

№ 1005

ОХН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ГЛЕБОВ Александр Николаевич

ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В РАСТВОРАХ

02.00.01 - неорганическая химия

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА - 1990

Работа выполнена в Казанском ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени государственном университете имени В.И. Ульянова-Ленина.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Щелоков Р.Н.

доктор химических наук, профессор Костромина Н.А.

доктор физико-математических

наук, профессор

Овчинников И.В.

Ведущая организация - ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии Академии наук
Молдавской ССР

Защита состоится " ____ " _____ 1990 г.

в ____ час. на заседании Специализированного совета Д 002.37.01
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР
по адресу: 117907, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН ВЕН АН СССР.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1990 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета,

кандидат химических наук



М. А. Глушкова

Актуальность проблемы. Под гетеровалентными комплексами (ГВК) понимают полиядерные частицы, в которых ионы одного и того же переходного металла, связанные мостиковыми лигандами, находятся в различных степенях окисления (M_i^{z+} / M_i^{z+i}). Интерес к ГВК как новому классу координационных соединений обусловлен, прежде всего, возможностью синтеза новых жидкофазных материалов с заданными свойствами, разработки новых химических технологий с применением ГВК в качестве эффективных катализаторов. Кроме того, гетеровалентные комплексы являются моделями интермедиатов или непосредственно таковыми в окислительно-восстановительных реакциях комплексов переходных металлов и поэтому информация о составе, свойствах, строении, реакционной способности ГВК важна для понимания механизма переноса электрона. Полидентатные оксикислоты, составляющие основу многих технологических растворов электролитов, являются удобными лигандами, создающими условия реализации ГВК.

В связи с вышеизложенным представлялось актуальным изучение условий и закономерностей образования гетеровалентных и гетероядерных (ГЯК) комплексов и их свойств в водных растворах ионов переходных металлов с оксикарбоновыми кислотами (винная, лимонная и др.).

Объектами для решения поставленных задач по химии ГВК переходных металлов являлись относительно устойчивые в водных растворах следующие комбинации ионов металлов: $Ti^{3+/4+}$, $V^{2+/3+/4+/5+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Cu^{+ / 2+}$, $Pd^{0/2+/4+}$, $Sr^{2+/4+}$ и др.

К началу наших работ в этой области (1980 г.) систематические исследования по термодинамике и кинетике комплексообразования

ГВК и ГЯК в растворах практически не проводились. Исследование систем с ГВК связано со значительными экспериментальными и теоретическими трудностями, обусловленными сложностью реальных многокомпонентных растворов, в которых наряду с ГВК реализуются гомополиядерные (в том числе ацидо- и гидроксо-) и гетероядерные комплексные частицы. Для анализа экспериментальных данных изучения подобных систем необходима разработка методических подходов исследования ГВК в растворах, позволяющих учитывать всю совокупность кислотно-основных равновесий, процессов комплексобразования окислительно-восстановительных реакций и описывать термодинамику, свойства, строение, реакционную способность ГВК в растворах.

Цель работы.

1. Исследование условий образования и идентификация ГВК переходных металлов с оксикислотами (состав, устойчивость, распределение) в растворах.

2. Развитие и разработка методик измерения и расчетов магнитных, оптических, редокс свойств полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексов в растворах. Изучение строения комплексов в растворе.

3. Изучение роли ГВК в кинетике и механизме окислительно-восстановительных реакций.

Успешное решение этих основных задач требует использования нескольких физических и физико-химических методов исследования равновесий в растворах с привлечением ЭВМ-моделирования и, на основе распределения частиц, комплексного изучения их магнитных, оптических и других свойств.

Научная новизна. Созданы методические подходы, позволяющие определять условия образования и идентифицировать ГВК в многоком-

понентных равновесных системах. Установлена стехиометрия и устойчивость ряда полиядерных, гетероядерных и гетеровалентных комплексов различной степени протонизации. Совокупность физических методов с привлечением ЭВМ моделирования впервые охарактеризован ряд гидроксо-, хлоридо-, тартрато-, цитрато- ГВК некоторых переходных металлов в растворах. Проведено изучение и сопоставление состава и свойств гетероядерных тартратов меди в растворах и в твердом виде. На основании кинетических исследований показано влияние реализующихся ГВК на окислительно-восстановительные реакции.

Разработаны приборы, устройства, методики получения надежной количественной информации по составу и свойствам многокомпонентных растворов для методов ЯМРелаксации, магнетохимии с применением ЭВМ обработки экспериментальных данных. Совокупность всех результатов, методик и выводов определяет развитие нового научного направления в химии координационных соединений – термодинамика, кинетика, образование, свойства, строение гетеровалентных комплексов и их роль в окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах.

Основные защищаемые положения:

1. Методы идентификации ГВК в растворах: метод ЯМРелаксации для определения стехиометрии и устойчивости ГВК, магнетохимический метод в решении задач координационной химии в растворах.

2. Экспериментальные и теоретические результаты по стехиометрии, устойчивости, свойствам и оценке строения ряда ГВК переходных металлов различными физическими методами. Интерпретация магнитных, оптических свойств ГВК и их корреляций со строением комплексов.

3. Влияние степени протонирования полиядерных комплексов на

их устойчивость, свойства и строение.

4. Специфичность свойств ГВК обусловлена делокализацией и перескоком неспаренного электрона между металлоцентрами.

5. Влияние образования стабильных ГВК на скорость и механизм окислительно-восстановительных реакций комплексов переходных металлов.

6. Применение ГВК и ГЯК в каталитических процессах технологии печатных плат.

Практическое значение работы определяется обширностью областей применения ГВК и ГЯК исследуемых переходных металлов. Знание их термодинамических и кинетических характеристик позволяет решать важную задачу химии растворов – получение новых жидкофазных систем с заданным набором свойств. Эффективность предложенных подходов продемонстрирована на конкретных практических примерах в технологии изготовления печатных плат в приборостроении. Разработанные малогабаритный релаксометр протонного магнитного резонанса, метод измерения и расчета магнитной восприимчивости в растворах, а также ЭВМ-программы нашли широкое применение в научном, учебном и в ряде технологических процессов. Жидкофазные системы на основе ГВК и ГЯК внедрены в технологию производства печатных плат, на соответствующие разработки получено 9 авторских свидетельств.

Работа проводилась в соответствии с КП АН СССР по проблеме "Исследование термодинамики и кинетики реакций комплексообразования ионов переходных металлов в водных и водно-органических средах (номер государственной регистрации – ОI.86.ОI06I45) и в рамках основного научного направления химфака КГУ "Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и коорди-

национальных соединений".

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на VII и IX Всесоюзных совещаниях "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1980, Новосибирск, 1987), XI Менделеевском съезде (Алма-Ата, 1976), I-V Всесоюзных совещаниях "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1980, 1982, 1984, 1986, 1988), IV-VI Всесоюзных совещаниях по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Свердловск, 1982, 1987, 1990), III, IV Всесоюзных совещаниях по термодинамике и структуре гидроксокомплексов (Душанбе, 1980, Киев, 1986), II и IV Всесоюзных совещаниях "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1981, 1989), XIII и XIV Всесоюзных Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Свердловск, 1986, Новосибирск, 1989), XVI, XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987, Минск, 1990), IX Всесоюзной конференции по электрохимической технологии "Гальванотехника-87" (Казань, 1987), Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве" (Казань, 1988), Всесоюзных конференциях по химии кластеров (Одесса, 1985, 1987, Душанбе, 1989), итоговых научных конференциях ИГУ (1980-1989), итоговой научной конференции ИОФХ АН СССР (1989), выездных сессиях координационного совета АН СССР по кластерам (Казань, 1985, Орджоникидзе, 1986, Рига, 1988, Алма-Ата, 1989), Всесоюзных совещаниях секции ИС АН СССР "Химическая физика ферментативных процессов и их моделирование" по механизму электронного переноса в координационных и белковых системах (Тбилиси, 1988, Казань, 1989), IV Всесоюзном семинаре по применению математических методов описания и изучения физ.-хим. равновесий (Новоси-

бирск, 1989), II Всесоюзной конференции "Химия и применение неводных растворов" (Харьков, 1989), выездном заседании комиссии по электрохимическим методам анализа научного Совета АН СССР по аналитической химии (Казань, 1989).

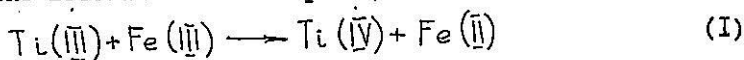
Личное участие автора. Автор непосредственно участвовал в разработке и реализации методов изучения ГВК в растворах, методик физико-химических измерений и ЭВМ-программ, в постановке и проведении эксперимента. На всех этапах работы им формировались основные направления исследований и обобщались полученные результаты.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 95 работ, из них: монографий-2, статей-40, авторских свидетельств-9, тезисов докладов-44.

Объем и структура работы. Диссертационная работа представляет собой 311 стр. машинописного текста, включает 36 таблиц, 101 рисунок, список цитируемой литературы из 265 наименований. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В теории и практике окислительно-восстановительных процессов гетероядерные и, особенно, гетеровалентные комплексы играют важную роль: они являются интермедиатами в реакциях переноса электрона, катализаторами различных редокс-превращений. Действительно, например, в растворе, содержащем ионы $Ti(III)$ и $Fe(III)$ наряду с окислительно-восстановительной реакцией:



следует ожидать образование не только гомоядерных, но и гетероядерных и гетеровалентных комплексов разной устойчивости, ста-

бильности и лабильности (рис. I). Следовательно, их реализация в растворе должна влиять на скорость и механизм редокс-процесса.

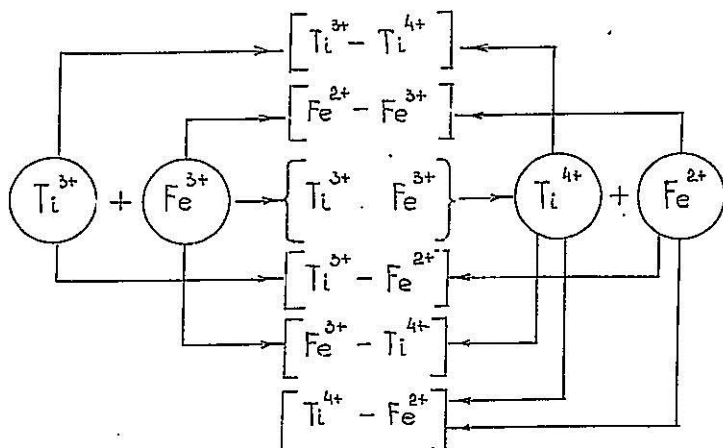


Рис. I. Схема редокс процесса с реализацией гетероядерных и гетеровалентных комплексов железа и титана

В тоже время в литературе практически отсутствуют данные по исследованию гетеровалентных комплексов в растворах.

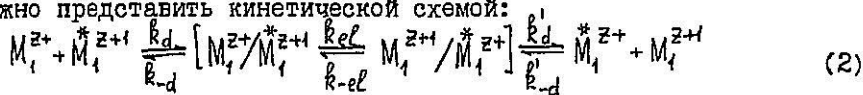
В первой главе на основе анализа литературных данных изложены основные положения химии ГВК.

I. Химия ГВК переходных металлов в растворах.

В основу классификации ГВК заложена способность неспаренного электрона восстановленной формы одного из центральных ионов делокализоваться и мигрировать между металлоцентрами через мостиковые лиганды. Это явление придает ГВК ряд специфических свойств, характерных для них. Различают ГВК со слабой, средней и сильной делокализацией электрона, что находит отражение в появлении интервалентных полос поглощения ($M^{2+} \longrightarrow M^{2+i}$), в изменении магнитных, электрохимических и других свойств. Изучение и корреляция их с составом, строением комплексов является одной из целей данной ра-

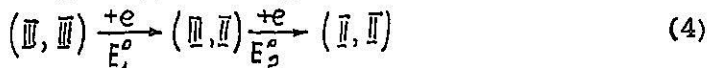
боты. С точки зрения современных теорий переноса и обмена электрона между металлоцентрами детально рассматриваются теоретические и прикладные аспекты химии ГВК. Рассмотрено влияние параметров переноса электрона в ГВК на их оптические, магнитные и редокс-свойства.

Исследование кинетических параметров реакций переноса электрона, в которых ГВК могут быть стабильными интермедиатами, позволяет в более полной мере изучать состояние комплексов в растворе, реакции с их участием. Образование ГВК и обмен электронов в них можно представить кинетической схемой:



$$k_{эфф.} = k_d / \left(1 + \frac{k_{-d}}{k_{el}} + \frac{k_{-d}}{k_d} \cdot \frac{k_{-el}}{k_{el}} \right) \quad (3)$$

Как правило, $k_{эфф.} \approx k_d \approx k_{el}$ для большого числа комплексов переходных металлов, причем k_d составляет менее 10^3 л/моль·с, а $k_{el} > 10^7 \cdot c^{-1}$ при величинах степени делокализации неспаренного электрона ($\mathcal{L}_{эл}$) менее 0,1. В ряде случаев образование ГВК можно наблюдать в полярографических условиях разделением реакций переноса электрона на одностадийные стадии:



Обобщение и анализ литературных данных позволяет выделить ГВК в отдельный класс координационных соединений, изучение которого представляет интерес с точки зрения как кислотно-основных, так и редокс-свойств в растворах. Методы исследования ГВК, таким образом, позволяют более полно описать свойства растворов соединений переходных металлов.

2. Методические подходы к исследованию комплексообразования, свойств, строения частиц, кинетики реакций в многокомпонентных системах.

Развитие химии координационных соединений в растворах показывает, что она стала химией преимущественно полиядерных комплексов, для которых существенным отличием от моноядерных соединений является наличие взаимодействия металлоцентров и существенная роль мостиковых лигандов в формировании строения комплексов.

Более выгодное энергетическое состояние полиядерных и кластерных соединений предполагает большую их устойчивость в растворах, что и наблюдается в подавляющем числе случаев. Если для кристаллов как для индивидуальных соединений возможен детальный анализ структуры и свойств, то при изучении структуры и свойств комплексных частиц в растворе требуются другие подходы, базирующиеся на комплексном использовании нескольких физических методов и последовательном учете всех реализуемых частиц в растворе по мере усложнения состава раствора. Сложность состоит уже в самой их идентификации, определении, отнесении измеряемых свойств к определенной комплексной форме, ибо в реальных растворах образуется, как правило, большое их число. С учетом того, что основными объектами исследования являются ГВК, необходимо учитывать и протекание редокс-реакций, в результате которых они образуются. Всю совокупность методов исследования комплексообразования можно представить в стройной и законченной форме, если взять за основу математические методы обработки экспериментальных данных. Полное описание равновесных систем предполагает решение задачи расчета равновесного состава. Число основных положений описывается тремя типами уравнений: уравнением материального баланса, уравнением

закона действующих масс, уравнением связи измеряемого свойства с составом раствора. В работе использовался способ, разработанный на кафедре неорганической химии КГУ профессором Сальниковым Ю.И. (программа "CPESP", который позволяет производить расчет равновесного состава многокомпонентных систем при известных значениях констант образования (K_i) форм A_i , равновесных общих и концентраций (B_k), независимых компонентов (базисных частиц), а также решать обратные задачи с оценкой K_i и коэффициентов пропорциональности d_i , при- сущих методам ЯМР, спектрофотометрии, магнетохимии и др.

Представление стехиометрии, устойчивости реакций комплексо- образования в таком подходе производится, как правило, в матрич- ной форме, что проиллюстрировано в табл. 4 где каждая строка отве- чает равновесию вида:



При исследовании равновесных систем, в которых реализуются полиядерные комплексы парамагнитных ионов, перспективным является применение методов магнетохимии и радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР). В область использования этих методов попадает большое число ионов $3d$ - и $4f$ -элементов, которые составляют основную группу комплексообразователей в координационной химии.

В исследовании комплексообразования в растворах значитель- ной информативность обладает метод ядерной магнитной релаксации. Особенности метода ядерной магнитной релаксации, его чувстви- тельность к спиновому состоянию ионов дают ему ряд преимуществ при оп- ределении стехиометрии и устойчивости комплексов в растворе. Сис- тематическое исследование комплексообразования методом ядерной магнитной релаксации способствовало более детальному раскрытию природы релаксации ядер в растворе в присутствии парамагнитных

ионов, определения коэффициентов релаксационной эффективности ряда парамагнитных ионов в комплексах различного состава и строения, что имеет несомненное значение для расширения и надежной оценки границ применимости метода в исследовании сложных равновесных систем.

Для магнетохимических исследований полиядерных комплексов был разработан новый метод измерения и расчета магнитной восприимчивости комплексной формы в растворе, сущность которого состоит в сдвиге сигнала спектра ЯМР ^1H от плоскопараллельного рабочего объема образца, последовательно ориентированного параллельно и перпендикулярно относительно внешнего магнитного поля в датчике стандартного спектрометра (рис.2)

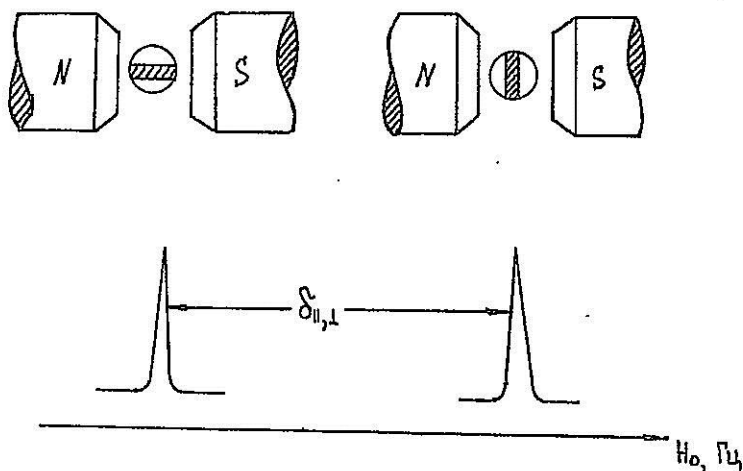


Рис.2. Схема измерения сдвига сигнала ЯМР объема образца в форме параллелепипеда для определения объемной восприимчивости (χ_V)

Расщепление ($\delta_{||, \perp}$, Гц) связано с χ_V следующим соотношением:

$$\delta_{H,I} = A \cdot X_V + B, \quad (6)$$

где A и B калибровочные константы.

В качестве эталонных веществ использовались дистиллированная вода ($X_V = -0,7179 \cdot 10^{-6}$) и очищенный ацетон ($X_V = -0,460 \cdot 10^{-6}$).

Значения X_V некоторых жидкостей приведены на рис. 3, демонстрирующем хорошее соответствие эксперимента с литературными данными, которые обозначены вертикальными отрезками.

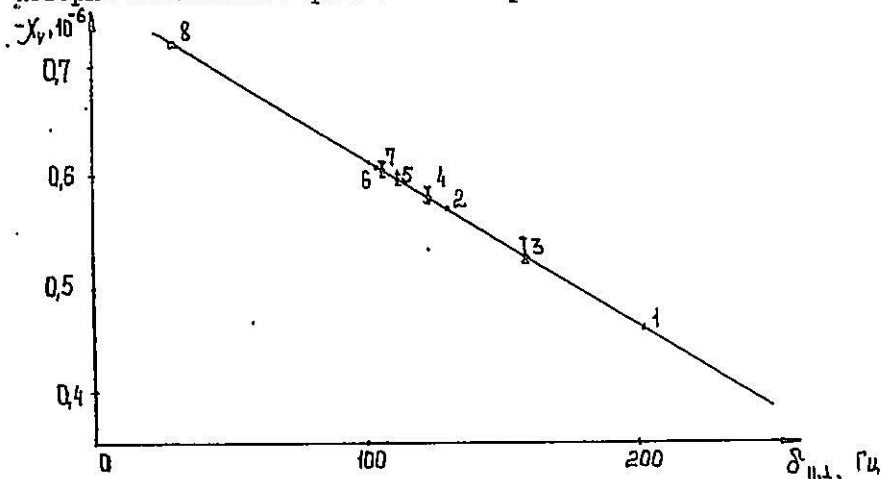


Рис. 3. Зависимость $\delta_{H,I}$ от X_V для жидкостей:

1-ацетон, 2-ДМФА, 3-метанол, 4-этанол,

5-диоксан, 6-бензол, 7-i-пропанол, 8-вода

Выведено уравнение связи X_V с молярными восприимчивостями (X_M^i) и концентрацией (B_M^i моль/л):

$$X_V^{P-PQ} = \frac{1}{1000} \sum_{i=1}^N X_M^i \cdot B_M^i \quad (7)$$

где X_M^i и B_M^i - магнитная молярная восприимчивость и молярная концентрация компонента раствора соответственно.

Магнитная молярная восприимчивость парамагнетика отсюда

равна:

$$\chi_M^{\text{пара}} = \frac{1000 \chi_V^{\text{р-ра}} - \sum \chi_M^i \cdot V_M^i}{V_M^{\text{пара}}} \quad (8)$$

Результаты измерений магнитной молярной восприимчивости некоторых парамагнитных солей в растворах представлены в табл. 1.

Разработанный метод открывает перспективу широкого применения магнетохимии координационных соединений переходных металлов в растворах.

Таблица 1

Магнитные свойства некоторых парамагнитных солей в водных растворах

№	Состав	V_M^i МОЛЬ/Л	$\chi_M \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}}$	M	
				эксп. эфф.	лит. эфф.
1.	$Ti_2(SO_4)_3$	$0,001 \pm 0,2$	1242 ± 35	$1,73 \pm 0,04$	$1,73 \quad 1,76-1,8$
2.	$V_2(SO_4)_3$	$0,01 \pm 0,1$	3484 ± 60	$2,89 \pm 0,19$	$2,83 \quad 2,6 \quad -2,9$
3.	$VOCl_2$	$0,001 - 0,1$	1374 ± 39	$1,79 \pm 0,03$	$1,73 \quad 1,7 \quad -1,8$
4.	$VO SO_4$	$0,001 - 0,5$	1336 ± 48	$1,77 \pm 0,04$	$1,73 \quad 1,7 \quad -1,8$
5.	$Fe SO_4$	$0,01 - 0,1$	10500 ± 100	$5,03 \pm 0,03$	$4,90 \quad 5,0 \quad -5,5$
6.	$(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$	$0,0005 - 0,1$	11210 ± 280	$5,13 \pm 0,08$	$4,90 \quad 5,0 \quad -5,5$
7.	$Fe_2(SO_4)_3$	$0,0005 - 0,1$	14400 ± 200	$5,89 \pm 0,08$	$5,92 \quad 5,9 \quad -6,0$
8.	$Co(NO_3)_2$	$0,001 - 0,1$	9076 ± 118	$4,61 \pm 0,04$	$3,87 \quad 4,1 \quad -5,2$
9.	$NiCl_2$	$0,001 - 0,1$	4809 ± 119	$3,36 \pm 0,03$	$2,83 \quad 2,8 \quad -4,0$
10.	$Gd(NO_3)_3$	$0,0005 - 0,1$	26831 ± 562	$7,93 \pm 0,08$	$7,94 \quad 7,9 \quad -8,0$
11.	$Dy(NO_3)_3$	$0,0005 - 0,1$	46748 ± 1240	$10,47 \pm 0,07$	$10,63 \quad 10,50$
12.	$Cu SO_4$	$0,005 - 0,2$	1431 ± 56	$1,83 \pm 0,03$	$1,73 \quad 1,7 \quad -2,2$

Для решения кинетических задач была разработана программа

" Model ", позволяющая моделировать экспериментальные данные метода остановленной струи и вычислять константы скоростей сложных редокс реакций с участием ГВК.

В работе нашли применение следующие методы: рН-метрия, ЯМР-релаксация, магнетохимия, ЭПР, ГРС, ИКС, спектрофотометрия, поляриметрия, рэлеевское рассеивание, метод остановленной струи, полярография, потенциометрия.

Идентификация образующихся в растворах ГВК и ГЯК, содержащих два или более ионов металлов проводилась сопоставлением и обработкой на ЭВМ измеряемых свойств приведенных на концентрацию одного из присутствующих ионов металлов. Специфическое изменение свойств в гетеросистеме служило критерием реализации гетерочастиц (ГВК и ГЯК).

Классическим примером образования полиядерных частиц являются реакции гидролиза и, как следствие, – образование полигидроксо соединений, в которых взаимодействие металл-металл осуществляется через кислородные мостики при активной роли протонов. На рис. 4 схематично представлены возможные вариации образования указанного класса соединений. Замещение протонов на ионы металла может приводить при определенных условиях к полигидроксиокомплексам.

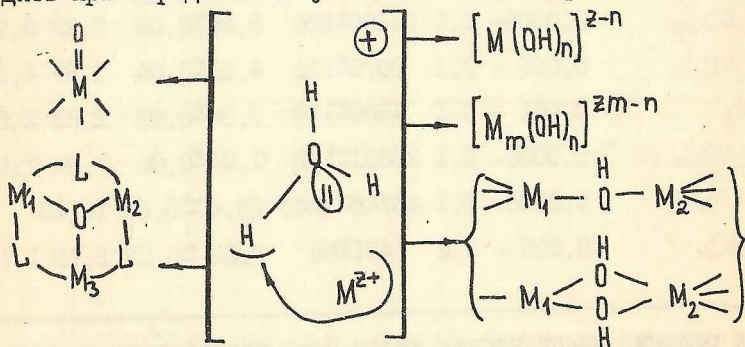
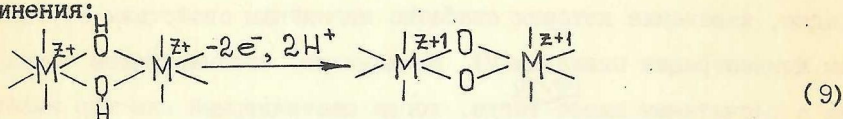


Рис. 4. Возможные схемы реализации полигидрокси соединений

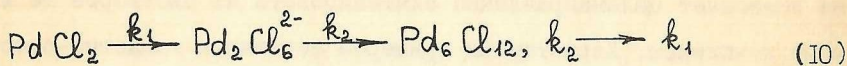
Последовательный количественный учет термодинамических параметров реакций комплексообразования, гидролиза и переноса электрона позволяет целенаправленно синтезировать из растворов те или иные комплексы. Характерным примером сочетания кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций являются димерные гидроксо-соединения:



Такая стадия в механизме электровосстановления энергетически выгодна, поскольку суммарный заряд переноса не меняется и наблюдается при полярографическом исследовании тартратов оксованадия(IV). Образование различных по составу и устойчивости полигидроксо соединений иллюстрируется и для аква-, оксо-, гидроксо соединений ванадия в различных степенях окисления. Так, таблица 2 отражает многообразие реализуемых комплексных форм, причем видно, что чем больше заряд, тем в большей степени реализуются полиядерные частицы. Для ванадия (V) - это полиэдры, основным из которых является декаоксованадий(V). Структурные изменения происходят с изменением pH, причем переход от 3-х ядерного к 4-х ядерному полиэдру сопровождается отщеплением внешнесферного протона и образованием H_2O , а внутрисферные протоны не участвуют в превращении.

В общем случае известно, что с повышением концентрации ионов $M^{\bar{z}+}$ в растворе возрастает вероятность образования полиядерных и кластерных частиц. Это, например, иллюстрируется образованием хлоридного гексаядерного кластера палладия(II) $Pd_6 Cl_{12}$ или $[Pd_6 Cl_{14}]^{2-}$. Такой состав характерен для ионов ряда металлов (Nb, Ta, Mo, Tc). Диамагнитный порошок $Pd Cl_2$ в растворе обнаруживает интересные магнитные свойства, описываемые следующими превращениями: в растворе реализуются $Pd Cl_2$ и $Pd_6 Cl_{12}$, а димер практически не накапливается, что по-

казывают измерения магнитных свойств растворов, характер изменения которых от концентрации Pd^{2+} в кислом растворе удовлетворяет указанной схеме:



Измеренные параметры рэлеевского рассеивания растворов хлорида палладия, изменение которых симбатно магнитным свойствам с увеличением концентрации палладия(II), показывают, что наилучшее совпадение их с расчетными имеет место тогда, когда шестиядерный кластер имеет структуру октаэдра. Возможно, именно этим объясняются особенности растворимости хлорида палладия в водных растворах.

Анализ накопленного экспериментального материала по комплексообразованию переходных металлов с органическими многоосновными кислотами в водных растворах показывает, что полиядерные частицы, как правило, реализуются в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах, а в сильнокислых и сильнощелочных преобладают моноядерные частицы, для которых характерен экспериментально наблюдаемый в ЯМР химический обмен лигандов, катализируемый протонами (протонный обмен в кислой среде) и гидроксидионами (основной катализ в щелочной среде). Химический обмен лигандов в комплексах в нейтральных средах наблюдается, когда степень протонирования лиганда в комплексе соответствует его свободному состоянию в растворе.

3. Простые гомо-, аква-, хлоридо-, сульфато-, гидроксо- гетеро-валентные и гетероядерные комплексы переходных металлов

Экспериментальные данные по идентификации, выявлению условий образования, термодинамике ГВК можно проиллюстрировать на примере гидроксосоединений ванадия(II, III, IV, V). Предварительно для всех изучаемых ионов исследовалась зависимость измеряемых магнитных свойств: релаксационной эффективности парамагнитного иона - $(\text{VT}_{1,2})^{-1}$,

магнитной восприимчивости - (χ_M) от кислотности растворов (от сильноокислых сред $pH \sim 0$ до выпадения осадка в результате гидролиза, от концентрации иона металла и концентрации фоновго электролита) (как правило, SO_4^{2-} , Cl^- -ионов). Это позволило определить область существования акваионов, термодинамические параметры гидроксо-, хлоридо-, сульфато-комплексов или влияние фоновых анионов на измеряемые свойства. Во-первых, такой подход к исследованию состояния частиц в растворе позволил уточнить количественные параметры гидролиза, а во-вторых, обнаружить новые частицы и изучить их свойства. Влияние фона и величины ионной силы учитывалось как для измеряемых свойств, так и для расчета констант равновесий.

При совместном присутствии ионов в растворах определены новые ГЯК и ГВК. Так, при окислении гидроксокомплексов ванадия (III) и в равновесных условиях в присутствии оксованадия (IV) обнаружен катион $\{ \mu \text{-дигидроксованадий (III)} \}$ -бис- $\{ \text{оксованадия (IV)} \}$. Изменение релаксационной эффективности, приведенное к концентрации оксованадия (IV), однозначно указывает на образование ГВК оксованадия (IV) с ванадием (III) в области pH 3-4 (рис.5,6), состав которого определен методом изомолярных серий. Свойства этого ГВК в сравнении с исходными акваионами приведены в табл.3. Отличие их друг от друга обусловлено в определенной степени обменным взаимодействием, делокализацией, миграцией неспаренных электронов между атомами ванадия в ГВК.

Стехиометрия, устойчивость и ЯМР свойства обнаруженных ГВК ванадия приведены в табл.2.

Как правило, гидроксо-ГВК образуются для ионов с высокой степенью окисления.

Таблица 2.

Стехиометрия, и устойчивость гидроксо-, оксоионов
ванадия(II, III, IV, V)

№ :	Схема равновесия	: $\lg K_i$
I.	$V^{2+} + H_2O \rightleftharpoons V(OH)^+ + H^+$	-2,03±0,05
2.	$V^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons V(OH)_2^+ + 2H^+$	-
3.	$V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons V(OH)^{2+} + H^+$	-2,14±0,16
4.	$V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons V(OH)_2^+ + 2H^+$	-8,70±0,15
5.	$2V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-4,10±0,15
6.	$2V^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons V_2(OH)_3^{3+} + 3H^+$	-8,7 ±0,15
7.	$VO^{2+} + H^+ \rightleftharpoons VOH^{3+}$	0,997±0,05
8.	$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO(OH)^+ + H^+$	-6,07±0,05
9.	$VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons VO(OH)_2^+ + 2H^+$	-
10.	$2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (VO)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+$	-6,88±0,09
II.	$VO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons HVO_3 + H^+$	-3,20±0,07
12.	$VO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_2VO_4 + H^+$	-2,13±0,05
13.	$10VO_2^+ + 8H_2O \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+$	-9,94±0,11
14.	$10VO_2^+ + 8H_2O \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-} + 15H^+$	-15,92±0,24
15.	$VO_2^+ + H_2O \rightleftharpoons VO_3^- + 2H^+$	-7,62±0,10
16.	$VO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons H_2VO_4^- + 2H^+$	-6,52±0,04
17.	$3VO_2^+ + 3H_2O \rightleftharpoons V_3O_9^{3-} + 6H^+$	-16,93±0,17
18.	$4VO_2^+ + 4H_2O \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 8H^+$	-20,17±0,50
19.	$4VO_2^+ + 5H_2O \rightleftharpoons V_4O_{13}^{5-} + 10H^+$	-35,25±0,40
20.	$2VO_2^+ + 3H_2O \rightleftharpoons HV_2O_7^{3-} + 5H^+$	-19,06±0,24
21.	$VO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons HVO_4^{2-} + 3H^+$	-13,78±0,10
22.	$VO_2^+ + 2H_2O \rightleftharpoons VO_4^{3-} + 4H^+$	-25,34±0,27
23.	$2VO^{2+} + V^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons (VO)_2V(OH)_2^{5+} + 2H^+$	-1,82±0,50
24.	$2VO_2^+ + VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons VO_2VO_2^+ + 6H^+$	-5,73±0,15
25.	$3VO_2^+ + 2VO^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (VO)_2V_3O_9(OH)_2^- + 8H^+$	-14,76±0,60
26.	$VO_2^+ + 4VO^{2+} + 7H_2O \rightleftharpoons (VO)_4VO_4(OH)_5^- + 9H^+$	-25,28±0,60
27.	$10VO_2^+ + 2VO^{2+} + 8H_2O \rightleftharpoons (VO)_2H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 14H^+$	-

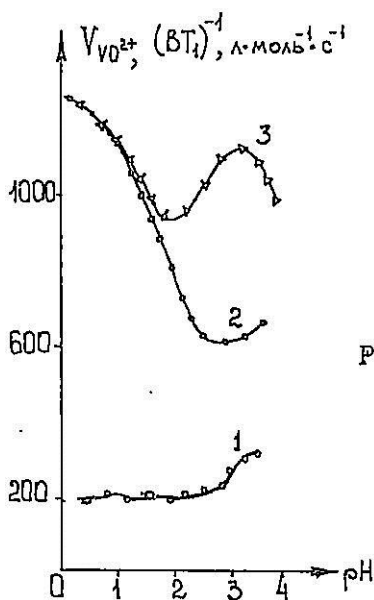


Рис. 5. Зависимость приведенной скорости ($V_{VO^{2+}}$) и релаксационной эффективности $(BT_1)^{-1}$ оксованадия (IV) и ванадия (III) от pH I - V^{3+} - 0,05, 2 - VO^{2+} - 0,05, 3 - VO^{2+} - 0,10, V^{3+} - 0,05 моль/л

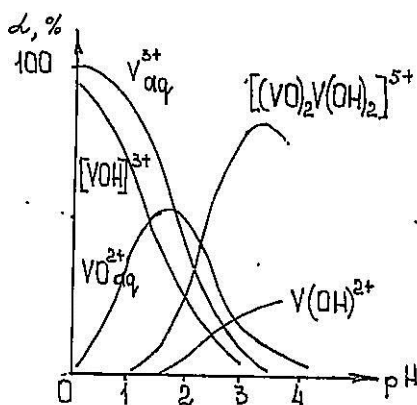


Рис. 6. Распределение комплексных форм от pH в системе $VO^{2+}-V^{3+}-H_2O$
 $V_{VO^{2+}} = 0,05$ моль/л
 $V_{V^{3+}} = 0,05$ моль/л

Таблица 3
 Физико-химические свойства аквачастиц ванадия (III, IV)

Комплекс	$\lambda, \text{нм}$	$\epsilon, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$	$\chi_M, 10^{-6} \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$M_{\text{эфф}}, \text{кРЭ}$	КРЭ	$E_1^0, \text{В}$	$-E_{1/2}, \text{В}$	$A, \text{э}$
$V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	408	11,70	3484	2,89	210	0,166	0,62	
	615	7,10						
$VO(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	800	1,7	1336	1,77	600	0,404	0,95	II 6
		1,973						
$[(VO)_2V(OH)_2]^{5+}$	432	319	2295	2,34	1220	0,040	0,74	II 3
	670	34						

4. Тартратные, цитратные гетеровалентные и гетероядерные комплексы переходных металлов

Количественное описание равновесных реакций образования ГВК и ГЯК, которое дано в 4 и 5 главах, предполагает прежде всего знание стехиометрии и устойчивости гомоядерных частиц. Полное представление простых и сложных комплексов приведено в табл.4,5. На рис.7 продемонстрирована возможность метода ЯМР-релаксации в описании и определении стехиометрии, устойчивости и распределения комплексов в растворах.

Как видно из рис.5,7 в областях накопления ГВК или ГЯК наблюдается отклонение измеряемых свойств в гетеросистеме в сравнении с гомоядерной системой. Методом изомолярных серий устанавливался состав по ионам металлов в ГВК или ГЯК. Эксперименты проводились таким образом, чтобы изменялась только одна концентрационная переменная при других постоянных. При этом концентрации металлов и лигандов варьировались в пределах одного порядка. ЭВМ-анализ большого числа серий экспериментальных зависимостей (свойство-концентрация i -го компонента) позволяет надежно получать данные по комплексообразованию.

ГВК ванадия (IV) и ванадия (III) с d -винной кислотой реализуются в слабокислой среде (рис.7), аналогично и для титана (III,IV), а для железа (II,III) и в нейтральной среде образуются димеры состава 1:1:2, имеющие интенсивную окраску. Биядерные и тетраядерные тартраты, устойчивые к окислению, обнаружены для титана (III) и кобальта (II), образующиеся в широкой области pH.

Анализ полученных экспериментальных данных по стехиометрии и устойчивости показывает, что основными закономерностями в комплексообразовании исследуемых ионов переходных металлов с лимонной

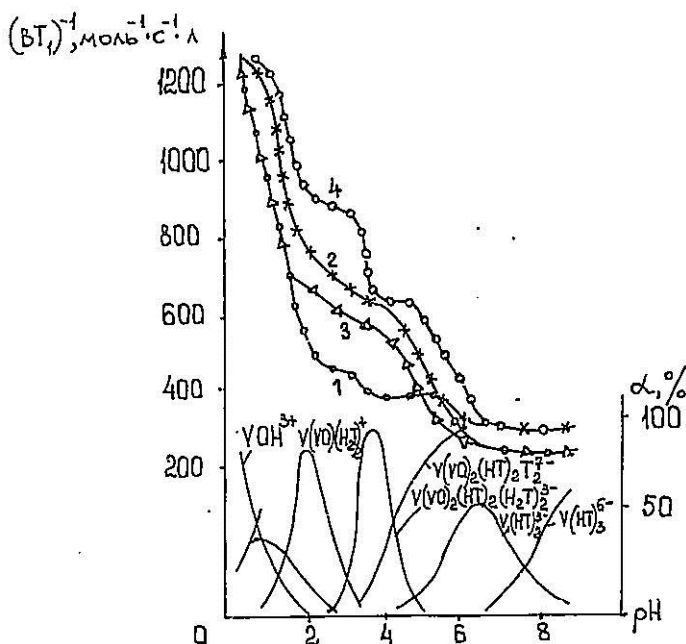


Рис. 7. Зависимость $(BT_T)^{-1}$ и V_{VO}^{2+} от pH, диаграмма распределения комплексов в системе $V(III)-VO(II)-dH_4TarT$

1. $V_{VO}^{2+} = 0,04$ моль/л, $V_{H_4T} = 0,04$ моль/л
2. $V_{VO}^{2+} = V_V^{3+} = 0,04$ моль/л, $V_{H_4T} = 0,4$ моль/л
3. $V_{VO}^{2+} = 0,04$ моль/л, $V_V^{3+} = 0,08$ моль/л, $V_{H_4T} = 0,4$ моль/л
4. $V_{VO}^{2+} = 0,08$ моль/л, $V_V^{3+} = 0,04$ моль/л, $V_{H_4T} = 0,4$ моль/л

и винными кислотами являются:

- реализация в слабокислых, нейтральных, слабощелочных областях pH (2-10) полиядерных, гетероядерных, гетеровалентных комплексов;

- существование димеров как преимущественной формы полиядерных частиц;

- влияние степени протонирования на устойчивость димеров:

(с понижением степени протонизации возрастает устойчивость);

Таблица 4
 Стехиометрия, устойчивость и свойства тартратных гомо-
 и гетеровалентных комплексов ванадия

№	m				l		lg K _{равн.}	K _{эл} * л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
	V ²⁺	V ³⁺	VO ²⁺	VO ₂ ⁺	αNH ₄ T	H ⁺		
1.	I				I	3	-2,56±0,10	1090
2.	I				I	4	-5,76±0,20	495
3.	I				2	4	-3,05±0,10	800
4.	I				2	7	-12,81±0,40	730
5.		I			I	2	-1,14±0,10	145
6.		I			I	3	-2,67±0,15	107
7.		2			2	7	-5,76±0,15	156
8.		I			2	4	-4,58±0,15	247
9.		I			2	6	-14,98±0,20	235
10.		I			3	9	-29,98±0,40	117
11.			2		2	4	-3,41±0,10	511
12.			2		2	6	-8,68±0,20	382
13.			2		2	8	-21,25±0,50	212
14.			I		2	3	-3,35±0,10	600
15.			I		2	5	-11,14±0,10	350
16.			I		2	7	-27,26±0,50	300
17.				I	I	I	-2,60±0,05	-
18.				I	2	2	-2,05±0,06	-
19.				4	2	8	-4,28±0,10	-
20.				2	I	5	-8,05±0,10	-
21.	I	I			2	7	-2,47±0,10	2530
22.	I	I			2	8	-4,81±0,15	680
23.		I	I		2	4	0,58±0,50	980
24.		I	2		4	10	-12,40±0,30	810
25.		I	2		4	14	-24,38±0,50	437
26.			I	I	I	2	8,40±0,20	739
27.			I	4	4	12	-3,50±0,10	185
28.			I	2	3	12	-14,10±0,25	306

* Коэффициент релаксационной эффективности парамагнитного иона в комплексе

Таблица 5

Стехиометрия, устойчивость и свойства d и $d\ell$ -
тарtratных комплексов титана (III, IV) и железа (II, III)

№	m				ℓ	h	K _{эл, л·моль⁻¹·с⁻¹}		lg K равн.	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	H ₄ T	H ⁺	d-	dℓ-	d	dℓ-
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
±(0,08±0, II)										
I.	I						363			
2.	I				I	I	352	358	-I, II	-I, I6
3.	I				I	2	255	280	-3,9I	-4,05
4.	I				I	3	235	250	-I2,62	-I2,62
5.	2				2	4	322	322	-8,09	-8,52
6.	2				2	5	200	200	-I4,40	-I4,40
7.	2				2	6	69	78	-20,67	-I9,94
8.	2				2	8	90	95	-35,30	-35,40
9.	I				2	4	-	400	-	-9,92
10.	I				2	5	-	I30	-	-I4,97
II.	I				2	6	-	I2I	-	-24,44
±(0,08±0, II)										
12.	I						I2850			
13.	I				I	2	5322	5740	-I,04	-I,07
14.	2				2	4	4850	4380	-I,35	-I,38
15.	2				2	5	4320	35I0	-I,47	-I,43
16.	2				2	6	I58I	2470	-3,82	-3,85
17.	2				2	7	I0I3	I020	-6,35	-6,35
18.	2				2	8	668	996	-II,03	-I2,39
19.	2				2	9	540	620	-35,34	-33,39
±(0,20±0,30)										
20.	I	I			2	5	I385	I084	-2,73	-4,06
21.	I	I			2	6	I273	II05	-I0,0I	-II,04
22.	I	I			2	8	893	9II	-I2,35	-II,67

±(0,08±0, II)

23. I 850

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
24.			I		I	2	632	700	-2,6I	-2,30
25.			2		2	6	279	350	-5,67	-6,29
26.			2		2	7	150	279	-9,23	-9,23
27.			2		2	8	67	100	-15,43	-15,9I
28.			I		2	5	215	-	-10,80	-
$\pm(0,08\pm 0,11)$										
29.				I	I	2	0	0	-0,85	-0,70
30.				2	2	6	0	0	-0,11	-0,95
31.				2	2	8	0	0	-3,78	-4,50
32.				2	2	10	0	0	-11,52	-9,40
33.				2	2	12	0	0	-27,66	-24,00
$\pm(0,08\pm 0,30)$										
34.			I	I	I	3	593	593	0,24	0,38
35.			I	I	2	3	1029	1043	-0,47	-0,095
36.			I	I	2	4	550	700	-1,33	-0,24
37.			I	I	2	5		70		-1,30
38.			I	I	2	8		88		-4,60
$\pm(0,20\pm 0,30)$										
39.	I			I	2	6	500	719	-2,23	-2,25
40.	I			I	2	8	100	215	-3,30	-4,30
41.		I		I	2	4	6758	7638	-1,11	-1,92
42.		I		I	2	6	944	1129	-4,03	-3,30
43.		I		I	2	8	519	573	-6,73	-6,70
44.		I		I	2	10	758	797	-14,64	-13,63
45.	I		I		2	4	455	456	-3,11	-3,28
46.	I		I		2	6	317	296	-4,46	-5,19
47.	I		I		2	8	251	263	-13,76	-14,24
48.	I		I		2	10	156	169	-27,56	-27,98

- проявление стереоселективности и стереоспецифичности в *d* - и *dL* - тартратных полиядерных комплексах, усиливающиеся в ГЯК и ГВК с увеличением ядерности частицы;

- существование в равновесных условиях стабильных ГВК, характеризующихся специфическими свойствами в сравнении с соответствующими гомоядерными комплексами;

- повышенная устойчивость ГЯК и ГВК в сравнении с соответствующими гомополиядерными формами, на что указывает (рис.8) отклонение экспериментальных значений констант устойчивостей от теоретической прямой, характеризующей равновероятность реализации в системе как гомовалентных, так и гетеровалентных комплексов в соответствии со следующей схемой реакции: -

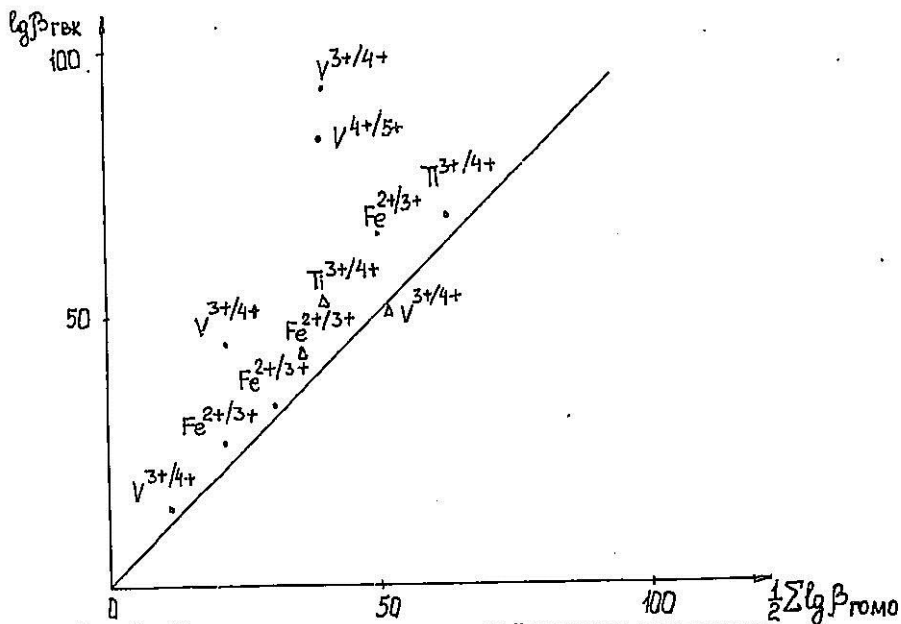
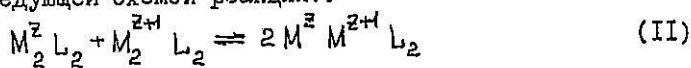


Рис.8. Корреляция констант устойчивости тартратных

(•) и цитратных (Δ) ГВК и констант

устойчивости гомоядерных комплексов

Общую схему реакции образования тартратных и цитратных комплексов переходных металлов можно представить следующим образом (рис. 9):

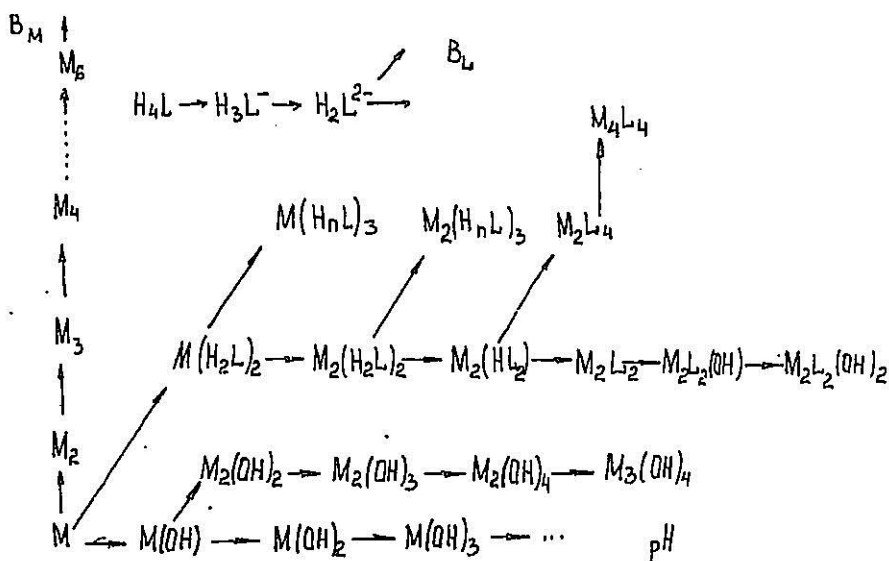


Рис. 9. Общая схема образования тартратных и цитратных комплексов переходных металлов

5. Свойства и строение полиядерных гомо-, гетеровалентных и гетероядерных комплексов

Применение физических методов для измерения и отнесения свойств, а также оценки строения конкретных комплексных форм в растворе требует с одной стороны знания состава, устойчивости, распределения их при выбранных концентрациях компонентов и pH, а с другой стороны информативности метода для изучения строения комплексной частицы. С учетом этого использовалась совокупность методов исследования и измерялись свойства растворов с варьированием концентраций компонентов, если в растворе присутствуют две или более комплексные формы. Для выявления вклада в измеряемое

свойство магнитно-обменных, диполь-дипольных взаимодействий, переноса электрона между металлоцентрами в полиядерных, гетеровалентных, гетероядерных образованиях, очевидно, необходимо последовательное сопоставление свойств аква-ионов, простых частиц и более сложных комплексов.

Для биядерных комплексов интерпретация физических свойств осложняется обменным магнитным взаимодействием неспаренных электронов металлоцентров, а в случае переноса электрона между металлоцентрами возникает дополнительный вклад в измеряемое свойство за счет делокализации и миграции электрона.

Специфичность свойств ГВК в сравнении со сходными по составу гомодимерными комплексами иллюстрируют ниже приведенные экспериментальные данные. Анализ магнитных свойств ГВК показывает, что они по параметрам отличаются от соответствующих гомовалентных димеров (табл. 6). Наиболее чувствительны в проявлении вклада делокализации и миграции неспаренного электрона коэффициенты релаксационной эффективности ($K_{ЭП}$), поскольку они отражают не только спиновое состояние, но и всю динамику движения частицы в растворе. Для магнитных моментов, как правило, наблюдается их уменьшение в ГВК в сравнении с соответствующими гомодимерами, что обусловлено увеличением антиферромагнитного взаимодействия неспаренных электронов. Это может быть связано с делокализацией электрона на энергетических термах d -орбиталей. С понижением степени протонизации димеров также наблюдается уменьшение магнитных моментов, что объяснено не только за счет уменьшения расстояния $M_1 \dots M_2$ и изменения геометрии всего димера (меняется угловое перекрытие d -орбиталей), но за счет изменения характера внутримолекулярных водородных связей, о чем свидетельствует симбатная зависимость всех физических свойств от степени протонирования димеров.

Таблица 6
Магнитные свойства биядерных d -, $d\ell$ -тартратных
и цитратных комплексов титана, ванадия, железа, меди

№	Комплекс	$K_{ЭГ}^*$ л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$M_{эфф}$ М.Б	$2J, \text{см}^{-1}$ ^{жж}
1	2	3	4	5
1.	$Ti_2(HT)_2$	279	1,63	-138
2.	$Ti_2(HT)T^-$	150	1,22	-390
3.	$Ti_2T_2^{2-}$	67	0,85	-636
4.	$(VO)_2(H_2T)_2$	511	1,67	- 42
5.	$(VO)_2(HT)_2^{2-}$	382	1,61	- 84
6.	$(VO)_2T_2^{4-}$	212	1,58	-116
7.	$Cu_2(HT)_2^{2-}$	278	1,73	-
8.	$Cu_2(d\ell-HT)_2^{2-}$	97	1,67	-110
9.	$Cu_2(Ct)_2^{4-}$	97	1,98	+280
10.	$(VO)_2(H_2Ct)_2$	145	1,69	- 84
11.	$(VO)_2(HCt)_2^{2-}$	77	1,54	-190
12.	$(VO)_2(Ct)_2^{4-}$	53	1,38	-290
13.	$CuVO(HCt)Ct^{3-}$	560	1,65	-132
14.	$CuVOCt_2^{4-}$	377	1,87	+ 74
15.	$Ti(TiO)(H_3T)(H_2T)^{2+}$	1029	1,85	-
16.	$Ti(TiO)(H_2T)_2^+$	550	1,22	-
17.	$V(VO)(H_2T)_2^+$	980	1,94	-188
18.	$Fe_2(HT)_2$	1581	5,01	- 21
19.	$Fe_2T_2^{2-}$	668	4,40	- 35
20.	$Fe_2(OH)T_2^{3-}$	540	4,24	- 40
21.	$Fe_2(HT)_2^{2-}$	69	4,38	- 22
22.	$Fe^{III}Fe^{II}(H_2T)(HT)$	1385	5,16	- 9
23.	$Fe^{III}Fe^{II}(HT)_2^-$	1273	4,81	- 19
24.	$Fe^{III}Fe^{II}(d\ell-HT)_2^-$	1105	4,62	- 25

ж Погрешность в определении магнитных свойств не превышает
5% отн.

жж $2J$ оценен в рамках модели ГДВФ, $g_1 = g_2 = 2$

Проявление специфичности свойств ГВК наглядно иллюстрируется изменением оптических свойств, причем показано, что не только за счет возникновения интервалентных полос (ν_{1T}) поглощения ($M_1^{2+} \rightarrow M_1^{2+}$), но и за счет существенного увеличения интенсивности и сдвига основных полос поглощения, присущих восстановленной форме металлоцентра. Расчет характеристических параметров ГВК: степени делокализации неспаренного электрона ($\alpha_{эл}$) и константы скорости обмена ($k_{эл}$) показал, что для депротонированных комплексов, где расстояние М-М согласно классической диполь-дипольной модели уменьшается, степень делокализации и константа скорости перескока также уменьшаются. Это противоречие снимается, если принять во внимание обсуждаемые выше протоны ВВС в димерах, которые могут являться дополнительными каналами переноса электрона. Действительно, для протонированных димеров степень делокализации выше, причем наблюдается симбатная зависимость этих параметров от степени протонизации и устойчивости комплексов (табл.7).

Таблица 7

Параметры электронных спектров некоторых ГВК

№	С о с т а в	D_{M-M} Å	ν_{max} , см ⁻¹	ϵ_{max} , л/мольсм	$\alpha_{эл}$	$k_{эл}$, с ⁻¹
1.	$[(VO)_2V(OH)_2]^{5+}$	3,0	20833	319	0,09	$5 \cdot 10^2$
2.	$[V(VO)(H_2T)_2]^+$	4,5	16680	24	0,013	$1 \cdot 10^3$
3.	$[(VO)_2V(OH)_2T_2]^{7-}$	5,0	11110	30	0,032	$3 \cdot 10^5$
4.	$[Fe^{II}Fe^{III}(H_2T)(HT)]^0$	5,0	10300	3,0	0,025	$4 \cdot 10^6$
5.	$[Fe^{II}Fe^{III}(HT)_2]^-$	4,5	10870	356	0,018	$1 \cdot 10^6$
6.	$[Fe^{II}Fe^{III}T_2]^{3-}$	4,3	11200	3,5	0,01	$2,5 \cdot 10^5$

В мессбауэровских (ГРС) спектрах застеклованных растворов биядерных тартратов и цитратов железа (П,Ш) проявление специфичности свойств ГВК, обусловленное делокализацией и перескоком электрона, наблюдается в изменении параметров ГРС(табл.8, рис.10).

Таблица 8
 Параметры ГРСпектров тартратов железа (П,Ш)

№	С о с т а в	Т, К	δ , мм/с	$\Delta\xi$, мм/с	$\Delta\Gamma$, мм/с
1.	$\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{T})_2$	80	1,14	3,07	0,32
2.	$\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{HT})_2$	80	0,32	0,99	0,36
3.	$\text{Fe}_2^{\text{II, III}}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})$	80	1,29	2,70	0,27
4.	$\text{Fe}_2^{\text{II, III}}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})$	217	1,02	3,02	0,45
			0,40	0,62	0,50
			0,83	2,25	0,45

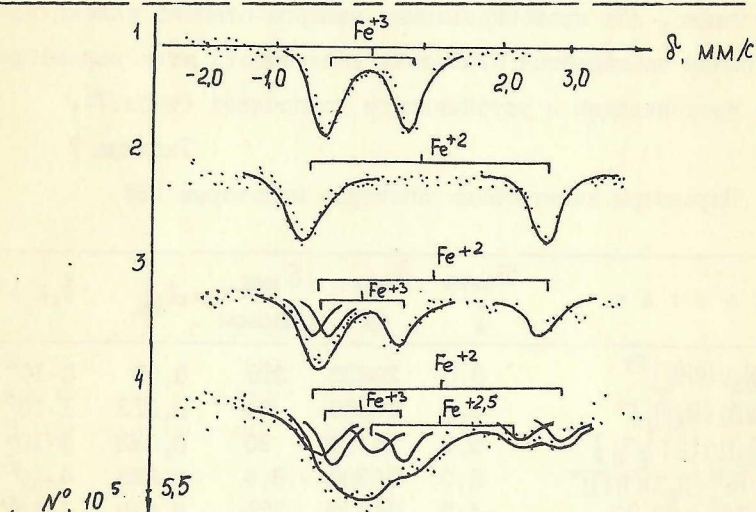


Рис.10. Мессбауэровские спектры d-тартратных комплексов железа в застеклованных растворах
 1- $\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{HT})_2$ рН=4,5 при Т=80К, 2- $\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{H}_2\text{T})_2$, рН=4,70 при Т=80К,
 3- $\text{Fe}_2^{\text{II, III}}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})$, рН=4,73 при Т=80К,
 4- $\text{Fe}_2^{\text{II, III}}(\text{H}_2\text{T})(\text{HT})$ рН=4,73 при Т=217К

Рассчитанные из данных ЭСП и ГРС значения $\alpha_{эл}$, как правило, меньше 0,1, а константы скорости обмена неспаренного электрона между металлоцентрами ($k_{эл}$) имеют значение $\gg 10^7 \text{с}^{-1}$. С учетом изученных свойств и моделирования структуры на разработанных нами шарико-стержневых моделях типа Вант-Гоффа-Кекуле-Байера ("Омега ОI"), строение димеров можно представить как на рис. II.

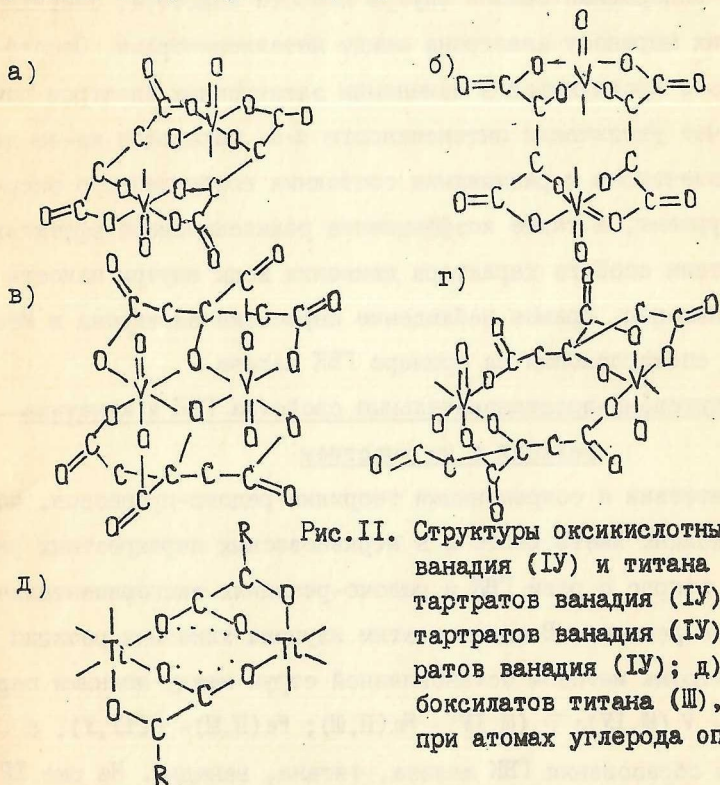


Рис. II. Структуры оксикислотных димеров ванадия (IV) и титана (III): а) *dl*-тартратов ванадия (IV); б) *d*-тартратов ванадия (IV); в, г) цитратов ванадия (IV); д) оксикарбоксилатов титана (III), (протоны при атомах углерода опущены)

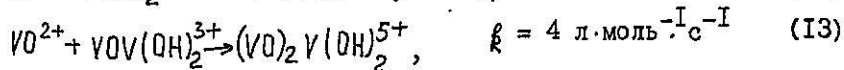
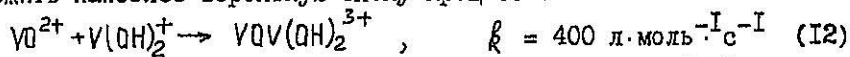
Для структур а, б, г характерны слабые обменные взаимодействия, а для в, д более сильные, так, что спектры ЭПР не наблюдаются в области $g \approx 2$.

Таким образом, анализ совокупности физических свойств показывает, что на формирование строения димерных частиц, как основных форм существования исследуемых соединений в растворах, значительное влияние оказывает не только природа металла и лиганда, но и степень протонизации, стереоизомерия лиганда. Специфической особенностью полиядерных комплексов в растворе является наличие молекулярных водородных связей внутри полости кластера, очевидно способствующих переносу электрона между металлоцентрами. Особенно наглядно это проявляется в изменении электронных спектров поглощения за счет увеличения интенсивности $d-d$ переходов из-за делокализации электрона и размывания состояния возбужденного энергетического уровня, а также коэффициента релаксационной эффективности вследствие особого характера движения воды внутри полости кластера. И наконец, прямое наблюдение перескока электрона в Мёссбауэровской спектроскопии на примере ГВК железа.

6. Окислительно-восстановительные свойства ГВК и кинетика реакций с их участием

В соответствии с современными теориями редокс-процессов, образование ГВК должно иметь место и в неравновесных перекрестных реакциях. Однако вопрос о роли ГВК в редокс-реакциях экспериментально практически не решался. В связи с этим изучена кинетика реакций переноса электрона методом остановленной струи между ионными парами: $\text{Ti (III, IV) - V (III, IV)}$; $\text{Ti (III, IV) - Fe (II, III)}$; $\text{Fe (II, III) - V (IV, V)}$, а также реакции образования ГВК железа, титана, ванадия. На рис. 12 приведены изменения оптической плотности при образовании гетеровалентного комплекса. С учетом концентрационных зависимостей и реализации в данных условиях ГВК можно предложить двухступенчатую схему образования (12, 13). Анализ зависимостей показывает, что

наблюдаемый процесс состоит, как минимум, из двух стадий, одна из которых, вероятно, связана с процессом образования интермедиа-та, а другая – стадия образования ГВК, который описан нами в равновесных условиях. Это подтверждается и варьированием концентраций реагентов. При стехиометрическом отношении концентраций реагентов изменение кинетической кривой 2 (рис. 12) отражает более полное накопление ГВК. На основании этих результатов можно предположить наиболее вероятную схему процесса:



в которой на стадии, предшествующей образованию ГВК, реализуется (минимум оптической плотности) короткоживущий интермедиа-т состава $[VOV(OH)_2]^{3+}$. Компьютерный анализ подтверждает правильность выбранной схемы реакций и значений констант скоростей.

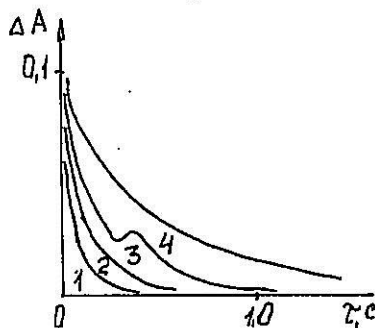
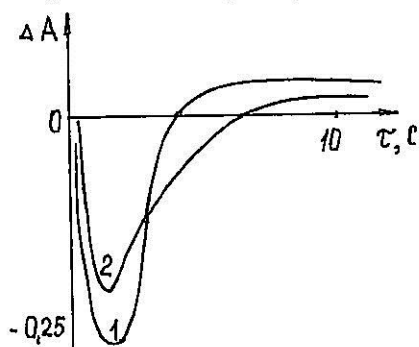


Рис. 12. Кинетические кривые реакции образования ГВК в системе V(III) - V(V) - H₂O (pH=2,55), $V^{3+} = 0,05$ моль/л. $V^{5+} = 0,049$ моль/л, 2 - $V^{5+} = 0,100$ моль/л

Рис. 13. Кинетические зависимости в системе Fe(III) - Ti(III) - dH₄T pH=3,50; $V_{Ti^{3+}} = V_{Fe^{3+}} = 0,025$ моль/л (1-3); $V_{Ti^{3+}} = V_{Fe^{3+}} = 0,077$ моль/л (4); длина волны(нм): 1-448, 2,4-520, 3-970.

Аналогичные исследования образования ГВК $V(IV, V)$, $Fe(II, III)$, $Ti(III, IV)$ также свидетельствуют о 2-х стадийном процессе образования ГВК, где константа скорости первой стадии обычно выше на порядок константы второй стадии. В перекрестных реакциях в концентрационных областях, где в равновесных условиях реализуются ГВК, процесс также многостадийный, причем экспериментально показано (рис. 13), что лимитирующей стадией в таких реакциях является образование ГВК, о чем свидетельствует повышение оптической плотности на кинетической кривой (для ГВК железа на данной длине волны самое высокое значение коэффициента молярной экстинкции). Действительно, наблюдаемая константа скорости образования ГВК железа равна $44,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и близка к наблюдаемой эффективной константе перекрестной реакции. Особенностью кинетики образования тартратных ГВК является то, что первую стадию можно связать, согласно схеме реакции, с диссоциацией димеров, а вторую стадию (медленную) — с образованием ГВК. Полученные экспериментальные данные и их анализ показывают, что лимитирующей стадией перекрестных реакций является стадия образования ГВК. Действительно, устойчивость к окислению ГВК выше, чем соответствующих восстановленных форм комплекса. Повышенная устойчивость ГВК к окислению позволяет объяснить многие экспериментальные данные редокс-свойств ионных пар. В спектрах ЭПР, снятых в процессе электролиза при контролируемом потенциале, соответствующем предельному току восстановления тартратных димеров оксованадия (IV), зафиксировано образование ГВК, причем параметры его ЭПР-спектров идентичны ГВК ванадия (III, IV), образуемого в равновесных условиях. Аналогично, в процессе восстановления тартратных димеров оксотитана (IV) образуется ГВК, что зафиксировано

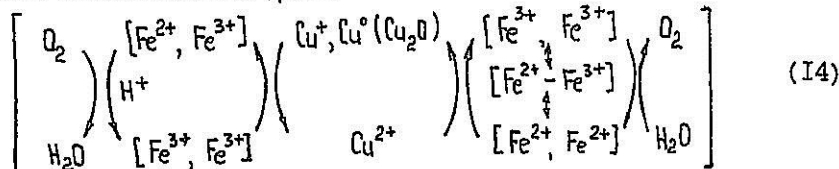
по изменению окраски, спектрам электронного поглощения и ЭПР.

Таким образом при анализе механизмов окислительно-восстановительных реакций комплексов переходных металлов следует учитывать возможность образования ГВК и их влияние на наблюдаемую константу скорости процесса. На основе полученных экспериментальных данных установлено, что стадия образования ГВК в последовательно-параллельных маршрутах редокс-превращений является одной из самых медленных, а перескок электрона совершается значительно быстрее.

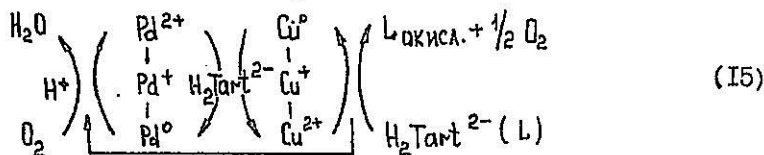
7. Каталитические свойства гетеровалентных, гетероядерных оксикарбоксилатных комплексов переходных металлов в редокс-процессах

Способность полиядерных, кластерных, гетеровалентных соединений к многоступенчатым одноэлектронным переносам без существенного изменения состава и строения комплексов позволяет им выступать в роли катализаторов редокс-процессов. Стабилизация неустойчивых степеней окисления в ГВК за счет делокализации электронной плотности между металлоцентрами, а также "облегчение" межмолекулярного переноса электрона к субстрату (металлоферментный катализ) позволяют целенаправленно создавать жидкофазные материалы с заданными свойствами. Практическое воплощение это нашло в разработке высокоэффективной технологии изготовления многослойных печатных плат, например, в растворах травления и активации. Так, образование гетеровалентных комплексов меди (I,II) в растворах травления и меднения в производстве печатных плат объясняет каталитическую природу процессов растворения и осаждения меди, что, в свою очередь позволяет разрабатывать и совершенствовать способы металлизации диэлектриков. Исследование растворов гетеровалентных комплек-

сов железа для беспалладиевой активации поверхности полимерных диэлектриков перед химмеднением показало, что ГВК в сравнении с исходными гомодимерами способны активировать поверхность, причем каталитический цикл:



объясняет данные элементного анализа во время эксплуатации. Аналогично показано наличие каталитических превращений для тартратных комплексов палладия (II) в нейтральной и щелочной средах, используемых для активации химического меднения диэлектрика в отверстиях многослойных печатных плат.



Используя установленную нами линейную корреляцию между скоростью переноса электрона в паре $\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_4^-$ и скоростью химического обмена молекулы воды у катиона щелочного металла ($\text{MnO}_4^- - \text{K}^+_{\text{aq}} - \text{MnO}_4^{2-}$), подобран катионный состав по концентрации и природе щелочного металла для перманганатных растворов травления отверстий печатных плат.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. Разработаны методы и способы идентификации гетеровалентных комплексов в многокомпонентных растворах. Показано, что гетеровалентные комплексы обладают специфическими свойствами вследствие делокализации неспаренного электрона между металлоцентрами.

Определены термодинамические и кинетические параметры образования

ГВК и их свойства.

2. Разработаны приборы и устройства для изучения магнитных свойств комплексов в растворе: малогабаритный релаксометр ПМР для определения времен (T_1 и T_2) протонной релаксации, способ определения магнитной восприимчивости парамагнитных комплексов в растворе. Создан пакет ЭВМ-программ для обработки экспериментальных данных и расчета параметров комплексообразования, магнитных свойств и констант скоростей реакций.

3. Определены состав, устойчивость, распределение комплексов титана, ванадия, железа, меди, палладия, олова различных степеней окисления в водных, тартратных, цитратных растворах. Показано, что устойчивость гетеровалентных и гетероядерных комплексов выше, чем соответствующих гомовалентных и гомоядерных димеров, из которых они образуются. Эффект стабилизации неустойчивых степеней окисления иона металла в ГВК достигает 50–70 кДж/моль. Выявлено существенное влияние степени протонирования полиядерных комплексов на их свойства и строение, что обусловлено определяющим вкладом лабильных внутримолекулярных водородных связей, являющихся дополнительными каналами магнитнообменного, диполь-дипольного взаимодействия и переноса электрона между металлоцентрами.

4. Установлено, что специфичность свойств гетеровалентных комплексов обусловлена делокализацией, перескоком неспаренного электрона между энергетическими термами электронных конфигураций металлоцентров. Это проявляется в появлении интервалентных полос поглощения, существенном повышении интенсивности основных полос, характерных для гомоядерных комплексов одного из металлоцентров. Расчитанная степень делокализации неспаренного электрона в ГВК

составляет, как правило, менее 0,1. В ГР-спектрах в зависимости от температуры наблюдаются существенные изменения параметров, подтверждающие наличие промежуточных степеней окисления ГВК железа. Анализ магнитных свойств показывает, что большим изменениям для ГВК подвергаются коэффициенты релаксационной эффективности. Уменьшение магнитных моментов ГВК по сравнению с соответствующими гомовалентными димерами обусловлено антиферромагнитным обменным взаимодействием.

5. Экспериментально обнаружено, что в исследуемых гетеровалентных комплексах перескок электрона между металлоцентрами совершается с константой скорости порядка 10^7 с^{-1} , а их образование протекает, как правило, в две стадии с эффективной константой скорости менее $10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

6. Установлено, что в перекрестных окислительно-восстановительных реакциях с участием комплексов переходных металлов лимитирующей является стадия образования гетеровалентных комплексов, которые могут являться промежуточными или конечными продуктами, в заметной степени стабилизируя неустойчивые степени окисления ионов металлов.

7. Каталитическая способность стабильных ГВК в процессах переноса электрона использована в растворах травления, активации, меднения в технологии изготовления многослойных печатных плат. Показано, что образование гетероядерных комплексов меди существенно изменяет ее каталитическую активность в растворах химического меднения.

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

1. Попель А.А., Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Девятов Ф.В. Исследование комплексообразования титана (III) с молочной и миндальной кислотами методом ядерной магнитной релаксации //Ж.неорган.химии - 1979. - Т.24.-№ 9. - С.2409-2414.
2. Глебов А.Н., Васильев П.А., Сальников Ю.И. Исследование карбоксилатных комплексов титана (III) методом ЭПР //Ж.неорган.химии - 1981. - Т.26.-№ 1. - С.260-262.
3. Глебов А.Н., Васильев П.А., Поселягин С.В. Исследование полимерных комплексов полиакриловой и полиметакриловой кислот с титаном и медью //Высокомолекул.соед.Сер.Б. - 1980. - Т.22.- № 11. - С.805-808.
4. Попель А.А., Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Журавлева Н.Е. Исследование комплексообразования ванадия (III) с некоторыми оксикислотами методом ЯМРелаксации //Ж.неорган.химии- 1980. - Т.25.- № 8. - С.2175-2179.
5. Глебов А.Н., Васильев П.А., Сальников Ю.И. Некоторые теоретические и экспериментальные аспекты исследования магнитных полимеров на основе полиядерных комплексов парамагнитных ионов металлов //Сб."Исследование в обл.химии пр. и компл.соед.некоторых металлов". - Казань, Изд-во Казан.ун-та.- 1979.- С.272-277.
6. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Журавлева Н.Е. Исследование комплексообразования ванадия (III) с винной кислотой методом ядерной магнитной релаксации //Ж.неорган.химии - 1981. - Т.26.-№ 8.- С.2089-2092.
7. Глебов А.Н., Сальников Ю.И. О поведении ионов титана (III), ванадия (III), ванадила (II) в водных растворах //III Всесоюз.совещ.по термод.и структуре гидроксокомплексов: Тез.докл.-Душанбе.-1980.-С.

8. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Журавлева Н.Е. Цитратные и малатные комплексы ванадия (Ш) //Ж.неорган.химии. - 1981. - Т.26.- № 9. - С.2403-2406.

9. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Комплексообразование $3d$ - и $4f$ -ионов с α -оксикарбоновыми кислотами //Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: Тез.докл.П Всесоюз.совещ. октябрь 1981. - Иваново. - 1981. - С.46.

10. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Журавлева Н.Е., Чевела В.В., Васильев П.А. Бицентровые цитратные, тартратные, малатные комплексы ванадила (II) //Ж.неорган.химии. - 1982. - Т.27.-№ 8. - С.2146-2148.

11. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Захаров А.В., Сапрыкова З.А., Гоголашвили Э.Л. Реакции химического обмена α -оксикислот в комплексных соединениях титана (Ш) и ванадила (II) // Ж.неорган.химии.- 1983. - Т.28.-№ 6. - С.1443-1447.

12. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Устьяк В.В. Полиядерные манделатные комплексы титана (Ш) и меди (II) //Ж.неорган.химии.-1983.- Т.28.-№ 10. - С.2691-2693.

13. Глебов А.Н., Сальников Ю.И. Тартратные, цитратные, малатные комплексы титана (Ш) //Ж.неорган.химии. - 1985.- Т.30.-№ 12.- С.3059-3061.

14. Сапрыкова З.А., Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Журавлева Н.Е. Роль гетероядерных комплексов в растворах электролитов металлизации пластмасс //Ж.прикл.химии. - 1985. - Т.58.-№ 11.- С.2560-2562.

15. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Журавлева Н.Е., Подгорнова Н.Е. Комплексообразование и свойства катиона $\left\{ \mu \text{-дигидроксо-$

ванадия (III) } - бис - { оксованадия (IV) } //Ж.неорган.химии.-
1986. - Т.31. - № 6. - С.1603-1606.

16. Глебов А.Н., Нагайцева И.Г., Сапрыкова З.А., Сальников Ю.И., Устьяк В.В. Гетероядерные комплексы палладия (II) и олова (II) в растворах и их каталитическая активность//Всесоюз.Черняевское сов.по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез.докл.- Т.1. Химия платиновых металлов. - Свердловск, 1986. - С.199.

17. А.С. № 1350573, СССР М.кл³С OI № 24/08. Малогабаритный релаксометр протонного магнитного резонанса/Васильев П.А., Сайкин К.С., Шевченко В.В., Глебов А.Н., Сапрыкова З.А., Сальников Ю.И., Захаров А.В. (СССР).- 8 с.

18. Глебов А.Н., Тарасов О.Ю., Сальников Ю.И. ЯМР, ЭПР и магнетохимия тартратных гетеровалентных комплексов титана, ванадия, железа//"Физ.и мат.методы в координационной химии": Тез.докл.-Т.2.-Новосибирск. - 1987. - С.145.

19. Сальников Ю.И., Глебов А.Н. Гетероядерные тартратные, цитратные комплексы титана (III) и кобальта (II)//Ж.неорган.химии.- 1987. - Т.32. - № 10. - С.2414-1416.

20. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Тарасов О.Ю. Влияние степени протонирования димерных тартратных комплексов оксованадия (IV) на их устойчивость, свойства и строение//Координац.химия.-1988.- Т.14. - № 5. - С.655-660.

21. Глебов А.Н., Нагайцева И.Г., Сальников Ю.И., Храмов А.С. Комплексообразование, магнитные свойства гетероядерных хлоридов и сульфатов Pd (II) и Sn (II)//Ж.неорган.химии. - 1988. - Т.33.- № 11. - С.2859-2863.

22. Вульфсон С.Г., Глебов А.Н., Девятков Ф.В., Сальников Ю.И. Новые подходы к исследованию строения координационных соединений

в растворах по данным магнитноспектроскопических методов //Спектроскопия координационных соединений: Тез. докл. У Всесоюз. совещ. октябрь 1988. - Краснодар. - 1988. - С.135.

23. Сальников Ю.И., Валиуллина Р.И., Глебов А.Н. Тартратные комплексы меди /Казан.ун-т. - Казань-1988. - 68 С. - Библиогр.: 92 назв. - Деп. в ОНИИТЭХим г.Черкассы 01.09.88, № 906-ХП88.

24. Глебов А.Н., Сальников Ю.И., Девятков Ф.В., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю. Введение в химию полиядерных и кластерных соединений в растворах /Казан.ун-т. Казань - 1988. - 29 С. - Библиогр.: 57 назв. - Рус. - Деп. в НИИТЭХим г.Черкассы 24.11.88, № 1128-ХП88.

25. Глебов А.Н., Дьячкова Т.А. Химия гетеровалентных комплексов /Казан.ун-т. Казань 1989. - 90 С. - Библиогр.: 75 назв. - Рус. - Деп. в ОНИИТЭХим г.Черкассы 09.01.89, № 42-ХП89.

26. Сальников Ю.И., Девятков Ф.В., Глебов А.Н. Роль ЭВМ-моделирования физико-химических свойств в установлении составных элементов многокомпонентных растворов //В сб. "Растворы-электролитные системы". - Иваново, 1988. - С.38-41.

27. Глебов А.Н. Химия гетеровалентных комплексов //Тез. докл. IУ Всесоюз. совещ. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" июнь 1989. - Иваново. - 1989. - С.47.

28. Тарасов О.Ю., Глебов А.Н., Линева А.Н., Латяева В.Н., Сальников Ю.И. Комплексообразование и магнитные свойства тартратных комплексов дициклопентадиенилванадия (IV) в растворах //Металлоорганическая химия. - 1989. - Т.2.-№ 3. - С.627-630.

29. Кириллова Е.В., Глебов А.Н., Кулаков А.А., Сальников Ю.И., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю., Булкин В.И. Реакции электронного переноса в водных тартратных растворах координационных систем: же-

железо (III)-титан (III), титан (III)-ванадий (II), железо (II) - ванадий (V) //Казан.ун-т. Казань, 1989. - 33 С.-
Деп.в ОНИИТЭХим. 9.02.89 № 189-ХП89.

30. Chramov A.S., Glebov A.N., Kyrillova E.V. The resonance Method (Mössbauer effect, NMR, ESR) Studies of the heterovalence iron complexes in solutions//International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect. Budapest - Hungary, 4-8 September. -1989.-N 10.4.

31. Chramov A.S., Glebov A.N., Nagaitseva I.G. The Study of Superfine interection in the heteronuclear complexes Sn(II)-Pd(II) Sn(II)-Cu(II) in solution by Mössbauer effect Method// XIII th international conference on hyperfine interection. Prague, 14-19 August.-1989.-N B5-15.

32. Глебов А.Н., Нагайцева И.Г., Сальников Ю.И. Гетероядерные комплексы Pd (II) и Cu (II) с d - и d² - винными кислотами // Ж.неорган.химии. - 1989. - Т.34, № 2. - С.401-406.

33. Положительное решение от 29.05.89 по заявке № 4430102/24-2I (0804I2). Способ изготовления печатной платы. Устьяк В.В., Булкин В.И., Самойлова Л.Г., Глебов А.Н.

34. Глебов А.Н., Галикина С.А., Дьячкова Т.А., Сальников Ю.И., Булкин В.И. Применение гетеровалентных комплексов меди в неводных растворах в металлизации диэлектриков //Тез.докл.П Всесоюзн.конф. "Химия и применение неводных растворов" - Харьков,-1989. - С.86.

35. Глебов А.Н., Кириллова Е.В., Сальников Ю.И. Гетеровалентные d - и d² -тарtratные комплексы железа //Координац. химия. - 1989. - Т.15, №12. - С.1683-1687.

36. Латяева В.Н., Линева А.Н., Зимина С.В., Сальников Ю.И.

Глебов А.Н., Тарасов О.Ю. Цитратные комплексы оксованадия (IV) и дициклопентадиенила ванадия (IV) в водных растворах //Координац. химия. - 1989. - Т.15, № 12. - С.1648-1652.

37. Тарасов О.Ю., Глебов А.Н., Сальников Ю.И. Гетеровалентные гидроксо- и тартратные комплексы ванадия //Координац. химия. - 1990. - Т.16, № 7. - С.935-939.

38. Будников Г.К. и др. Электрохимия полиядерных кластерных и гетеровалентных соединений /Г.К.Будников, Т.А.Дьячкова, А.Н.Глебов. - Казань.: Изд-во Казан.ун-та; 1989. - 96 с.

39. Сальников Ю.И. и др. Полиядерные комплексы в растворах /Ю.И.Сальников, А.Н.Глебов, Ф.В.Девятов. - Казань.: Изд-во Казан.ун-та; 1989. - 364 с.

40. Глебов А.Н., Нагайцева И.Г., Сальников Ю.И., Булкин В.И., Устяк В.В. Гетероядерные тартратные комплексы палладия (II) и меди (II) в растворах активации и меднения пластмасс//Ж.прикл.химии. - 1989. - Т.62, вып.8. - С.1831-1840.

41. Глебов А.Н., Галкина С.А., Гамер П.У., Сальников Ю.И. Влияние реакций образования гидроксокомплексов и обмена лигандов на процесс химического меднения //Ж.прикл.химии. - 1990. - Т.63. - Вып.6. - С.1410-1412.

42. Глебов А.Н., Храмов А.С., Кириллова Е.В., Юсупов Ш.Т., Сальников Ю.И., Юсупов З.Н. Комплексообразование и магнитные свойства гомо- и гетеровалентных тартратов и цитратов железа (II,III)//Ж.неорг.химии. - 1990. - Т.35. - № 9. - С.

43. Дьячкова Т.А., Глебов А.Н., Будников Г.К., Тарасов О.Ю., Сальников Ю.И. Реакции переноса электрона димерных тартратов ванадия (IV) различной степени протонизации //Координац. химия. - 1990. - Т.16. - Вып.9. - С.

44. Глебов А.Н., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю. Гетеровалентные комплексы переходных металлов//Тез.докл.ХУП Всесоюз.Чугаев. совещ.по химии комплекс.соед.Ч.2, Минск, 1990,-С.225.

45. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Магнетохимия и радиоспектроскопия координационных соединений. Казань: Изд-во Казан.ун-та, 1989.- 128 с.

Сдано в набор 9.07.90 г. Подписано в печать 13.07.90г.
Форм.бум. 60 x 84 1/16. Печ. л. 3. Тираж 100. Заказ 530.

Бесплатно.

Лаборатория оперативной полиграфии КГУ
420008, Казань, Ленина, 4/5