^- , как и для нейтральных азотдонорных лигандов, характерно координационное число Al(III) 6. В следствие этого при замещении Cl^- или Br^- на NCS^- проявляется конфигурационная лабильность координационной сферы Al(III) .

В спектрах растворов, содержащих как GaI_3 , так и GaCl_3 , не наблюдаются сигналы, которые можно было бы приписать $[\text{Ga}(\text{NCS})_4]^-$ или $[\text{Ga}(\text{NCS})_6]^{3-}$; это значит, что даже при большом избытке KNCS ($\text{NCS}/\text{Ga} \geq 10$), в отличие от растворов AlCl_3 , NCS^- не замещает полностью ионы иода или хлора в $[\text{GaX}_4]^-$. Этот факт свидетельствует, по-видимому, о том, что связь $\text{Ga}-\text{NCS}$ слабее, чем связь $\text{Al}-\text{NCS}$, т.к. энергии диссоциации $[\text{GaCl}_4]^-$ и $[\text{AlCl}_4]^-$ равны.

Цианат-ион также замещает Cl^- в $[\text{MCl}_4]^-$, что приводит к образованию комплексов $[\text{MCl}_{4-n}(\text{NCO})_n]^-$. даже при больших значениях отношений NCO/M в спектрах ЯМР ^{27}Al и ^{71}Ga сохраняются интенсивные сигналы от тетрахлоридных анионов. Это указывает на то, что NCO^- является более слабым лигандом по отношению к Al(III) и Ga(III) , чем роданид-ион.

В разнолигандных анионных комплексах, содержащих галогенид- и псевдогалогенид-ионы, Al(III) и Ga(III) имеют тетракоординационное окружение. Следует отметить, что стабилизация тетраэдрической кон-

фигурации координационной сферы при наличии в ней ионов галогена является характерной чертой алюминия и галлия в изученных системах.

Проявление спин-спинового взаимодействия между двумя квадрупольными ядрами ^{27}Al - ^{14}N и ^{71}Ga - ^{14}N указывает на то, что градиент электрического поля в месте расположения ядер азота близок к нулю, вероятно, благодаря перераспределению заряда на ионах NCS^- и NCO^- при их координации. В таблице I представлены экспериментальные значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ), КССВ по Поплу (К) и полностью приведенные константы C_{MN} , рассчитанные с учетом контактного члена Ферми. При переходе от галлия к алюминию, а также при увеличении числа NCS -групп в координационной сфере значения констант возрастают, что соответствует большему вкладу валентных s -электронов в химическую связь. На основании изменений в спектрах ЯМР ^{27}Al и ^{71}Ga можно предположить уменьшение прочности связи M-NCS в изотиоцианатохлоридных комплексах при замене алюминия на галлий. А если это так, то приведенные данные по КССВ металл-азот являются примером корреляции вклада валентных s -электронов с прочностью связи.

Таблица I. Константы спин-спинового взаимодействия Al-N и Ga-N .

Анион	$ \chi_{\text{MnS}(\text{O})} ^2$	J, гц	$K \cdot 10^{-20} (\text{см}^{-3})$	$C \cdot 10^{30} (\text{см}^3)$
$[\text{Cl}_3^{27}\text{Al}(\text{NCS})]^-$	2,41	40	177,13	34,2
$[\text{Cl}_3^{27}\text{Al}(\text{NCO})]^-$	2,41	40	177,13	34,2
$[\text{Cl}_2^{27}\text{Al}(\text{NCS})_2]^-$	2,41	45	199,27	38,5
$[\text{Cl}_3^{71}\text{Ga}(\text{NCS})]^-$	7,16	95	359,15	23,3
$[\text{Cl}_2^{71}\text{Ga}(\text{NCS})_2]^-$	7,16	115	434,76	28,2

3. Конфигурационная лабильность и реакции комплексообразования тетра- и гексакоординационных соединений алюминия(III) и галлия(III) в растворе.

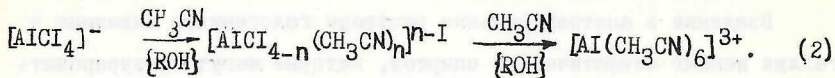
Введение в ацетонитрильные растворы галогенидов алюминия и галлия низших алифатических спиртов, которые могут конкурировать как с молекулами CH_3CN в $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$, так и с ионами галогенов в $[\text{MX}_4]^-$, позволяет изучать реакции замещения и совместимость лигандов в комплексах с различной конфигурацией координационной сферы, что несомненно имеет значение для суждения о природе конфигурационной лабильности Al(III) и Ga(III) .

В результате взаимодействия RON с гекса- и тетракоординационными формами алюминия и галлия в растворе образуются комплексы $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_{6-n}(\text{RON})_n]^{3+}$ и $[\text{MX}_{4-n}(\text{RON})_n]^{n-1}$, относительные концентрации которых изменяются при увеличении $R \equiv \text{RON}/\text{M(III)}$. Наличие в спектрах ПМР растворов $\text{MX}_3 - \text{CH}_3\text{CN} - \text{RON}$ мультиплетности сигналов OH -групп координированных молекул спирта указывает на отсутствие протонной диссоциации спиртов и свидетельствует о разрыве межмолекулярных водородных связей и выходе молекул RON из сферы обмена при их координации.

Экспериментальные данные показывают, что системы $\text{MX}_3 - \text{CH}_3\text{CN} - \text{RON}$ характеризуются достаточно сложными равновесиями. В растворах хлорида галлия молекулы этанола одновременно замещают в комплексах Ga(III) и молекулы CH_3CN , и ионы хлора. С ростом R наблюдается увеличение доли хлороспиртовых форм. При $R \sim 1$ в растворе существует ряд комплексов примерно в следующих отношениях: $0,1 [\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}$, $0,15 [\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_{6-n}(\text{RON})_n]^{3+}$, $1,1 [\text{GaCl}_4]^-$ и $0,72 [\text{GaCl}_{4-n}(\text{RON})_n]^{n-1}$ с явным преобладанием двух последних. Можно заключить, что этанол предпочтительно вытесняет Cl^- из координационной сферы тетраэдрического аниона $[\text{GaCl}_4]^-$, в отличие от молекул воды, которые преимуще-

твенно входят в октаэдрические катионные комплексы.

Введение спиртов в ацетонитрильные растворы хлорида алюминия ($R \sim O, 2$) вызывает диссоциацию тетрахлооралюминат-иона по уравнению



В присутствии метанола в растворе накапливается $[Al(CH_3CN)_6]^{3+}$, о чем свидетельствует увеличение более, чем в 2 раза, среднего сольватного числа $Al(III)$ по ацетонитрилу. В случае этанола диссоциация останавливается на первой стадии, в спектрах ПМР при этом возникает второй сигнал метильных протонов координированных молекул CH_3CN .

Процесс диссоциации $[AlCl_4]^-$ и смещение равновесия в сторону катионных форм приводит к тому, что в системах $AlCl_3 - CH_3CN - ROH$ происходит преимущественное образование гексакоординационных комплексов $[Al(CH_3CN)_{6-n}(ROH)_n]^{3+}$, а тетракоординационные формы $[AlCl_{4-n}(ROH)_n]^{n-1}$ появляются в незначительных количествах при R близких к I . Следует подчеркнуть, что совместимость молекул спирта и ионов хлора в тетракоординационных комплексах $Ga(III)$ больше, чем в координационной сфере $Al(III)$ такой же конфигурации.

Сопоставление относительных концентраций гекса- и тетракоординационных смешанных комплексов в системах $MX_3 - CH_3CN - L$ ($L = H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH$) позволяет сделать вывод, что донорные свойства лигандов по отношению к $Al(III)$ и $Ga(III)$ зависят от строения координационной сферы, в которой находится центральный ион, что делает возможным построение рядов донорной активности конкурирующих лигандов для комплексов тетраэдрической и октаэдрической конфигурации. В качестве критерия использованы отношения $\frac{\sum [Al(CH_3CN)_{6-n}(ROH)_n]^{3+}}{[Al(CH_3CN)_6]^{3+}}$ и $\frac{\sum [AlCl_{4-n}(ROH)_n]^{n-1}}{[AlCl_4]^-}$. Чем больше данные отношения при одном и том же значении R , тем выше способность лигандов вытеснять Cl^- или CH_3CN из комплексов соответствующей конфигурации. Донорный

ряд для галлия в гексакоординационном окружении - $H_2O > C_2H_5OH > CH_3CN >> Cl^-$, а для тетракоординационных комплексов галлия последовательность иная: $C_2H_5OH > H_2O > Cl^- >> CH_3CN$. Для комплексов $Al(III)$ с координационным числом 6 способность к замещению CH_3CN уменьшается в ряду $C_2H_5OH > H_2O > CH_3OH >> Cl^-$, Br^- . В случае алюминия(III) с тетраэдрическим расположением заместителей донорный ряд имеет следующий вид: $C_2H_5OH > CH_3OH > H_2O > Cl^-$, $Br^- >> CH_3CN$. Следует подчеркнуть, что впервые экспериментально показанная на примере $Al(III)$ и $Ga(III)$ зависимость донорных свойств лигандов от состава внутренней сферы и типа координационного полиэдра, по-видимому, носит общий характер, что необходимо принимать во внимание при изучении комплексообразования центральных ионов, способных к реализации различных координационных чисел.

Концентрация гекса- и тетракоординационных комплексов в растворах $AlCl_3-CH_3CN-C_2H_5OH$ с ростом R изменяется немонокотнно (табл. 2). При появлении в системе свободных молекул спирта ($R \sim 5$) количество хлороспиртовых форм резко сокращается, и в чистом этанольном растворе хлорида алюминия 85% $Al(III)$ находится в виде $[Al(C_2H_5OH)_6]^{3+}$, а 15% входит в $[AlCl(C_2H_5OH)_3]^{2+}$. В метанольном растворе $AlCl_3$ вообще нет тетракоординационных хлорсодержащих катионов, что объясняется более сильными по сравнению с C_2H_5OH сольватирующими свойствами CH_3OH по отношению и к $Al(III)$, и к Cl^- .

Таблица 2. Содержание алюминия(III) в гекса- и тетракоординационных комплексах в растворах $AlCl_3-CH_3CN-C_2H_5OH$ при различных R.

R	$\Sigma [Al(CH_3CN)_{6-n}(C_2H_5OH)_n]^{3+}$, % $Al(III)$	$\Sigma [AlCl_{4-n}(C_2H_5OH)_n]^{n-1}$, % $Al(III)$	$[AlCl_4]^-$, % $Al(III)$
1,24	39	31	30
1,88	30	50	20
2,72	23	62	14
5,52	63	37	-

Для комплексов галлия более характерно сохранение связи Ga-Cl. Это справедливо и для метанольных растворов GaCl₃, где, по-видимому, не менее 50% Ga(III) находится в виде [GaCl₄]⁻. В растворе присутствуют также [Ga(CH₃OH)₆]³⁺, [GaCl(CH₃OH)₃]²⁺ и [GaCl₂(CH₃OH)₂]⁺.

Можно заключить, что соотношение между гекса- и тетракоординационными комплексами в растворах с конкурирующими лигандами, MX₃-CH₃CN - ROH и MX₃ - ROH, определяется как энергиями сольватации аниона и катиона молекулами спирта, прочностью связи M-X, так и, в особенности, взаимным влиянием лигандов в координационной сфере M(III) данной конфигурации.

4. Образование сольватно-разделенных ионных пар в растворах хлоридов алюминия и галлия в спиртах.

Значения среднего сольватного числа Al(III), полученные из спектров ПМР спиртовых растворов AlCl₃, свидетельствуют о том, что в растворах метанола Al(III) присутствует в виде [Al(CH₃OH)₆]³⁺, в этанольных растворах основной формой является [Al(C₂H₅OH)₆]³⁺ и имеются небольшие количества [AlCl(C₂H₅OH)₃]²⁺. Между тем в спектрах ПМР спиртовых растворов ниже определенных температур наблюдаются два сигнала, которые соответствуют гидроксильным протонам молекул спирта в координационной сфере [Al(ROH)₆]³⁺. Температурная и концентрационная зависимость сигналов, расположенных в более слабом поле, согласуется с представлением, что они обусловлены водородной связью, и поэтому мы отнесли их к протонам OH-групп фрагмента Cl⁻...H-O(R)-Al. При понижении диэлектрической проницаемости среды в результате введения CCl₄ концентрация таких сольватно-разделенных ионных пар увеличивается, что находит отражение в спектрах ПМР. В спектрах ЯМР ²⁷Al метанольного раствора AlCl₃ содержатся два сигнала с химическими сдвигами, характерными для Al(III) в гексакоор-

динационном окружении, которые отвечают ионно-парному сольватно-разделенному комплексу $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_6] \text{Cl}]^{2+}$ и катиону $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{3+}$.

Следует отметить, что и доля, и устойчивость ионно-парных комплексов в этанольных растворах больше, чем в растворах метилового спирта, что подтверждается различием в интенсивностях и температурах появления сигналов, обусловленных гидроксильными протонами в $\text{Cl}^- \dots \text{HO}(\text{R})-\text{Al}$. Вероятно, водородная связь является не единственным фактором, влияющим на образование сольватно-разделенных ионных пар. Относительная прочность ионно-парного комплекса может, по-видимому, определяться и особенностями пространственного расположения цепей $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$, координированных к алюминию. Удлинение цепи спирта на CH_2 -группу при переходе от метанола к этанолу может приводить к стабилизации указанного комплекса за счет дополнительного ван-дер-ваальсова взаимодействия иона хлора с протонами метильных и метиленовых групп. Модель ионно-парного сольватоконплекса, существующего в этанольных растворах хлорида алюминия, представлена на рис. 2.

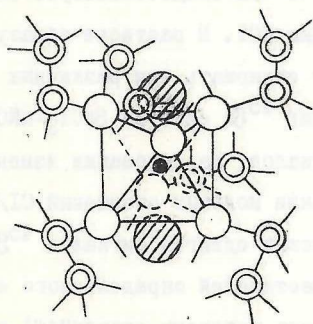
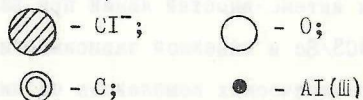


Рис. 2. Модель ионно-парного сольватоконплекса в растворе $\text{AlCl}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с предельным числом ионов хлора.



В спектрах ПМР растворов хлорида галлия в метаноле также зафиксированы сигналы, соответствующие гидроксильным протонам, участвующим в водородной связи с ионом хлора. Таким образом, образо-

вание устойчивых сольватно-разделенных ионных пар является отличительной чертой спиртовых растворов галогенидов алюминия и галлия.

Если принять во внимание данные по скоростям обмена молекул спирта и других молекулярных лигандов в координационной сфере ряда комплексообразователей, можно предположить, что обмен в спиртовых растворах замедлен именно благодаря образованию сольватно-разделенных ионных пар со временем жизни 10^{-3} - 10^{-4} сек. Ион хлора за счет водородных связей и ван-дер-ваальсова взаимодействия с координированными молекулами спирта затрудняет их выход из внутренней сферы $Al(III)$ и $Ga(III)$.

5. Разнолигандные комплексы $Sc(III)$ в растворах ацетонитрила.

В ацетонитрильных растворах хлорида скандия не происходит диссоциации или характерного для галогенидов непереходных элементов III группы диспропорционирования $ScCl_3$. В растворе существует аддукт $ScCl_3 \cdot xCH_3CN$ (скорее всего $x = 3$). В результате введения роданида калия в ацетонитрильный раствор $ScCl_3$ идет замещение ионов хлора в координационной сфере $Sc(III)$ на NCS^- , о чем свидетельствует выделение из системы $ScCl_3-KNCS-CH_3CN$ осадка KCl . В растворе образуются комплексы скандия(III), которые могут содержать три различных лиганда, Cl^- , NCS^- и CH_3CN . В спектрах ЯМР ^{45}Sc системы $ScCl_3-KNCS-CH_3CN$ одновременно фиксируются II сигнала. На основании изменения интенсивностей линий при варьировании мольных отношений Cl/Sc и NCS/Sc и линейной зависимости химических сдвигов сигналов ^{45}Sc октаэдрических комплексов от числа заместителей определенного сорта было проведено полное отнесение, согласно которому скандий(III) в растворе находится в виде гексакоординационных комплексов различного состава (табл. 3). Необходимо подчеркнуть, что донорная способность ацетонитрила по отношению к $Sc(III)$ сопоставима с силой ацидолигандов Cl^- и NCS^- . Молекулы CH_3CN участвуют в формировании координационной

сферы скандия, причем образующиеся комплексы и анионы $[\text{Sc}(\text{NCS})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-}$ имеют, судя по спектрам, константы устойчивости одного порядка. Это является существенным отличием растворов, содержащих $\text{Sc}(\text{III})$, от аналогичных систем $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$, где при введении NCS^- молекулы растворителя не входили в состав галогенидоизоотиоцианатных комплексов алюминия и галлия. В связи с этим следует отметить, что формы скандия $[\text{Sc}(\text{NCS})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-}$ гексакоординационны, в то время как анионы $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$ имеют тетраэдрическую конфигурацию. Различное строение хлороизоотиоцианатных комплексов $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$, с одной стороны, и $\text{Sc}(\text{III})$ - с другой - может быть следствием наличия у скандия (III) низко энергетических $3d$ -орбиталей, что благоприятствует проявлению более высоких координационных чисел.

Таблица 3. Комплексы, идентифицированные в растворах $\text{ScCl}_3 - \text{KNCS} - \text{CH}_3\text{CN}$.

Комплекс	Химические сдвиги отн. $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, м.д.	
	расчет	эксп. ± 5 м.д.
$[\text{ScCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^-$	-212	-204
$[\text{ScCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$	-191	
$[\text{ScCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NCS})]^-$	-174	-178
$[\text{ScCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{NCS})]$	-151	-149
$[\text{ScCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NCS})_2]^-$	-137	-138
$[\text{ScCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NCS})_3]^{2-}$	-120	-121
$[\text{ScCl}_2(\text{NCS})_4]^{3-}$	-103	-102
$[\text{ScCl}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NCS})_3]^-$	- 97	- 92
$[\text{ScCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NCS})_4]^{2-}$	-80	- 83
$[\text{ScCl}(\text{NCS})_5]^{3-}$	- 66	- 66
$[\text{Sc}(\text{NCS})_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$	- 44	- 40
$[\text{Sc}(\text{NCS})_6]^{3-}$	- 27	- 27

6. Взаимодействие хлорида скандия с N,N -дизамещенными амидами в растворах.

В результате взаимодействия хлорида скандия с диметилформамидом (ДМФА) и диметилацетамидом (ДМАА) в ацетонитрильном растворе образуются гексакоординационные комплексы $[\text{ScCl}_{6-n}\text{L}_n]^{n-3}$ ($n = 2+6$), которым в спектрах ЯМР ^{45}Sc соответствуют раздельные сигналы. В растворах протекает ступенчатая диссоциация и в небольшой степени диспропорционирование ScCl_3 , о чем свидетельствует присутствие аниона $[\text{ScCl}_4\text{L}_2]^-$. Согласно спектрам в растворах ДМФА основной формой является $[\text{ScCl}_3(\text{ДМФА})_3]$, а в растворах ДМАА - $[\text{ScCl}_2(\text{ДМАА})_4]^+$. В отличие от систем, содержащих ДМАА, в случае ДМФА в растворе отсутствует катион $[\text{Sc}(\text{ДМФА})_6]^{3+}$. Это указывает на более сильные по отношению к $\text{Sc}(\text{III})$ донорные свойства ДМАА по сравнению с ДМФА.

Тетраметилочевина (ТММ) и гексаметилфосфоамида (ГМФА) также взаимодействуют с хлоридом скандия в ацетонитриле, причем при малых отношениях L/Sc в растворе образуются комплексы, содержащие три различных лиганда, Cl^- , L и CH_3CN . При увеличении L/Sc ацетонитрил полностью замещается в координационной сфере $\text{Sc}(\text{III})$ молекулами L .

В системах $\text{ScCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN} - L$ ($L = \text{ДМФА}, \text{ДМАА}, \text{ТММ}$ и ГМФА) ион хлора не вытесняется из внутренней сферы $\text{Sc}(\text{III})$, в растворах существует равновесие между $[\text{ScL}_6]^{3+}$ и хлорсодержащими формами, что является следствием слабых сольватирующих свойств рассмотренных амидов по отношению к аниону Cl^- .

На основании сопоставления величин донорных чисел амидов по Гутману ($\text{ДЧ}_{\text{ScCl}_3}$) и химических сдвигов ^{45}Sc было сделано предположение, что различия в экранировании ядра ^{45}Sc в катионах $[\text{ScL}_6]^{3+}$ можно использовать в качестве критерия донорной способности лигандов по отношению к $\text{Sc}(\text{III})$. Тогда в соответствии с величинами хими-

ческих сдвигов сигналов ^{45}Sc донорная активность лигандов по отношению к Sc(III) возрастает в ряду ДМФА < ДМАА < ТММ < ГМФА < вода.

7. Образование хлороаквакомплексов скандия(III) в водных растворах.

Введение в водные растворы хлорида скандия соляной кислоты способствует замещению координированных к Sc(III) молекул воды ионами хлора, что подтверждается изменением положения сигнала ЯМР ^{45}Sc системы $\text{ScCl}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$ (рис. 3). В спектрах ЯМР ^{45}Sc раствора ScCl_3 в концентрированной соляной кислоте ($\sim 10\text{H}$) зафиксирован сигнал с химическим сдвигом -143 м.д. Пропускание через этот раствор газообразного хлористого водорода приводит к смещению сигнала в спектрах до -170 м.д., что является предельно достижимым значением для водных растворов.

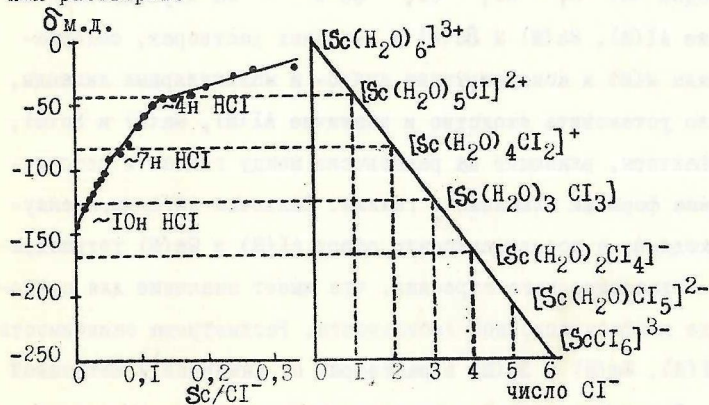


Рис. 3. График зависимости химического сдвига сигнала ЯМР ^{45}Sc растворов $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ от величины Sc/Cl^- .

Для идентификации комплексов в растворе был использован графический метод: химические сдвиги крайних форм - 0 м.д. для $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и -249 м.д. для сигнала $[\text{ScCl}_6]^{3-}$, наблюдаемого в спектрах системы $\text{ScCl}_3 - \text{CH}_3\text{CN} - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} - \text{HCl}$ (рис. 3). График зависимости химичес-

ких сдвигов от отношения Sc/Cl имеет перегибы при -42 м.д. и -86 м.д., что соответствует значениям химических сдвигов катионов $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. Следует допустить, что в растворах $\text{ScCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ при концентрации $\text{HCl} \sim 4\text{н}$ и $\sim 7\text{н}$ основной формой является моно- или дихлороаквакомплекс скандия (III).

В сильно солянокислых растворах ($\geq 10\text{н}$) $\text{Sc}(\text{III})$ находится в виде аниона $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$. Однако получить комплекс, не содержащий молекул H_2O , а именно $[\text{ScCl}_6]^{3-}$, в водных растворах не удается. Скорее всего, это является следствием более сильных донорных свойств воды по отношению к $\text{Sc}(\text{III})$ по сравнению с ацидолигандом (Cl^-).

ВЫВОДЫ.

I. Методом ЯМР ^1H , ^{27}Al , ^{35}Cl , ^{45}Sc и $^{69,71}\text{Ga}$ изучено комплекссообразование $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$ и $\text{Sc}(\text{III})$ в неводных растворах, содержащих галогениды $\text{M}(\text{III})$ и конкурирующие ацидо- и молекулярные лиганды, что позволило установить сходство и различие $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$ и $\text{Sc}(\text{III})$, определить факторы, влияющие на равновесие между гекса- и тетракоординационными формами алюминия и галлия. Выявлены лиганды, преимущественно входящие в координационную сферу $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$ тетраэдрического или октаэдрического строения, что имеет значение для суждения о природе конфигурационной лабильности. Рассмотрена зависимость состояния $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$ и $\text{Sc}(\text{III})$ в растворах от анионной и катионной сольватации. В спиртовых растворах галогенидов алюминия и галлия обнаружено существование устойчивых сольватно-разделенных ионных пар, что использовано для объяснения скоростей обмена координированных молекул ROH . Проявление спин-спинового взаимодействия между квадрупольными ядрами $^{27}\text{Al}-^{14}\text{N}$ и $^{71}\text{Ga}-^{14}\text{N}$ позволило сделать однозначный вывод о характере координации NCS^- - и NCO^- -групп, составе и строении разнолигандных анионных комплексов $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$. Сопоставлены донорные свойства N_2N -дизамещенных амидов кислот по отношению

к скандию и предложено применять для оценки донорной способности лигандов величины химических сдвигов ЯМР⁴⁵Sc катионов $[\text{ScL}_6]^{3+}$.

2. Показано, что в результате диспропорционирования галогенидов алюминия в ацетонитриле, бензонитриле и адипонитриле в растворах в равновесии находятся анионы $[\text{AlX}_4]^-$ и катионы $[\text{AlL}_6]^{3+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$), которые могут образовывать ионные ассоциаты. Концентрация и прочность ионных ассоциатов определяется в основном размерами и электронным строением молекулы нитрила. Наиболее устойчивые ассоциаты существуют в растворе ацетонитрила, причем взаимодействие $[\text{AlL}_6]^{3+}$ с анионом приводит к замедлению обмена молекул CH_3CN в первой координационной сфере $\text{Al}(\text{III})$.

3. Обнаружено, что при введении роданида и цианата калия в ацетонитрильные растворы галогенидов алюминия и галлия происходит замещение ионов галогена в $[\text{M}_2\text{X}_4]^-$ на ионы NCS^- и, в меньшей степени, NCO^- , причем в растворе образуются тетракоординационные смешанные анионы $[\text{MX}_{4-n}\text{Y}_n]^-$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga ; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; $\text{Y} = \text{NCS}^-, \text{NCO}^-$). Доказано, что координация NCS^- и NCO^- осуществляется через атом азота. Общей чертой $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Ga}(\text{III})$ в изученных системах является стабилизация тетраэдрической конфигурации координационной сферы при наличии в ней ионов галогена. Замена X^- в $[\text{AlX}_4]^-$ на NCS^- -группу приводит к увеличению координационного числа $\text{Al}(\text{III})$ до шести. В отличие от растворов, содержащих $\text{Al}(\text{III})$, в случае $\text{Ga}(\text{III})$ ионы X^- не вытесняются полностью из внутренней сферы $[\text{GaX}_{4-n}(\text{NCS})_n]^-$, что обусловлено, по-видимому, меньшей прочностью связи $\text{Ga}-\text{NCS}$ по сравнению с $\text{Al}-\text{NCS}$.

4. На основании анализа величин полностью приведенных КССВ $^{27}\text{Al}-^{14}\text{N}$ и $^{71}\text{Ga}-^{14}\text{N}$ было определено, что вклад валентных s-электронов в связь металл-азот возрастает при увеличении числа NCS -групп в координационной сфере $[\text{MCl}_{4-n}(\text{NCS})_n]^-$ и при переходе от $\text{Ga}(\text{III})$ к $\text{Al}(\text{III})$. Рассмотрение известных структурных данных позволило сделать

вывод о наличии в случае хлоризоотиоцианатных комплексов Al(III) и Ga(III) корреляции между σ -характером связи M-N и ее прочностью.

5. Установлено, что в системах $\text{MX}_3 - \text{CH}_3\text{CN} - \text{ROH}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) в равновесии находятся гекса- и тетракоординационные комплексы, $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_{6-n}(\text{ROH})_n]^{3+}$ и $[\text{MX}_{4-n}(\text{ROH})_n]^{n-1}$; соотношение между которыми изменяется при увеличении значения $R \equiv \text{ROH}/\text{M}(\text{III})$. Введение спирта в растворы хлорида алюминия в ацетонитриле способствует диссоциации $[\text{AlCl}_4]^-$ и смещению равновесия в сторону гексакоординационных форм, поэтому образование хлороспиртовых комплексов $[\text{AlCl}_{4-n}(\text{ROH})_n]^{n-1}$ идет в меньшей степени, чем в растворах GaCl_3 . На этом основании был сделан вывод, что в тетракоординационных комплексах Ga(III) молекулы спирта и ионы хлора более совместимы, чем в координационной сфере Al(III) такого же строения.

Показано, что вода и спирты проявляют различную способность к комплексообразованию с Al(III) и Ga(III) в зависимости от конфигурации образующегося комплекса. Построены ряды лигандов по их способности к замещению CH_3CN или X^- в комплексах с координационным числом M(III) 4 и 6. Найдено, что донорный ряд для галлия(III) в гексакоординационном окружении - $\text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{Cl}^-$ - отличается от последовательности лигандов в случае тетраэдрических форм: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{CN}$. Для комплексов Al(III) с координационным числом 6 склонность к замещению CH_3CN уменьшается в ряду $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} \gg \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. В случае тетракоординационных комплексов Al(III) донорный ряд лигандов имеет следующий вид: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-, \text{Br}^- > \text{CH}_3\text{CN}$.

6. Изучены растворы галогенидов алюминия и галлия в метаноле и этаноле. Установлено, что в метанольном растворе 100%, а в растворах этилового спирта - 85% Al(III) связано в комплексе $[\text{Al}(\text{ROH})_6]^{3+}$; ~15% Al(III) образуют тетракоординационный комплекс $[\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3]^{2+}$.

Для галлия более характерно сохранение связи Ga-Cl, в следствие чего в растворе GaCl₃-CH₃OH, наряду с [Ga(CH₃OH)₆]³⁺, присутствуют также хлорометанольные комплексы и значительные количества [GaCl₄]⁻.

Отличительной чертой спиртовых растворов галогенидов алюминия и галлия является образование сольватно-разделенных ионных пар за счет водородных связей OH-групп и ван-дер-ваальсова взаимодействия CH₂- и CH₃-групп координированных молекул спирта с ионами галогенов. Прочность и концентрация ионно-парных комплексов $\{[M(ROH)_6]X\}^{2+}$ определяется сольватирующей способностью спирта по отношению к M(III) и X⁻, размерами X⁻, а также пространственным расположением цепей координированных молекул ROH. Сделано предположение, что существование в спиртовых растворах сольватно-разделенных ионных пар со временем жизни 10⁻³-10⁻⁴ сек. способствует замедлению обмена молекул спирта в первой координационной сфере Al(III) и Ga(III).

7. Из растворов AlX₃-CH₃CN-ROH и AlX₃-ROH выделены кристаллические сольваты следующих составов: AlCl₃·6CH₃OH, AlCl₃·4ROH и AlBr₃·6ROH (ROH = CH₃OH, C₂H₅OH). Выявлено, что состав кристаллических соединений определяется в основном сольватирующими свойствами спиртов и прочностью связи Al-X.

8. Исследование системы ScCl₃-CH₃CN-KNCS показало, что Sc(III) в растворе находится в виде гексакоординационных комплексов различного состава, в образовании координационной сферы которых участвуют все три конкурирующих лиганда, Cl⁻, NCS⁻ и CH₃CN. Сделан вывод, что в отличие от аналогичных систем Al(III) и Ga(III), в растворах ScCl₃ донорная способность ацетонитрила и ацидолигандов сопоставима, в следствие чего комплексы, содержащие, наряду с Cl⁻ и NCS⁻, молекулы CH₃CN, и анионы [ScCl_{6-n}(NCS)_n]³⁻ (n = 4, 5, 6) имеют константы устойчивости одного порядка.

9. Установлено, что в результате взаимодействия ScCl₃ с N,N -

диметиламидами кислот (L) в растворах ацетонитрила образуются гексакоординационные комплексы $[\text{ScCl}_{6-n}\text{L}_n]^{n-3}$ ($n=2-6$); в случае ТММ и ГМФА зафиксированы также формы, содержащие кроме Cl^- и L молекулы CH_3CN . Найдено, что в соответствии с изменением величин химических сдвигов сигналов ЯМР ^{45}Sc катионов $[\text{ScL}_6]^{3+}$ донорная активность лигандов по отношению к Sc(III) возрастает в ряду: ДМФА < ДМАА < ТММ < ГМФА < вода.

IO. Изучены растворы $\text{ScCl}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$. Определена зависимость состава гексакоординационных хлороаквакомплексов Sc(III) от концентрации соляной кислоты в растворе. Показано, что в сильно солянокислых растворах ($\geq 10\text{H}$) Sc(III) не присоединяет более четырех ионов Cl^- , и основной формой является анион $[\text{ScCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

II. На основании экспериментальных значений химических сдвигов линий ЯМР ^{27}Al , $^{69,71}\text{Ga}$ анионов $[\text{MX}_{4-n}\text{Y}_n]^-$ и сигналов ЯМР ^{45}Sc гексакоординационных комплексов Sc(III) определены, соответственно, либо парные параметры η_{ij} для $i, j = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NCO}^-$, либо аддитивные параметры $\eta_{\text{Sc-L}}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{ДМФА}, \text{ДМАА}, \text{ТММ}, \text{ГМФА}, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$), что может быть использовано для расчета химических сдвигов сигналов тетраэдрических комплексов Al(III) и Ga(III) и октаэдрических форм Sc(III) с известным набором лигандов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А. "Конфигурационная лабильность и реакции комплексообразования четырех- и шестикоординационных соединений алюминия(III) и галлия(III) в растворах". Координационная химия, 1977, 3, с.1316-1327.
2. Киракосян Г.А., Петросянц С.П., Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. Анионные галогенид-тиоцианатные комплексы галлия(III) и скандия(III)". Тезисы республиканской конференции по химии и технологии редких, цветных металлов и солей. (Фрунзе, 1977 г.), с.195-196.

3. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Тарасов В.П.
"Конфигурационная лабильность и реакции комплексообразования четырех- и шестикоординационных соединений алюминия(III) и галлия(III) в растворах". Тезисы XI Всесоюзного совещания по физическим и математическим методам в координационной химии. (Кишинев, 1977 г.), с.82.
4. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А.
"Особенности взаимодействия иона хлора с координированными молекулами спирта в растворах хлоридов алюминия и галлия". Доклады АН СССР, 1978, 241, с.838-841.
5. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Киракосян Г.А. "Сольваты хлорида и бромиды алюминия с метиловым и этиловым спиртами". Координационная химия, 1978, 4, с.1275-1276.
6. Tarasov V.P., Petrosyants S.P., Kirakosyan G.A., Buslaev Yu.A.
"Spin Coupling Constants ^{27}Al - ^{14}N and ^{71}Ga - ^{14}N ". Abstracts of XXth Congress AMPERE. (Tallinn, 1978), D2504.
7. Tarasov V.P., Petrosyants S.P., Kirakosyan G.A., Buslaev Yu.A.
"Spin Coupling Constants ^{27}Al - ^{14}N and ^{71}Ga - ^{14}N ". Magnetic Resonance and Related Phenomena. Proceedings of XXth Congress AMPERE. (Tallinn, 1978). Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, 1979, p. 505.
8. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А. "Образование контактных и сольватно-разделенных ионных пар в растворах галогенидов алюминия и галлия в спиртах". Координационная химия, 1978, 4, с.1346-1355.
9. Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Буслаев Ю.А. "Химические сдвиги ЯМР ^{27}Al , $^{69,71}\text{Ga}$ и константы спин-спинового взаимодействия ^{27}Al - ^{14}N , ^{71}Ga - ^{14}N в роданидо- и цианатогалогенидных комплексах алюминия и галлия". Доклады АН СССР, 1978, 242,

с.156-159.

- Ю. Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Буслаев Ю.А.
"Константы спин-спинового взаимодействия ^{27}Al - ^{14}N и ^{71}Ga - ^{14}N ".
Тезисы семинара по радиоспектроскопическим методам исследования неорганических и координационных соединений. (Краснодар, 1978 г.), с.27.
- И. Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Буслаев Ю.А.
"Строение разнолигандных анионных комплексов алюминия(III) и галлия(III) в растворе". Координационная химия, 1980, 6, с.52-60.
- И.2. Буслаев Ю.А., Киракосян Г.А., Тарасов В.П. "Исследование строения $\text{Sc}(\text{III})$ в неводных растворах методом ЯМР ^{45}Sc высокого разрешения". Координационная химия, 1980, 6, с.361-371.

Зак. №24 т 00823 тир.150

Подписано к печати 8-3-80.

ПМУ Опытного завода ВНИИ