

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт Общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова

---

На правах рукописи

УДК 541.49:546.682.121.268.5

МАЛЯРИК МИХАИЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ  
ИНДИЯ (III)

02.00.01 - Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

МОСКВА - 1990



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

Научные руководители: академик, Буслаев Ю.А.  
кандидат хим. наук, ст. научн. сотр.  
Петросянец С.П.

Официальные оппоненты: доктор хим. наук, профессор  
Плахотник В.Н.  
доктор хим. наук, профессор  
Мишустин А.И.

Ведущая организация: Одесский Государственный Университет  
им. И.И.Мечникова

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 1990 г.

в 10 часов на заседании Специализированного совета К 002.37.01  
в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова  
АН СССР по адресу: 117907, ГСП-I, Москва, Ленинский проспект,  
д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в ОХН БЕН АН СССР.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1990 г.

Ученый секретарь Специализированного совета,  
кандидат химических наук



И.Ф.Аленчикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес, проявляемый к индию, его сплавам и всевозможным композитам в последние десятилетия многократно возрос в результате открытия ряда ценных свойств, благодаря которым соединения индия используются в разнообразных областях техники. Существуют сферы, в которых технологические аспекты применения индия близко соприкасаются с фундаментальными проблемами координационной химии. Известно, что поверхностное покрытие металлов индием повышает коррозионную стойкость и улучшает отражательную способность. Один из возможных способов индирования заключается в термическом восстановлении гидразином комплексов индия(III) в растворе. Особую важность приобретает задача установления характера взаимодействия соединений  $\text{In}^{3+}$  с N-, O-, S- донорными лигандами в связи с применением в медицине ряда изотопов индия для целей диагностики и радиотерапии.

Галогенидные соединения лежат в основе химии индия, большинство координационных соединений являются аддуктами галогенидных солей  $\text{InX}_3\text{L}_n$  (X=Cl, Br, I; L—молекулярный лиганд;  $n=1-3$ ), в тоже время информация по аддуктам фторидов индия практически отсутствует. Комплексы индия с моно-, би- и тридентатными молекулами, содержащими различные донорные центры, характеризуются разнообразными координационными числами, однако вопросам совместимости лигандов в таких формах, строению и устойчивости этих соединений не было уделено достаточно внимания.

Большая часть работ по координационной химии индия относится к комплексам в твердом состоянии. Вместе с тем, проведение реакций в растворе существенно расширяет возможности получения новых соединений, позволяет изучать равновесия между различными формами и дает информацию об устойчивости комплексов. В связи с этим

представляется актуальным рассмотрение проблем сольватации и комплексообразования катиона индия(III) в растворе.

Целью работы явилось исследование смешанных галогенидных комплексов индия(III) как в твердом состоянии, так и в растворе. Одно из центральных мест занимало рассмотрение малоизученных разнолигандных фторокомплексов. Среди лигандов, формирующих внутреннюю сферу комплексообразователя, наряду с ацидо-(галогенидными и псевдогалогенидными) ионами использовались различные молекулярные лиганды содержащие N-, O-, S- донорные центры. Основное внимание было уделено взаимному влиянию лигандов в координационной сфере индия, находящему отражение в изменении координационного числа, состава координационной сферы и способа координации амбидентатных лигандов.

Научная новизна и практическая ценность. В настоящей работе методами ИКР и ЯМР впервые показано образование целого ряда гетеролигандных комплексов индия. Близость индия к пограничной линии, разделяющей два класса кислот Льюиса, позволяет ему формировать соединения как с жесткими, так и с мягкими основаниями и совмещать их в координационной сфере комплексообразователя. Смешанные формы в органических растворителях стабилизируются на основе четырехкоординационного полиэдра, в то время как в водном растворе образуются гетеролигандные комплексы являются производными гексаакватоксина  $In^{3+}$ . Построен ряд донорной способности ацидолигандов при координации к индию в водном растворе. Исследовано комплексообразование индия с рядом ацидо- и молекулярных амбидентатных лигандов. Среди причин, влияющих на способ координации, наряду с предпочтительностью образования связи индия с тем или иным донорным центром, рассматривается роль других лигандов, составляющих координационную сферу.

Апробация работы. Результаты работы доложены на VIII Всесоюзном

симпозиуме по химии неорганических фторидов (Полевакой, 1987), на V Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1988), на IV Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Иваново, 1989), на XVII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Минск, 1990), на IX Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов (Череповец, 1990), на VI Всесоюзном совещании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1990), на конкурсе молодых ученых ИОНХ (1990).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в центральных научных журналах и тезисы 6 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы (157 наименований), включает 142 страницы машинописного текста, 17 таблиц и 24 рисунка.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации и сформулированы цели работы.

В Главе I (анализ литературных данных по галогенидным комплексам индия(III)) рассматриваются результаты исследований тригалогенидов индия как в твердом состоянии, так и в растворе, приводятся данные по комплексообразованию  $In^{3+}$  в водном и органических растворах с галогенидными и псевдогалогенидными ионами, проведен анализ работ по координационным соединениям индия с молекулярными N-, O-, S-донорными лигандами, особое внимание уделено фторокомплексам  $In^{3+}$ .

Глава II посвящена получению исходных соединений и методам исследования. В разделе синтеза в частности приводится оригинальная методика синтеза трихлорида индия хлорированием окиси индия на специально собранной установке. Основными методами исследования

являлись ядерный квадрупольный и ядерный магнитный резонансы. Спектры ЯНР на ядрах  $^{115}\text{In}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  и  $^{127}\text{I}$  сняты на импульсном спектрометре ИСШ-1 производства СКБ ИРЭ АН СССР. Спектры ЯНР на ядрах  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{115}\text{In}$  записаны на спектрометрах Bruker WP-80 и Varian XL-100.

В главе III изучались галогениды индия(III). Раздел III.1 посвящен исследованию солей  $\text{InX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в твердом состоянии. Данные ЯНР для  $\text{InI}_3$  согласуются с димерной структурой этого соединения. В спектрах  $^{127}\text{I}$  фиксируются сигналы концевых и мостиковых атомов иода.

Нами было проведено ЯНР исследование трихлорида индия, спектры ЯНР  $^{25,37}\text{Cl}$  получены впервые. Для обоих изотопов хлора при различных температурах фиксируется одна резонансная линия (табл.1).

Таблица 1. Данные спектров ЯНР  $\text{InCl}_3$ .

Температура К	$^{35}\text{Cl}$ ν, МГц	$^{37}\text{Cl}$ ν, МГц	Ширина, КГц
77	12,901	10,169	58
298	12,712	10,071	—

Полученные результаты могут быть интерпретированы на основе шестикординационного окружения индия, при котором все ионы хлора являются химически эквивалентными.

Интересная информация была получена для трибромида. Два сигнала, зафиксированные нами для  $\text{InBr}_3$  (табл.2) с разностью частот не более 0,7 МГц вряд ли относятся к концевым и мостиковым атомам брома. Более реальным объяснением является сосуществование двух фаз с одинаковой стехиометрией, но различными типами окружения индия. Учитывая сходство ИК и КР спектральных характеристик  $\text{InBr}_3$  с  $\text{InCl}_3$  и их значительное отличие от триодида, зафиксированную нами

Таблица 2. Резонансные частоты  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  в  $\text{InBr}_3$

Температура К	$^{79}\text{Br}$	$\nu$ , МГц	$^{81}\text{Br}$	Ширина кГц
77	104,08			86
"	104,47			62
298	102,88		85,94	86
"	103,17		86,17	62

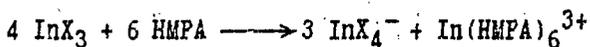
химическую эквивалентность брома можно объяснить реализацией индием, как и в случае  $\text{InCl}_3$  шестикоординационных полимерных структур.

Представлялось перспективным применить ЯКР для исследования смешанных галогенидных соединений. Нами использованы спектры  $^{79,81}\text{Br}$  для анализа стехиометрической смеси  $\text{InCl}_3 + \text{InBr}_3$ . Предполагается присутствие нескольких смешанных соединений  $\text{InCl}_{3-x}\text{Br}_x$  переменного состава, имеющих близкие резонансные частоты. Координационное число индия в полученных смешанных галогенидах вероятно не отличается от исходных  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InBr}_3$ , что подтверждается незначительным изменением частоты  $^{79}\text{Br}$  при переходе от  $\text{InBr}_3$  к  $\text{InCl}_{3-x}\text{Br}_x$ .

В разделе III.2 приводятся данные о состоянии галогенидов индия(III) в растворе. Исследование комплексных форм  $\text{In}^{3+}$  в водном и органических растворах проводили методом ЯМР  $^{115}\text{In}$ . Эксперименты с водными растворами солей индия показали, что в случае некоординирующего перхлорат-аниона в диапазоне концентраций  $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$  0,3-1,4 моля/1000г. раствора в спектрах  $^{115}\text{In}$  фиксируется только один сигнал, обусловленный образованием  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Формирование низкосимметричных ассоциатов  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{X}_n^{3-n}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в растворах тригалогенидов  $\text{In}^{3+}$  препятствовало регистрации резонан-

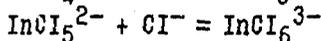
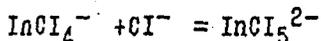
сных линий  $^{115}\text{In}$ .

По спектрам растворов трибромидов и триодида индия в гексамтилфосфортриамиде (НМРА) с концентрацией  $\text{In}^{3+}$  0,16 моля/1000 г. раствора зафиксировано образование анионов  $\text{InX}_4^-$  с хим. сдвигами -278 и -1019 м.д. для  $\text{X}=\text{Br}$  и  $\text{I}$  соответственно. Существование этих форм свидетельствует о происходящей в растворе реакции симметризации с образованием в основном анионного и катионного комплексов:



Для смеси трибромидов и триодида в НМРА удалось выявить в спектре  $^{115}\text{In}$  пять резонансных линий, хим. сдвиги которых -278, -425, -625, -804, -1019 м.д., обусловлены комплексами  $\text{InBr}_4^-$ ,  $\text{InBr}_3\text{I}^-$ ,  $\text{InBr}_2\text{I}_2^-$ ,  $\text{InBrI}_3^-$ ,  $\text{InI}_4^-$ . Подобный подход открывает простой путь к синтезу смешанных галогенидных форм  $\text{In}^{3+}$ .

В разделе III.3 рассматривается конфигурационная лабильность соединений индия в растворе. Четырехкоординационные галогенидные комплексы  $\text{InX}_4^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) могут быть получены при введении в ацетонитрильные растворы  $\text{InX}_3$  солей  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ ). Начиная с мольных отношений  $\text{X}:\text{InX}_3 = 1$  в спектрах  $^{115}\text{In}$  появляются сигналы анионов  $\text{InX}_4^-$ . Дальнейшее увеличение концентрации галогенидных ионов оказывало различное влияние на характер спектров  $^{115}\text{In}$  хлоридного, бромидного и иодидного растворов. Для хлорида это согласуется с происходящим в растворе соли индия дальнейшим комплекссообразованием  $\text{In}-\text{Cl}$ :



В системе  $\text{InBr}_3-\text{Br}^--\text{CH}_3\text{CN}$  выявлена тенденция к снижению координационного числа (КЧ)  $\text{In}^{3+}$ . Добавление  $\text{I}^-$  в раствор  $\text{InI}_3$  не вызывало изменений хим. сдвига, ширины резонансной линии  $\text{InI}_4^-$ . Это соответствует многочисленным литературным данным, согласно которым

в комплексах индия с иодидом максимальное координационное число индия равно 4.

Возможность образования в ацетонитриле смешанных комплексов по реакциям  $\text{InX}_3 + m\text{Y}^- = \text{InX}_{4-m}\text{Y}_m^-$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) зафиксирована для систем  $\text{InCl}_3\text{-I}^-$ ,  $\text{InBr}_3\text{-I}^-$ ,  $\text{InI}_3\text{-Cl}^-$  и  $\text{InI}_3\text{-Br}^-$  (рис. 1).

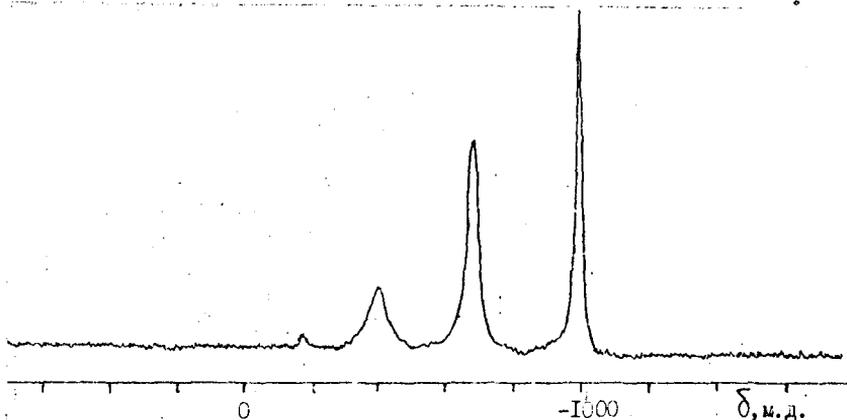
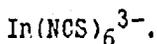


Рисунок 1. Спектр  $^{115}\text{In}$  системы  $\text{InI}_3\text{-(C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl (Cl:In=1)-CH}_3\text{CN}$

Интересные данные были получены при изучении влияния псевдогалогенидов на образование анионных комплексов индия. Введение тиоцианатных солей ( $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ ) в ацетонитрильные растворы  $\text{InX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) вызвало в спектре  $^{115}\text{In}$  появление сигнала аниона  $\text{InX}_4^-$  и линии с хим.сдвигом  $-506$  м.д. и шириной  $580\text{-}920$  Гц. Увеличение концентрации тиоцианата приводило к перераспределению интенсивностей двух резонансных линий и при  $\text{NCS:In}=6$  сигнал  $\text{InX}_4^-$  не регистрируется. Спектр ацетонитрильного раствора приготовленной нами соли  $(\text{R}_4\text{N})_3(\text{In}(\text{NCS})_6)$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$ ) содержит один сигнал ( $-507$  м.д.,  $660$  Гц). поэтому можно считать, что в системах  $\text{InX}_3\text{-NCS}^-$  в интервале мольных отношений  $1 \ll \text{KNCS:In} \ll 6$  наблюдается конфигурационное равновесие между четырехкоординационными комплексами  $\text{InX}_4^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и шестикординационным анионом



Амбидентатность аниона  $\text{NCS}^-$  предполагает для него две возможные связи с индием — через атом азота или серы. Для выявления способа координации азотсодержащих лигандов удобно использовать метод ЯМР  $^{14}\text{N}$ . При координации через N-донорный центр имеется тенденция к увеличению экранирования ядер азота (величина координационного сдвига составляет 15–40 м.д.). Образование связи через серу приводит к дезэкранированию ядер  $^{14}\text{N}$ . Сравнение спектров  $^{14}\text{N}$  ацетонитрильных растворов  $\text{KNCS}$  и  $(\text{CH}_3)_4\text{N}_3(\text{In}(\text{NCS})_6)$  показало, что сигнал  $\text{NCS}^-$  смещен на 28 м.д. в сильное поле, что говорит о связывании лиганда через атом азота.

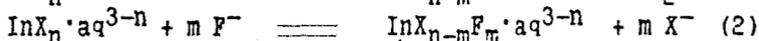
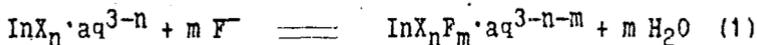
Нитрит-ион также как и тиоцианат-ион способен конкурировать с галогенидами при формировании анионных комплексов индия. Спектры систем  $\text{InX}_3\text{-NO}_2^-$  сходны с тиоцианатными и позволяют наблюдать конфигурационное равновесие:  $\text{InX}_4^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ .

Глава IV посвящена фторогалогенидным комплексам индия(III). В разделе IV.2 рассматриваются фторокомплексы, образуемые индием в водном растворе. Для исследования процесса комплексобразования во фторидных растворах наиболее удобным является метод ЯМР  $^{19}\text{F}$ . В спектре водного раствора  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  регистрируется один сигнал с хим. сдвигом -167 м.д., величина которого характерна для связи металл-фтор и определяется ионами фтора, входящими в состав гексааквакатиона индия  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Введение в раствор дополнительных количеств  $\text{F}^-$  в виде  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$  приводит к тому, что при  $\text{F}:\text{In} \gg 4$  в спектре наряду с резонансной линией (-167 м.д.) начинает фиксироваться сигнал, принадлежащий аквавторичному фтор-иону. Рассмотрение водных растворов ряда солей индия(III) ( $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ) с добавками фтор-иона показало, что в присутствии  $\text{F}^-$  ацидוליганды  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  не образуют координационной связи с индием. Гидроксо-группа также не способна

совмещаться со фторидом во внутренней сфере индия. Увеличение pH растворов приводило к перераспределению интенсивностей между сигналами  $^{19}\text{F}$  координированного и свободного фторида,  $\text{OH}^-$  вытесняет  $\text{F}^-$  из комплексов и при  $\text{pH} \approx 8$  аквафторокомплексы индия в растворе не фиксируются и выделяется плохо растворимая  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Данные о фторсодержащих формах в водных растворах солей  $\text{InX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) приводятся в разделе V.2. Как показали спектры  $^{19}\text{F}$  раствора трихлорида индия, уже при первых порциях введенного  $\text{F}^-$  наблюдаются три широких сигнала, смещенные в слабое поле относительно резонансной линии аквафторокомплексов. При изменении концентрации фторида зарегистрировано в общей сложности семь сигналов, что несомненно связано с присутствием в растворе сильного циклолиганда – хлор-иона и формированием смешанных фторохлоридных комплексов индия.

Аналогичная картина наблюдалась и в растворах  $\text{InBr}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ .  $\text{InI}_3\text{-F-H}_2\text{O}$ . появление новых групп сигналов здесь также можно связать с образованием соответственно аквафторобромидных и аквафтороiodидных форм. В общем случае формирование аквафторогалогенидных комплексов, происходит видимо как путем вытеснения молекулярного лиганда фтором из координационной сферы (уравнение 1), так и путем замещения галогенида более сильным лигандом – фтор-ионом (2):



При небольших отношениях  $\text{F}:\text{In}$  вероятно протекает процесс (1), при сопоставимых концентрациях фторида и галогенида фтор-ион конкурирует с  $\text{X}^-$  по реакции (2).

В разделе IV.3. рассмотрено комплексобразование индия в водных растворах с конкурирующими галогенидными лигандами. Фтор-ион и конкурирующие ионы  $\text{X}^-$  ( $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) вводили в растворы солей индия с "некоординирующими" анионами ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), что позволяло создавать

условия для образования комплексов с минимальным количеством галогенидных лигандов в координационной сфере  $\text{In}^{3+}$ . Варьирование концентраций конкурирующих ацидолигандов позволяет фиксировать в спектрах  $^{19}\text{F}$  резонансные линии фторогалогенидных форм различного состава. (рис.2).

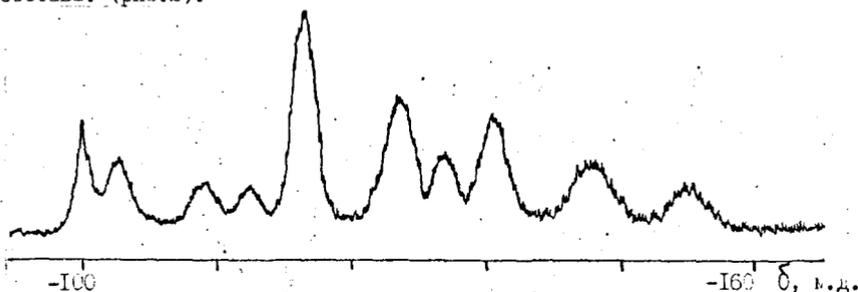
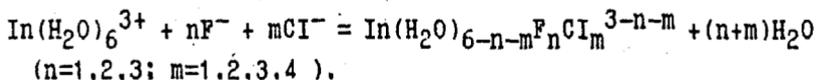


Рисунок 2. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  раствора  $\text{In-F-Cl}$  ( $\text{F}:\text{In}=1, \text{Cl}:\text{In}=6$ ).

Так в системах  $\text{In}(\text{NO}_3)_3\text{-F}^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$  в интервале мольных отношений  $1 < \text{F}:\text{In} < 4$  и  $1 < \text{Cl}:\text{In} < 7$  удалось в общей сложности зарегистрировать девять сигналов комплексов  $\text{InF}_n\text{Cl}_m\text{aq}^{3-n-m}$ , что свидетельствует о реализации КЧ 6 для индия при образовании смешанных фторохлоридных соединений по реакциям:



На рисунке 3 представлена зависимость хим.сдвига  $^{19}\text{F}(\delta)$  от числа ионов  $\text{Cl}^-(m)$  в координационной сфере индия. Вхождение в  $\text{InFCI}_m\text{aq}^{2-m}$  каждого последующего хлор-иона вызывало увеличение хим.сдвига на 17 м.д.. Полученная зависимость позволяет говорить об аддитивности влияния лигандов в смешанных фторохлоридных комплексах индия. Аналогичная корреляция наблюдается и для комплексов  $\text{InF}_2\text{Cl}_m\text{aq}^{1-m}$  (рис.3).

На рисунке.4 показано распределение аквафторохлоридных комплексов в растворе, полученное с учетом интенсивностей сигналов  $^{19}\text{F}$  и данных хим.анализа. Качественный анализ этих зависимостей

позволяет сделать вывод о близости констант устойчивости образуемых

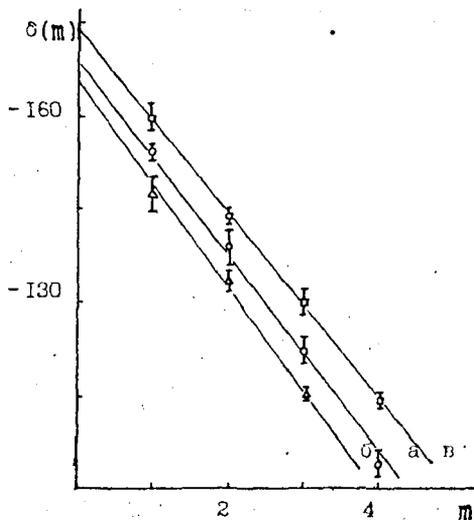


Рис. 3. Зависимость хим.сдвига комплексов  $\text{InF}_n\text{X}_m(\text{H}_2\text{O})_{3-n-m}$  от  $m$ :  $n=1$ (а,в), 2(б),  $\text{X}=\text{Cl}^-$ (а,б),  $\text{Br}^-$ (в) (по спектрам  $^{19}\text{F}$ ).

комплексов, поэтому в растворе одновременно сосуществует ряд форм в сопоставимых количествах.

Сходство спектров хлоридных и бромидных растворов позволяет рассматривать комплексы, образуемые в системах с бромидом как шестикординатные. Сигналы  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}\text{F}_n\text{Br}_m$  смещены в сильное поле относительно хлоридных форм аналогичного состава. Увеличение экранирования ядер фтора при замене  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  можно связать с ослаблением связи  $\text{In}-\text{X}$  при переходе от хлорида к бромиду. Для фторобромидных комплексов также характерна аддитивность влияния лигандов на хим.сдвиги  $^{19}\text{F}$  (рис.3).

Иодид также способен совмещаться в координационной сфере индия со фтор-ионом, в отличие от  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  при любых концентрациях  $\text{I}^-$  наблюдалось не более трех сигналов, отнесенных нами к смешанным формам  $\text{InFI}\cdot\text{aq}^+$ ,  $\text{InFI}_2\cdot\text{aq}$ ,  $\text{InFI}_3\cdot\text{aq}^-$ . Даже при избытке иодида

( $I:In=10-15$ ) в спектре не фиксировался сигнал от  $InFI_4 \cdot aq^{2-}$ , тогда как для других галогенидных лигандов это происходило при

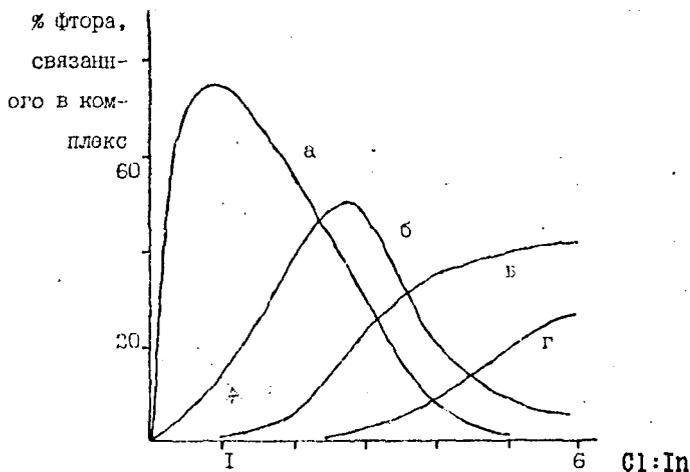
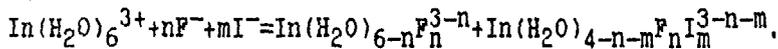


Рисунок 4. Распределение аквафторохлоридных комплексов:

$InFCI(H_2O)_4^+$  (а),  $InFCI_2(H_2O)_3$  (б),  $InFCI_3(H_2O)_2^-$  (в),  $InFCI_4(H_2O)^{2-}$  (г) в растворах  $In-F-Cl$ .

отношениях  $X:In=3-4$ . Наиболее вероятным объяснением этих фактов представляется понижение КЧ иодиды. Это не противоречит литературным данным, согласно которым иодид является единственным галогенидным лигандом, с которым в водном растворе иодид может образовывать четырехкоординационные комплексы. При определенных условиях в растворе с конкурирующими ионами ( $F^-$  и  $I^-$ ) наблюдается конфигурационное равновесие между шестикоординационными аквафторокомплексами и четырехкоординационными аквафтороидидными формами:



причем увеличение концентрации иодида смещает равновесие в сторону образования комплексов с КЧ 4.

Глава V посвящена совместимости псевдогалогенидных лигандов со

фтор-ионом в координационной сфере индия(III). Образование фторотиоцианатных комплексов  $\text{In}^{3+}$  (V.1.) зафиксировано по спектрам  $^{19}\text{F}$  водных растворов  $\text{In}^{3+}-\text{NCS}^{-}-\text{F}^{-}$  в интервале молярных отношений  $1 \leq \text{F} : \text{In} \leq 5$  и  $3 \leq \text{NCS} : \text{In} \leq 12$ . Всего зарегистрировано девять сигналов, по аналогии с хлоридными системами эти резонансные линии мы отнесли к шестикоординационным формам  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}\text{F}_n(\text{NCS})_m^{3-n-m}$  (табл.3). Полученные спектральные данные указывают на меньшее влияние  $\text{NCS}^{-}$  на связь  $\text{In}-\text{F}$  по сравнению с галогенидными ионами.

Особенности образования фтороцианатных форм индия приведены в разделе V.2.. При изучении возможности совмещения  $\text{NCO}^{-}$  и  $\text{F}^{-}$  в координационной сфере  $\text{In}^{3+}$  в растворе нитрата индия, содержащие  $\text{F}^{-}$ , вводили  $(\text{CH}_3)_4\text{NNCO}$  так как было установлено, что  $\text{Na}-\text{K}$ - и  $\text{NH}_4\text{NCO}$  легко гидролизуются в кислых водных растворах. Характерной особенностью фтороцианатных систем являлось появление в растворе уже при  $\text{NCO} : \text{In} = 2$  свободного фтор-иона, помимо этого происходило увеличение pH растворов (при отношении  $\text{NCO} : \text{In} = 2.5$   $\text{pH} = 7$ ) и выделение твердой Таблица 3. Состав и хим.сдвиги фторопсевдогалогенидных комплексов индия(III).

Состав	Хим.сдвиг, м.д.	Состав	Хим.сдвиг, м.д.
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}(\text{NCS})^+$	-150-151	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}(\text{NCO})^+$	-159
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}(\text{NCS})_2$	-143	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}(\text{NCO})_2$	-152
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{NCS})_3^{-}$	-136-137	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{NCO})_3^{-}$	-145
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}(\text{NCS})_4^{2-}$	-128-130	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}(\text{NCO})_4^{2-}$	-138
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_2(\text{NCS})$	-145-146	$\text{InF}(\text{NCO})_5^{3-}$	-131
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2(\text{NCS})_2^{-}$	-141	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2(\text{NCO})_2^{-}$	-147
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{NCS})_3^{2-}$	-135	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2(\text{NCO})_3^{2-}$	-140
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3(\text{NCS})_2^{2-}$	-140	$\text{InF}_2(\text{NCO})_4^{3-}$	-133
$\text{InF}_3(\text{NCS})_3^{3-}$	-131-134		

фазы. Эксперименты показали, что накопление  $F \cdot aq^-$  связано с разложением фторсодержащих комплексов при увеличении щелочности раствора из-за гидролизуемости цианатной соли. Спектральные характеристики цианатных и тиоцианатных растворов подобны. Близкие диапазоны хим.сдвигов, одинаковое общее количество резонансных линий позволяет считать фтороцианатные комплексы также как и фторотиоцианатные шестикоординационными. В таблице 3 приведено отнесение резонансных линий к определенным формам.

Связевая изомерия псевдогалогенидных лигандов во фторокомплексах индия рассматривается в разделе V.3.. Спектры  $^{14}N$  водных растворов  $NCX^-$  ( $X=O, S$ ) с добавками солей  $In^{3+}$  указывают на координацию амбидентатных лигандов атомом азота. Можно полагать, что во фторидных растворах образующиеся формы являются фтороизоцианатными и фтороизоцианатными комплексами индия. Вместе с тем, при определенных условиях ( $F:In < 2$  и  $NCX:In < 2$ ) в спектрах  $^{19}F$  фиксировались сигналы, которые мы отнесли к гетеролигандным фторокомплексам со связью  $In-XCN$  (-166 м.д. в растворах с  $NCO^-$  и -164 м.д. для  $NCS^-$ ). Для индия  $F^-$  и  $H_2O$  должны способствовать возникновению связи  $In-N$ , однако на начальной стадии формирования соединения со смешанной координационной сферой можно допустить образование фторотиоцианатной и фтороцианатной форм  $In(H_2O)_4F(XCN)^+$  ( $X=O, S$ ). Таким образом в определенных условиях возможна инверсия связи  $In-N \leftrightarrow In-X$  и в растворе одновременно могут сосуществовать оба изомера. В дальнейшем при увеличении числа псевдогалогенидных ионов в комплексе координация  $NCX^-$  осуществляется только через атом азота.

Гетеролигандные фторокомплексы индия с молекулярными лигандами рассмотрены в главе VI. Большой интерес представляла возможность совмещения бидентатных N-донорных лигандов в координационной сфере индия (VI.1). Сопоставление данных по устойчивости в водном растворе

фторидных форм  $\text{In}^{3+}$  и комплексов с N-гетероциклами (бипиридил, фена-  
нтролин) показало возможность образования разнолигандных форм. Дей-  
ствительно в спектрах  $^{19}\text{F}$  водных растворов  $\text{F}:\text{In}=\text{L}:\text{In}=1$  ( $\text{L}=\text{bipy}$ ,  
 $\text{phen}$ ) наряду с резонансной линией  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6\text{-nF}_n^{3-\text{n}}$  фиксируется  
сигнал с хим.сдвигом  $-174,0$  и  $-173,6$  м.д. для бипиридила и  
фенантролина соответственно, что несомненно обусловлено  
взаимодействием аквафторкомплексов индия с молекулами  $\text{L}$ . в  
результате чего формируется  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{FL}^{2+}$ . Образование пятичленного  
хелатного цикла повышает устойчивость этой катионной формы, даже в  
присутствии свободного фторида равновесие смещено в сторону  
образования гетеролигандного комплекса. Учитывая известную для  
фторокомплексов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  с азотсодержащими лигандами тенденцию  
увеличения экранирования ядер фтора, имеющих в транс-позиции атомы  
азота хелатного кольца, наблюдаемые для фторокомплексов индия  
хим.сдвиги  $^{19}\text{F}$  в формах  $\text{InFL}\cdot\text{aq}^{2+}$  ( $\text{L}=\text{bipy}$ ,  $\text{phen}$ ) можно связать с  
осуществлением транс-ориентации  $\text{F}-\text{In}-\text{N}$ .

Взаимодействие фторокомплексов индия с O-донорными молекулами  
(VI.2.) было исследовано на примере ряда кислородсодержащих  
растворителей. Лишь в случае тетрагидрофурана (THF) и гексаметилфос-  
фортриамиды (HMFA) по спектрам  $^{19}\text{F}$  смешанных водноорганических рас-  
творов солей  $\text{In}^{3+}$  отмечено образование гетеролигандных форм  
 $\text{InF}_n\text{L}_m\cdot\text{aq}^{3-\text{n}}$  ( $\text{L}=\text{THF}$ ,  $\text{HMFA}$ ). Комплексообразование с HMFA имеет ряд  
особенностей. В определенных условиях (концентрация лигандов, pH,  
время реакции) возможно наблюдать конфигурационное равновесие меж-  
ду формами индия с разными КЧ.

Раздел VI.3. посвящен амбидентатности амидов во фторокомплексах  
индия. Добавление тиомочевины ( $\text{L}:\text{In}>1$ ) в растворы нитрата индия со  
фтором вызывало появление в спектрах  $^{19}\text{F}$  наряду с резонансной лини-  
ей аквафторкомплексов группы сигналов схим.сдвигами  $-107-155$  м.д.,  
обусловленных образованием шестикординатных фтороамидных



показана возможность образования фторокомплексов со связью  $In-N$ .

Таблица 5. Хим.сдвиги  $^{19}F$  гетеролигандных фторокомплексов индия.

Лиганд	Диапазон хим.сдвигов, м.д.
$Cl^-$	-110-157
$Br^-$	-134-162
$I^-$	-110-157
$NCS^-$	-131-151
$NCO^-$	-131-159
$NMPA$	-157-163
Тиомочевина	-107-143

Тетраметилтиомочевина и тиоацетамид взаимодействуют со фторокомплексами индия подобно тиомочевине, в спектрах фиксируются сигналы смешанных форм  $InF_nL_m \cdot aq^{3-n}$ , сходных по значениям хим.сдвигов с тиомочевинными комплексами аналогичного состава. Это позволяет считать образующиеся комплексы шестикординатными со связью  $In-S$ . Также как и в случае тиомочевины для этих лигандов реализуется координация через атом азота при небольших отношениях  $L:In$ .

В отличие от своих тиоаналогов амиды оказались более слабыми лигандами в реакциях со фторокомплексами индия. Так в растворах с мочевиной сигналы смешанных форм начинали фиксироваться при отношениях  $L:In \geq 8$ , в интервале мольных отношений  $8 < L:In < 15$  наблюдалось не более трех резонансных линий с хим.сдвигами -155, -151 и -147 м.д., отнесенных нами к монофторидным комплексам с одной, двумя и тремя молекулами мочевины в координационной сфере индия соответственно. Подобное различие связано с координацией  $O-N$ -лигандов (карбамид, ацетамид, гидразиды) только через  $N$ -донорный центр.

## ВЫВОДЫ

1. Методами ЯКР и ЯМР изучены состав координационной сферы и взаимное влияние лигандов в галогенидных комплексах индия(III) в твердом состоянии и растворе. Установлено, что координационное число  $\text{In}^{3+}$  в комплексах с галогенидами уменьшается от хлорида к иодиду и в случае форм с  $\text{I}^-$  КЧ не превышало 4. При взаимодействии с жесткими N- и O-донорными центрами индий предпочитает шестикоординационное окружение и с псевдогалогенидными лигандами образует комплексы  $\text{InX}_6^{3-}$ . Близость индия к пограничной линии, разделяющей два класса кислот Льюиса, позволяет ему формировать соединения как с жесткими, так и с мягкими основаниями и совмещать их в координационной сфере комплексообразователя. Гетеролигандные формы в органических растворителях стабилизируются на основе четырехкоординационного полиэдра, в то время как в водном растворе образуемые смешанные комплексы являются производными гексааквакатиона  $\text{In}^{3+}$ . Построен ряд донорной способности ацидолигандов при координации к индию в водном растворе. Исследовано комплексообразование индия с рядом ацидо- и молекулярных амбидентатных лигандов. Среди причин, влияющих на способ координации, наряду с предпочтительностью образования связи индия с тем или иным донорным центром рассматривается роль других лигандов, составляющих координационную сферу.

2. Показано, что в твердом состоянии для трихлорида и трибромиды индия наблюдается химическая эквивалентность галогенидных ионов, что может быть интерпретировано на основе полимерных шестикоординационных структур, в которых, в отличие от димерного  $\text{In}_2\text{I}_6$ , анионы одновременно выполняют функции как концевых, так и мостиковых. В то же время, обнаруженная в случае  $\text{InBr}_3$  неэквивалентность положений ионов брома в кристаллической решетке впервые позволяет прогнозировать существование нескольких модификаций трибромиды индия.

3. Исследования неводных растворов тригалогенидов индия показа-

лю, что единственным растворителем, способным вызвать диспропорционирование солей  $InX_3$  на катионную  $InI_6^{3+}$  (I- растворитель) и анионную  $InX_4^-$  формы является сильший O-донор - гексаметилфосфортриамид. В смеси растворов  $InBr_3$  и  $InI_3$  в HMFA образуются четырехкоординационные комплексы  $InBr_{4-n}I_n^-$ . В растворителях со средней донорной силой (ацетонитрил) смешанные формы  $InX_{4-n}Y_n^-$  ( $X \neq Y = Cl, Br, I$ ) могут обрзовываться лишь при введении в раствор конкурирующего иона  $Y^-$ . Изучение систем  $InX_3 + nX^-$  ( $X = Cl, Br, I$ ) выявило четкую тенденцию понижения координационного числа индия в галогенидных комплексах по ряду  $Cl > Br > I$ . В случае иодида максимальное КЧ равно 4. Взаимодействие индия с псевдогалогенидными лигандами приводит к формам  $InX_6^{3-}$  ( $X = NCS^-, NO_2^-$ ). При одновременном нахождении в растворе найден диапазон концентраций конкурирующих лигандов, в котором наблюдается сосуществование четырехкоординационных галогенидных и шестикординационных псевдогалогенидных форм. Подобное конфигурационное равновесие в химии трехвалентного индия было ранее зафиксировано лишь между гексааквационом и  $InI_4^-$ .

4. Идентифицированы неизвестные ранее разнолигандные фторокомплексы индия  $In(H_2O)_{6-n-m}F_nX_m^{3-n-m}$  ( $X = Cl, Br, NCS, NCO$ ), образуемые в водном растворе. Совмещение фторида с иодидом приводит к понижению координационного числа индия до четырех. Для фторокомплексов также характерна конфигурационная лабильность, реализуемая в равновесии  $In(H_2O)_{4-n-m}F_nI_m^{3-n-m} \rightleftharpoons In(H_2O)_{6-n}F_n^{3-n}$ . Ацидוליганды можно расположить по убыванию донорной силы при координации к индию в водном растворе в следующий ряд:  $F > Cl > Br > I > NCS > NCO$ .

5. Определены способы координации псевдогалогенидных лигандов  $NCS^-$  и  $NCO^-$  во фторокомплексах индия(III). Обнаружено, что связь с конкурирующими анионами может осуществляться как через N-, так и через X-(O или S) донорные центры. Наличие в координационной сфере ионов фтора и молекул воды способствует координации через атом

азота, однако в определенных условиях возможна инверсия связи  $\text{In-N} \leftrightarrow \text{In-X}$  и в растворе одновременно сосуществуют оба изомера.

6. Установлено, что фтор-ион способен совмещаться не только с ацидо- но и с различными молекулярными лигандами в координационной сфере индия(III). Конкуренция между формированием прочных пятичленных хелатных циклов N-донорными молекулами бипиридила и фенантролина с индием и его комплексобразование с жестким ацидолигандом - фтор-ионом приводит к одной гетеролигандной форме  $\text{InFL} \cdot \text{aq}^{2+}$  (L-молекулярный лиганд). Взаимное влияние лигандов в комплексе реализуется в транс-расположении атомов гетероцикла по отношению ко фтору. Среди O-донорных лигандов лишь гексаметилфосфотриамид является в соответствии с высоким значением донорного числа, достаточно конкурентноспособным, по сравнению с фтор-ионом и может вытеснить его из фторокомплексов. Размер молекулы НИРА и возникающие в связи с этим стерические затруднения при координации являются причиной образования наряду с гексакоординационными неустойчивых соединений с КЧ меньше 6, содержащих во внутренней сфере ионы фтора и молекулярный лиганд.

7. Во фторокомплексах индия(III) с амидами зафиксирована связевая изомерия. Для S-замещенных амидов (тиомочевина, тиоацетамид, тетраметилтиомочевина) координация молекулярного лиганда осуществляется через атом серы. Аномально сильное для молекулярных лигандов влияние на хим.сдвиги фторокомплексов подтверждается резонансной структурой, в которой тиоамиды можно рассматривать как ацидолиганды. При определенных концентрациях конкурирующих лигандов наряду с S-координацией амидов в небольших количествах образуются комплексы со связью  $\text{In-N}$ . В отличие от тиоаналогов O-,N-лиганды (мочевина, ацетамид, гидразиды) являются более слабыми лигандами в реакциях со фторокомплексами  $\text{In}^{3+}$  и при формировании смешанной координационной сферы индия реализуют связь только через N-донорный центр.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А./Смешанные галогенид-ные и псевдогалогенидные комплексы индия(III) в водном растворе по данным ЯМР.//Коорд.химия.-Т.-15.-№.II.-С.1493-1500.
2. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А./Совместимость псевдогалогенидных лигандов с фтор-ионом в координационной сфере индия(III).//Ж.Неорган химии.-1990-Т.35.-№.-7.-С.1789-1792.
3. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А./Связевая измерия амидных лигандов во фторокомплексах индия.//Ж.Неорган химии.-1990-Т.35.-№.8.-С.2057-2061.
4. Петросянец С.П., Малярик М.А./Фторогалогенидные комплексы в водном растворе//VIII Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов-Иркутск-1987-С.308.
5. Петросянец С.П., Малярик М.А./Взаимодействие фторокомплексов индия с N-донорными лигандами по данным ЯМР<sup>19</sup>F.//V Всесоюзное совещание "Спектроскопия координационных соединений". Тезисы докладов-Краснодар-1988-С.38.
6. Петросянец С.П., Малярик М.А./Фторокомплексы индия с псевдогалогенидными лигандами в водном растворе.//IV Всесоюзное совещание "Проблемы сольватации и комплексобразования индия в растворе". Тезисы докладов-Иваново-1989-С.53.
7. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А./Амбидентатность амидов во фторокомплексах индия(III).//XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов-Минск-1990-С.441.
8. Петросянец С.П., Малярик М.А./Разнолигандные фторокомплексы индия в водном растворе.//IX Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов-Череповец-1991-С.289.
9. Петросянец С.П., Малярик М.А./Использование ЯМР <sup>115</sup>In для изуче-

нии конфигурационного равновесия комплексов индия в растворе. // VI  
Всесоюзное совещание "Спектроскопия координационных соединений".  
Тезисы докладов-Краснодары1990.

Поан. в печ. 24.10.90. Формат изд. 60x84 1/16

Объем 1,5 н.л. Заказ 180/у Тираж 100

ЛП "Печатня" Мосгорпечать Н. Краснохолмская д. 5