

01 0 9 9 2

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Ордена Ленина институт общей и неорганической химии

им. Н.С.Курнакова

На правах рукописи

ПЕТРОСЯНЦ

Светлана Петровна

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ

02.00.01 - Неорганическая химия

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

Москва - 1992 г

Работа выполнена в **Ордена Ленина** институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор ПЛАХОТНИК В.Н.  
доктор химических наук,  
профессор МИШУСТИН А.И.  
доктор химических наук,  
профессор ЩЕЛОКОВ Р.Н.

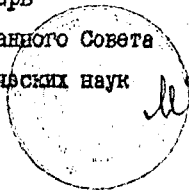
Ведущая организация - **Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева**

Защита состоится **"21" октября** 1992 г. в **10** час.  
на заседании специализированного Совета Д 002.37.01 при институте  
общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН ( 117071,  
г.Москва В-71, Ленинский пр.31 )

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы РАН.

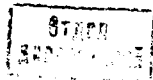
Автореферат разослан **"11" сентября** 1992 г.

Ученый секретарь  
специализированного Совета  
кандидат химических наук



*М.А. Глушкова*

Глушкова М.А.



Актуальность проблемы. Развитие представлений о природе химической связи, строении и реакционной способности координационных соединений стимулируется и обогащается исследованиями по взаимному влиянию лигандов (ВВЛ) в координационных соединениях, которое предполагает насилие и систематизацию результатов, правил и концепций, связанных с межлигандными взаимодействиями сосуществующих в комплексе ионов и молекул, напрямую связанных только с ионом комплексобразователя. Проблема ВВЛ не было уделено должного внимания в координационной теории Вернера, в то время все усилия были сосредоточены на препаративной химии, основной задачей было подтверждение и развитие структурных положений, следующих из "Новых воззрений в области неорганической химии".

Только позднее, в работах Л.А.Чугаева сформировалось направление в координационной химии, в котором координационная теория сочеталась с одним из важнейших следствий теории химического строения - взаимным влиянием атомов в молекуле. Это направление обогатилось открытием И.И.Черняева трансвлияния, затем углублось и расширилось в работах отечественных и зарубежных ученых.

Закономерность трансвлияния обобщила экспериментальные данные по реакционной способности лигандов в квадратных комплексах двухвалентной платины. В основе явления трансвлияния лежал эффект ослабления или упрочения связи центрального атома с лигандом L под воздействием другого лиганда X при их взаимном транс-положении L-X. На этом этапе трансвлияние имело четкую кинетическую направленность. Впоследствии оказалось, что трансвлияние объясняет разнообразные превращения и в октаэдрических комплексах платины, палладия, родия, кобальта и других элементов. Принципиально, закономерность применима к комплексным соединениям, в которых имеется транс-положение

лигандов, разделенных центральным атомом ( квадрат, октаэдр ). Трансвлияние не исключает взаимного влияния лигандов (ВВЛ) и других типов, например цисвлияние, открытое Гринбергом А.А. Транс- и цисвлияние являются взаимосвязанными составными частями общей проблемы ВВЛ в комплексных соединениях. Транс- и цисвлияние - результат взаимодействия составляющих координационное соединение групп и атомов с четко выраженной направленностью. Безусловно более сложный и общий характер имеет другой тип ВВЛ - ненаправленное влияние лигандов, определяющее изменение свойств всего комплекса или отдельных его фрагментов при замене одних лигандов на другие - кислотнo-основные функции, диспропорционирование, амбидентатность лигандов и др. явления.

Спектральные и структурные проявления ВВЛ дают информацию о комплексах в статическом ( равновесном ) состоянии, кинетические методы - о комплексах в динамическом состоянии. Как правило, современные представления обобщают результаты исследований ВВЛ в координационных соединениях d-элементов. Особенности межлигандных взаимодействий и их проявления в координационных соединениях переходных элементов не получили необходимого развития, хотя именно для соединений металлов, ионы которых сферически симметричны вследствие электронной конфигурации  $ns^2p^6$  или  $(n-1)d^{10}$ , взаимное влияние лигандов может проследиваться наиболее полно.

На основании анализа обширного структурного материала было сформулировано положение, констатирующее существенно разный характер ВВЛ в комплексах переходных и непереходных элементов. В квадратных и октаэдрических комплексах переходных металлов ВВЛ проявляется как чистое трансвлияние, т.е. при переходе от  $ML_n$  к  $ML_{n-1}X$  наблюдается изменение связи и именно с транс-лигандом L по ординате L-M-X.

Статическое ВВМ в комплексах непереходных элементов зависит от степени окисления иона-комплексообразователя. В соединениях с центральным атомом в низких степенях окисления ( при наличии неподеленных электронных пар ) ВВМ напоминает трансвлияние в комплексах переходных элементов, имеет место значительное транс-удлинение связи M-L под воздействием возмущающего лиганда X. Для октаэдрических комплексов  $d^{10}$  элементов 1-IV групп выявлены два типа структурных деформаций - сжатие и растяжение октаэдра при замене лиганда  $M_L \rightarrow M_{L-1}X$ . Когда лиганд X более донорный ( электроположительный ) по сравнению с L, то октаэдр сжимается по аксиальной оси L-M-X и расширяется в плоскости с однородными лигандами. Если X более электроотрицательный ( менее донорный ), чем L, то октаэдр удлиняется по оси L-M-X и сжимается в экваториальной плоскости. Допускается, что в результате этого происходит взаимосвязанное диспропорционирование связей. Тенденция к деформации нарастает при переходе по подгруппе сверху вниз, например искажения не зафиксированы у алюминия, но обнаружены у галлия и индия.

Особенности химических связей и строения комплексов непереходных элементов наиболее достоверно интерпретируются в рамках модели гипервалентных связей, когда внешние d-орбитали центрального атома весьма слабо участвуют в образовании МО. В основе этой модели лежит постулат об образовании центральным атомом с ограниченным валентным базисом кроме обычных двухэлектронных двухцентровых связей M-L, трехцентровых четырехэлектронных связей L-M-L. Существует два предельных случая гипервалентности (ГВ), тип ГВ-I это трехцентровые связи L-M-L с участием только np-орбиталей центрального атома, ГВ-II дополнительно упрочены вкладом s-орбитали центрального атома. В гомолигандном комплексе  $M_L6$  осуществляется связь ГВ-II, чем

выше электроотрицательность (ЭО) L, тем устойчивее связи. Замена L на менее электроотрицательный лиганд X ведет к перестройке системы связей от IV-II к IV-I, усиливается участие  $\sigma$ -орбиталей в связях L(транс)-M-X и ослабляется в связях L(цис)-M. Таким образом, изменения структурных параметров в соединениях непереходных элементов являются следствием ВВЛ, которое передается через центральный атом и зависит от его валентного состояния.

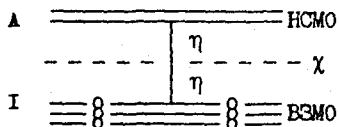
С проблемой статического ВВЛ тесно связан вопрос относительной устойчивости геометрических изомеров, образовавшихся при многократном замещении лигандов. Рассмотрение разнообразных опытных данных по изомерии комплексов переходных элементов с привлечением качественных подходов квантовой химии и количественных оценок, получаемых в различных приближениях, указывает на относительную стабилизацию цис-изомеров в псевдооктаэдрических комплексах  $d^0$  и  $d^6$ -элементов, что является следствием преобладания статического трансвливания в этих соединениях. Особенно заметна зависимость устойчивости цис-форм от свойств лигандов L и X, чем больше разница ЭО этих лигандов (чем дальше они отстоят друг от друга в ряду трансвливания), тем устойчивее цис-изомеры.

Устойчивость цис-, транс-изомеров в комплексах непереходных элементов обсуждалась с учетом особенностей схемы МО этих комплексов в рамках модели IV-связей, электронно-колебательных взаимодействий, с использованием подхода Гиллеспи-Найхольма, учитывающего отталкивание электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) и других качественных стереохимических моделей. В основном для комплексов непереходных элементов, включая соединения с неподеленными парами электронов, предсказывается стабилизация транс-изомеров, что в целом согласуется с экспериментальным материалом. Преимущественное образование транс-изомеров должно

ожидаются для L и X с большой разницей ЭО. Если лиганды L и X имеют сравнимые ЭО, то наблюдается тенденция к относительной стабилизации цис-конфигурации. Особо подчеркивается зависимость изомеризации от положения центрального атома в периодической системе, при движении по периоду слева направо уменьшается относительное содержание транс-форм, при переходе по подгруппе сверху вниз увеличивается относительная устойчивость цис-изомеров. Эти выводы относятся к комплексам с  $\sigma$ -связанными лигандами, в комплексах с кратно-связанными заместителями прослеживаются иные тенденции.

Трехвалентные ионы алюминия, галлия, индия со сферически симметричными электронными оболочками относятся к жестким кислотам в классификации Пирсона. В концепции Пирсона образование молекулярных соединений или комплексных ионов рассматривается с позиций кислотно-основного взаимодействия по Льюису между кислотой - акцептором электронов и основанием - донором электронов. Кислоты и основания разделены на жесткие, мягкие и промежуточные на основании обсуждения обширного экспериментального материала по энергиям связи, константам равновесий, скоростям реакций и другим характеристикам. Были выработаны следующие определения: мягкая кислота - акцепторный атом с малым положительным зарядом, большим размером и поляризуемыми внешними электронами, жесткая кислота - акцепторный атом с высоким положительным зарядом, небольшим размером, не имеющий легко поляризуемых внешних электронов, мягкое основание - донорный атом с низкой ЭО, легко окисляемый, сильнополяризуемый, имеющий низколежащие свободные орбитали, жесткое основание - донорный атом с высокой ЭО, устойчивый к окислению, с небольшой поляризуемостью и высоколежащими незаполненными орбиталями. Основу концепции жестких-мягких кислот-оснований (ЖМКО) составили метод МО и тесно связанная с

ним теория фронтальных орбиталей, используемые для трактовки химической связи, строения, спектральных данных и механизмов реакций. Для акцепторов (кислот Льюиса) фронтальными являются низшие свободные орбитали, для доноров (оснований Льюиса) — высшие занятые орбитали. Когда разница в энергиях этих орбиталей велика, перенос электронов не эффективен, связывание осуществляется главным образом за счет электростатического взаимодействия, что обычно характерно для взаимодействия жесткая кислота — жесткое основание, при котором большая доля приходится на нонную составляющую, такое взаимодействие классифицируется как зарядно-контролируемое. Если фронтальные орбитали близки по энергиям, имеет место фронтально-контролируемое взаимодействие и связь в основном ковалентная. Энергия фронтальных высших занятых МО (ВЗМО) отождествляется с потенциалом ионизации ( $I$ ), а низших свободных МО (НСМО) с сродством к электрону ( $A$ ). Схематично для молекул с заполненными ВЗМО это представляется следующим образом



Из диаграммы следует количественное соотношение для двух параметров: жесткости ( $\eta$ , эв) и абсолютной электроотрицательности ( $\chi$ ), которая равна  $\chi = I - \eta$ . Параметр жесткости  $\eta = (I - A)/2$  составляет половину разности между энергиями ВЗМО и НСМО. Это дает новое осмысление понятия жесткости, энергетический разрыв между ВЗМО и НСМО важное свойство объекта, он характеризует различие между основными возбужденными состояниями, жесткая молекула имеет большой разрыв между ВЗМО и НСМО, мягкая — малый. С использованием известных данных по  $I$  и  $A$  установлены значения  $\eta$  и  $\chi$  для многих атомов, молекул, радикалов.



Принцип ЛМКО гласит: жесткая кислота взаимодействует с жестким основанием, мягкая - с мягким основанием. Эта концепция качественно описывает самые разнообразные химические явления от растворимости и сольватационных эффектов до направления реакций и качественной оценки теплового эффекта химических взаимодействий и оказалась весьма полезной для выявления корреляций и соотношений в бесконечном потоке химической информации. Основные положения концепции ЛМКО успешно работают и при оценке различных проявлений ВВЛ, особенно ненаправленного влияния, например при исследовании совместности лигандов, координации амбидентатных лигандов, диспропорционирования комплексов и т.п.

В классификации ЛМКО молекула воды - жесткая в любой функциональности, и как кислота и как основание, поэтому в водных растворах при взаимодействии жестких кислот с жесткими основаниями молекулы воды сильно связаны и с комплексообразователем и с лигандом, следует ожидать образования умеренно устойчивых комплексов. Известные данные по комплексообразованию жестких кислот алюминия, галлия с жестким основанием, фтор-кислот, подтверждают этот прогноз. Работы по фторидам переходных элементов, особенно по химии водных растворов, вопросам ступенчатого комплексообразования имеют давние традиции в ИОНХ АН СССР (Тананаев И.В., Буслаев Д.А.). В 1939г Тананаев установил, что в водных растворах существует ряд комплексных форм фторидов алюминия. Были определены ступенчатые и полные константы нестойкости фторидов многих элементов, новый импульс это направление получило в ИОНХ'е в конце 60-х годов, когда для исследования растворов фторокомплексов стали использовать спектроскопию ЯМР <sup>19</sup>F. Огромное преимущество этого метода заключается в возможности качественно и количественно определять в растворе одновременно сосуществующие формы, что ранее было

недоступно ни одному из методов, спектроскопия ЯМР способствовала тому, что исследования сосредоточились на более углубленном выяснении химических аспектов реакций комплексообразования в растворах. Полученные спектральные характеристики были использованы для оценки относительной прочности связей M-F, стерической направленности характера межлигандных взаимодействий и ВВЛ во фторокомплексах переходных и непереходных элементов IV-VI групп.

Несмотря на то, что большинство реакций проводится в растворах, жидкое состояние изучено значительно слабее по сравнению с газообразным и твердым, которые можно считать предельными моделями жидкой фазы. Интерес к химии растворов алюминия и галлия обусловлен в первую очередь тем, что технологические условия извлечения и разделения этих двух близких по химическим свойствам элементов требуют изучения различий в координационной химии этих металлов. Улучшение параметров экстракционных процессов получения галлия и индия также невозможно без накопления и систематизации данных об их комплексообразовании с различными лигандами. Решение и других прикладных задач затрудняется без привлечения фундаментальных представлений, накопленных координационной химией. Известно, что в современном способе получения алюминия электролизом глинозема в расплаве фторидов в качестве основных компонентов используются трифторид алюминия и криолит, которые в настоящее время получают синтетическим путем из водных растворов. Поэтому такие проблемы химии растворов как комплексообразование в присутствии конкурирующих лигандов, равновесия в растворах, стехиометрия и конфигурация форм в растворе до сих пор являются задачами, привлекающими внимание как химиков, так и технологов.

В связи с каталитической активностью галогенидов элементов

III-ей группы в различных реакциях органического синтеза интерес химиков сосредоточен на изучении координационных соединений тригалогенидов с различными органическими лигандовскими основаниями с целью установления состава, координационного числа ( КЧ ) и стереохимии комплексов, что может способствовать идентификации интермедиатов в каталитической смеси.

Медицина и Биология также заинтересованы в данных о комплексообразовании алюминия, галлия, индия. В медицинской практике диагностические и лечебные препараты соединений галлия (или индия) вводятся в организм в виде водных растворов комплексных соединений. В последнее время выявлен ряд патологий, при которых происходит накопление алюминия в организме человека. Поэтому изучение реакций катионов III-ей группы с N-, O-, S-донорными лигандами позволяет моделировать процессы взаимодействия этих комплексообразователей с более сложными органическими молекулами.

Несмотря на отчетливую связь между развитием координационной химии алюминия, галлия, индия и ее практическим использованием приходится констатировать отставание фундаментальных исследований и связанное с этим несовершенство ряда технологий. Своеобразие координационных соединений состоит в том, что в большинстве растворов обычно присутствуют не просто комплексы, а протонированные, сольватированные, смешанные, внешнесферные координационные соединения, значительная часть свойств которых определяется донорно-акцепторными характеристиками лигандов и растворителя, природой их связи с центральным ионом.

Галогениды алюминия, галлия, индия составляет основу химии этих элементов, большинство координационных соединений представляет собой аддукты тригалогенидов с молекулярными лигандами. Изучение состояния тригалогенидов (кроме фторидов) в

растворах, как водных, так и неводных было целью многих исследований, однако в литературе не выработалось определенного мнения по таким вопросам как координационное число (КЧ) комплексообразователя, роль сольватационных эффектов, участие того или иного лиганда в комплексообразовании. Дефицит валентного базиса центрального иона в соединениях переходных элементов III-ей группы предопределяет реализацию различных КЧ, что представляет интерес для понимания природы конфигурационной лабильности, в которой находит отражение одно из важнейших свойств комплексов - ВЕЛ. Особенно следует отметить ограниченность исследований и практически полное отсутствие сведений по координационным соединениям фторидов алюминия, галлия, индия как в твердой фазе, так и в растворах, вследствие чего проблемы комплексообразования и взаимного влияния лигандов в комплексах жестких Льюисовских кислот -  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  - с самым жестким лигандом, фтор-ионом, не получили должного освещения. В связи с этим было предпринято систематическое исследование растворов галлоидсодержащих соединений алюминия, галлия, индия, изучение которых могло бы дать наиболее полную информацию о взаимовлиянии лигандов в комплексах. Определенная часть полученных результатов имеет прямое отношение к проблеме ступенчатого комплексообразования в растворах с конкурирующими лигандами, большое внимание в работе уделено КЧ центральных ионов, их зависимости от состава координационной сферы, влиянию Льюисовской кислотности на способ координации амбидентатных лигандов и изучению конфигурационных равновесий, в частности реакций симметризации, что наряду с рассмотрением ион-сольватных взаимодействий и стереохимических особенностей октаэдрических смешанлигандных комплексов, может составить, по нашему мнению, содержание направления взаимного влияния лигандов в соединениях

непереходных элементов.

Развитие работ в этом плане стало возможным в результате использования спектроскопии ЯМР на ядрах лигандов ( $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) и центральных ионов ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{69,71}\text{Ga}$ ,  $^{115}\text{In}$ ), что позволяет получать более детальную информацию о составе, строении присутствующих в растворе комплексов, контролировать процессы комплексообразования. Основные параметры спектров ЯМР, хим.сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия зависят от характера экранирования ядер электронами и чувствительны к изменениям в связывании наблюдаемого ядра с другими ядрами в молекуле, что может быть использовано для оценки ВВЛ в координационных соединениях. Исследования по ВВЛ в соединениях р-элементов продолжают серию работ, проводимых в ИОНХ РАН в лаборатории химии фторидов по изучению гетеролигандных комплексов. Диссертация обобщает результаты исследований по состоянию координационных соединений в растворах, проведенных автором в период с 1973 по 1991 гг.

Цель работы состояла в изучении влияния сосуществующих в координационной сфере лигандов, природы центрального иона и реакционной среды на конфигурацию комплексов, их устойчивость, изменение донорных свойств конкурирующих лигандов, стереохимии внутри- и внешнесферных комплексов для разработки новых подходов и перспектив развития координационной химии непереходных элементов.

Научная новизна. В диссертации выявлены общие тенденции образования гомо- и гетеролигандных комплексов различной конфигурации, определяемые природой лигандов и комплекссообразователя. Установлены особенности совместимости галогенидных и псевдогалогенидных лигандов, впервые исследованы равновесия в растворах, содержащих разнолигандные фторокомплексы алюминия, галлия, индия. Разработана проблема конфигурационной лабильности, показано, что она имеет достаточно общий характер.

все ее проявления, включая реакции симметризации, являются отражением ВВЛ. Обнаружено изменение донорных свойств лигандов при их координации к одному и тому же центральному иону в четырех- и шестикоординационных комплексах. Развита концепция о ион-сольватных взаимодействиях с участием сольваток комплексов, которые расширяют и углубляют концепцию о внешнесферном комплексообразовании, позволяют судить о природе и стереохимии внешнесферных ассоциатов. Исследованы факторы, определяющие стереохимические особенности октаэдрических фторокомплексов.

Практическая ценность работы. Полученные результаты представляют интерес для разработки новых идей и подходов в химии растворов, обобщений и развития координационной химии, ее основных направлений - ступенчатое комплексообразование, конфигурационное равновесие, образование внешнесферных комплексов, стереохимия координационных соединений. Особое значение для оптимизации процессов получения фторидов алюминия имеют данные о составе комплексов, ступенчатых константах образования фторокомплексов алюминия. Изучение ВВЛ в координационной сфере определенной конфигурации, равновесия между четырех- и шестикоординационными комплексами одного катиона может оказаться рациональной основой для разработки методов направленного синтеза новых классов соединений. Выявленные зависимости процессов комплексообразования и конфигурационных равновесий от акцептора могут быть использованы в процессах разделения алюминия и галлия. Обнаружение и изучение внешнесферной ассоциации в растворах тригалогенидов элементов III-ей группы принципиально важно для понимания механизма и направленности каталитических процессов, электролиза неводных растворов. Установленные тенденции в комплексообразовании алюминия, галлия, индия с N- и O-донорными лигандами различной дентатности представляются перспективными в

решении ряда медико-биологических проблем. Данные, касающиеся стереохимии шестикординатных разнолигандных фторокомплексов имеют существенное значение для развития представлений об относительной устойчивости изомеров р-элементов, кроме того выявленные закономерности в конфигурации фторокомплексов с лигандами различных классов могут стимулировать развитие препаративных синтезов комплексов с заданным строением.

Автор выносит на защиту:

1. Возможность использования модели БИКО в качестве методологической основы изучения неаправленного ВВЛ в соединениях алюминия, галлия, индия.
2. Особенности проявления ВВЛ в координационных соединениях р-элементов III-ей группы как следствие различий львицовой кислотности катионов  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  и  $In^{3+}$ .
3. Зависимость КЧ центральных ионов от состава координационной сферы.
4. Анализ конфигурационных равновесий в растворах галогенидов алюминия, галлия, индия.
5. Явление внешнеферного комплексобразования в растворах галогенидов алюминия, галлия в протонсодержащих растворителях.
6. Рассмотрение изомерии (связевой, геометрической, конформационной) в разнолигандных комплексах  $Al(III)$ ,  $Ga(III)$ ,  $In(III)$ .

Апробация работы. Результаты работы докладывались на I-ой Всесоюзной конференции "Применение ЯМР в исследовании неорганических соединений" (Казань, 1973 г.), VII, X Всесоюзных совещаниях "Физические и математические методы в координационной химии" (Куйбышев, 1977, 1990 гг.), семинаре "Радиоспектроскопические методы исследования неорганических и координационных соединений" (Краснодар, 1978 г.), I Всесоюзной конференции "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар,

1980 г), IV, V Всесоюзных совещаниях "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1986, 1988 гг), XX Конгрессе АМПЕРА (Таллин, 1978 г), XIV, XVI, XVII Всесоюзных Чугаевских совещаниях по химии комплексных соединений (Иваново, 1981, Красноярск, 1987, Минск, 1990 г), конференции "Химия внешнесферных комплексных соединений" (Красноярск, 1983 г), V Всесоюзном совещании по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений (Ростов-на-Дону, 1985 г), VII, VIII, IX Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (Душанбе, 1984, Полевской, 1987, Череповец, 1990 г), VIII международном симпозиуме по взаимодействиям в растворах (Регенсбург, 1987 г), III Всесоюзной конференции "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементорганических соединений" Иркутск, 1989 г), IV Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах" (Иваново, 1989 г), ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР 1977, 1978, 1983 и 1989 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 54 научные работы в центральных академических журналах (Неорганическая химия, Координационная химия и др.) и тезисах конференций.

Объем и структура работы. Диссертация содержит 299 страниц, 34 таблицы, 68 рисунков и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 301 источник.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

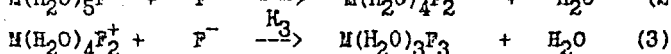
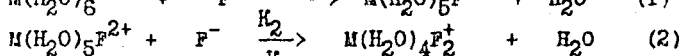
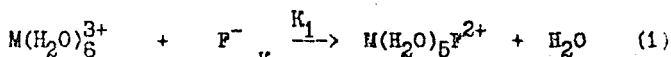
### 1. Совместимость лигандов в галогенидных комплексах

Важнейшей задачей химии координационных соединений является изучение совместности лигандов во внутрешней сфере комплексов. Наиболее полно она раскрывается при исследовании влияния лигандного набора на КЧ центрального иона, направленности реакций



вносит количественная характеристика равновесий - определение констант образования комплексных форм в многокомпонентных неидеальных растворах.

В водных растворах перхлоратных, пикратных солей алюминия, галлия, индия, а для алюминия и галлия и в случае галогенидных солей, катионы образуют в качестве основных шестикоординационные комплексы  $M(H_2O)_6^{3+}$ , ацидолиганды как правило не участвуют в образовании 1-ой координационной сферы, исключение составляет фторид-ион. Его взаимодействие с аквакатионами алюминия и галлия по реакции



приводит к тому, что в растворах в равновесии находится несколько аквафторокомплексов  $MF_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$ , концентрации которых определяются соотношением F:M, что четко прослеживается по спектрам ЯМР  $^{19}F$ . При мольных отношениях F:Al < 2 спектры нитратных, хлоридных и сульфатных растворов алюминия подобны, установлено наличие моно-, ди- и трифторокомплексов, свободный фтор-ион или другие фторсодержащие формы не обнаружены. Спектры дают возможность оценить концентрацию каждого фторокомплекса, используя интенсивности сигналов ЯМР, соответствующих этим формам, с учетом общей концентрации фторида в растворе. Количество аквакомплекса  $[M(H_2O)_6^{3+}]_{св}$  определяется как разность между исходной концентрацией  $[M]_{общ}$  и суммарной концентрацией алюминия, входящего во фторокомплексы, т.е.  $[M(H_2O)_6^{3+}]_{св} = [M]_{общ} - \sum [MF_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}]$ . В реакциях (1)-(3) значительное количество аквакатиона  $M(H_2O)_6^{3+}$  не участвует в комплекссообразовании с фтор-ионом, при отношении F:Al ~ 0,5 до 50% алюминия находится в форме  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , для отношения F:Al ~ 1 эта величина уменьшается до 20%, при отношении F:Al ~ 3,

когда из раствора начинает выделяться твердая фаза, количество аквакатиона составляет ~5%, подобные зависимости характерны и для растворов галлия. Определены отношения концентрационных констант образования фторокомплексов  $K_1/K_2$ ,  $K_2/K_3$  для реакций (1)-(3). Для питратных растворов алюминия  $K_1/K_2 = 8,3 \pm 1,0$ ,  $K_2/K_3 = 7,1 \pm 1,1$ , ошибка не превышает 15%, для сульфатных растворов  $K_1/K_2 = 8,9 \pm 1,5$  (ошибка 20%),  $K_2/K_3 = 6,6 \pm 1,7$  (ошибка 25%). Для фторидов галлия отношения констант определены для растворов  $Ga^{3+}$ - $Cl^-$ - $F^-$  и составляют  $K_1/K_2 = 2,5$ ,  $K_2/K_3 = 4,4$ . Концентрационные константы образования каждого из аквафторокомплексов алюминия (или галлия) сопоставимы, отношения констант во всех случаях меньше порядка. В сульфатных растворах алюминия было выявлено образование аквасульфатных комплексов, содержание которых не превышало 15% для растворов с концентрацией алюминия 0,9-1,3 моля/кг раствора, фтор-ион способен совмещаться с молекулой воды и сульфат-ионом в координационной сфере алюминия. Фторсульфатные комплексы сосуществуют в растворе одновременно с аквафторидами  $AlF_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}$ , но при практическом отсутствии аквакатиона  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , когда молярные отношения  $F:Al$  и  $SO_4^{2-}:Al$  становятся сопоставимыми.

Использование фторидов алкиламмониевых катионов дало возможность при увеличении молярного отношения  $F:M$  получить гомогенные растворы и наблюдать в спектрах  $^{19}F$  этих растворов отдельные сигналы свободного и связанного фтора, что позволило определить координационное число по фтору ( $KCF_r$ ) алюминия и галлия при варьировании молярного отношения  $F:Al$ . Для растворов алюминия  $KCF_r$  возрастает от 5,5 до 6,0 при увеличении отношения  $F:Al$  от 6 до 10, для галлия, независимо от молярных отношений  $F:Ga$  (от 5 до 10)  $KCF_r$  составляет  $4,1 \pm 0,4$ , что указывает на формирование при избытке фторида комплексов  $AlF_6^{3-}$  и  $GaF_4^-$ .

В растворах фторидов индия аквагидратированный фтор-ион начинает

накапливаться при отношении  $F:In = 4$ , в присутствии  $F^-$  такие ацидוליганды как  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$  не образует координационной связи с индием, в этих растворах  $KЧ_F$  индия меньше, чем для других катионов этой подгруппы, что соответствует известным данным по константам устойчивости фторокомплексов элементов III-ей группы. Гидроксил-ион также не совмещается с фторидом в координационной сфере индия. Увеличение pH растворов сопровождалось вытеснением  $F^-$  из комплексов индия, при  $pH > 8$  аквафторокомплексы индия в растворе не обнаруживаются, весь фторид находится в свободном (гидратированном) состоянии. В отличие от алюминия и галлия, в координационной сфере индия фтор-ион совмещается с галогенид-ионами, формирование аквафторогалогенидных комплексов происходит как в растворах  $InX_3 - F^- - H_2O$ , так и в растворах  $In(NO_3)_3, In(ClO_4)_3 - F^- - X^- - H_2O$  ( $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ). В системе  $In(NO_3)_3 - F^- - Cl^- - H_2O$  в интервале мольных отношений  $1 \leq F:In \leq 4$  и  $1 \leq Cl:In \leq 7$  удалось зафиксировать девять комплексов  $InF_n Cl_m (H_2O)_{6-n-m}^{3-n-m}$ , что свидетельствует о реализации КЧ 6 для индия при образовании смешанных фторохлоридных соединений.

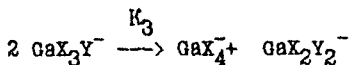
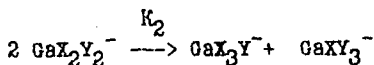
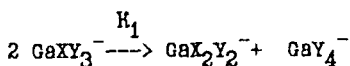
Спектральная аналогия хлоридных и бромидных растворов дает основание полагать, что фторобромидные комплексы индия также являются шестикоординационными  $InF_n Br_m (H_2O)_{6-n-m}^{3-n-m}$ . В хлоро- и бромфторокомплексах индия наблюдается аддитивность влияния лигандов на хим.сдвиги  $^{19}F$ . Хотя иодид также совмещается в координационной сфере индия с фтор-ионом, однако взаимное влияние двух лигандов, значительно отличающихся по размеру и жесткости ( $F$  и  $I$ ), приводит к понижению КЧ индия в аквафтороидных комплексах до четырех.

Четырехкоординационные галогенидные комплексы  $InX_4^-$  ( $X = Cl, Br, I$ ) образуются в ацетонитрильных растворах  $InX_3$  при добавлении солей  $R_4NX$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ ), что подтверждается спектрами ЯМР

115 In. Влияние концентрации галогенидных ионов на спектры хлоридных, бромидных и иодидных растворов указывает на зависимость комплексобразования от лиганда. В случае хлорида это согласуется с увеличением КЧ индия до шести. В бромидных растворах также имеет место дальнейшее взаимодействие  $\text{InBr}_4^-$  с  $\text{Br}^-$ , однако КЧ значительно не изменяется, в иодидных растворах максимальное КЧ индия равно четырем. Возможность образования в ацетонитриле смешанных галогенидных комплексов  $\text{InX}_{4-n}\text{Y}_n^-$  с КЧ равным 4 выявлена для систем  $\text{InX}_3 + \text{Y}^-$  ( $\text{X} \neq \text{Y} = \text{Cl, Br, I}$ ).

Существование тетраординационных галогенидных форм галлия обнаружено в водных растворах тригалогенидов галлия. Галогенидные комплексы галлия с КЧ 4 характерны и для ацетонитрильных растворов тригалогенидов галлия, их устойчивость снижается по ряду  $\text{GaCl}_4^- \gg \text{GaBr}_4^- > \text{GaI}_4^-$ , что согласуется с уменьшением донорной способности галогенидных ионов в этой же последовательности.

Исследование перераспределения галогенидных ионов между гомолигандными комплексами одного центрального иона дает возможность выявить влияние состава координационной сферы на относительную устойчивость разнолигандных форм. В реакциях четырехординационных анионов галлия  $\text{GaX}_4^- - \text{GaY}_4^-$  смешанные анионы  $\text{GaX}_{4-n}\text{Y}_n^-$  ( $n = 0-4$ ) образуются достаточно быстро, при сопоставимых количествах  $\text{X}^-$  и  $\text{Y}^-$  в растворе одновременно существует 5 анионных комплексов. В системах с тремя конкурирующими лигандами, Cl, Br, I в соответствии с вероятностным распределением наблюдается 15 равнолигандных комплексов  $\text{GaCl}_n\text{Br}_m\text{I}_{4-n-m}^-$ . Образование 5 комплексов с двумя конкурирующими лигандами и 15 с тремя является дополнительным подтверждением того, что в этих анионах КЧ галлия по галогенидным ионам равно четырем. Расчет констант равновесия ( $K_n$ ) перераспределения лигандов в галогенидных комплексах галлия по реакциям:



показал, что для систем, где конкурирующими лигандами являются  $\text{Cl}^-$  -  $\text{Br}^-$  или  $\text{Br}^-$  -  $\text{I}^-$  экспериментальные значения  $K_n$  близки к расчетным  $K_1 = K_3 = 0,375$ ,  $K_2 = 0,444$ . Для системы  $\text{GaCl}_4^-$  -  $\text{GaI}_4^-$  экспериментальные значения отличаются от расчетных  $K_1 = 0,91$ ,  $K_2 = 0,71$  и  $K_3 = 0,84$ . Отклонение от статистики в этой системе имеет направленность в сторону образования анионов с одинаковыми лигандами, причиной чему может быть взаимное влияние двух значительно отличающихся по размерам ацидолигандов в координационной сфере галлия.

Определенный интерес представляет изучение соединений, образующихся в реакциях галогенидных комплексов с псевдогалогенидными лигандами. Установлено, что в растворах ацетонитрила происходит замещение ионов галогенов в анионных комплексах алюминия и галлия  $\text{MX}_4^-$  на роденид- и цианат-ионы. Разнолигандные анионные формы  $\text{MX}_{4-n}\text{NCY}^-$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ,  $\text{Y} = \text{O, S, X} = \text{Cl, Br, I}$ ) имеют псевдотетраэдрическую симметрию, независимо от состава координационной сферы, координация  $\text{NCY}^-$  и  $\text{NCO}^-$  осуществляется через атом азота, что однозначно подтверждается мультиплетностью сигналов ЯМР, обусловленной спин-спиновым взаимодействием  $^{27}\text{Al} - ^{14}\text{N}$  и  $^{71}\text{Ga} - ^{14}\text{N}$ . (рис.1). Наличие мультиплетности сигналов ЯМР указывает не только на способ координации амбидентатных псевдогалогенидов  $\text{NCY}^-$  и  $\text{NCO}^-$ , но и позволяет однозначно судить о количестве этих лигандов в координационной сфере алюминия и галлия. Константы спин-спинового

взаимодействия (КССВ) является наиболее надежным критерием как для идентификации комплексов в растворе, так и для изучения ВЛ в координационной сфере. Значения констант М-Н возрастают при переходе от алюминия к галлию, а также при увеличении числа псевдогалогенидных групп в комплексе  $AlCl_3NCS^-$  (40 гц),  $AlCl_3NCO^-$  (40 гц),  $AlCl_2NCS_2^-$  (45 гц),  $GaCl_3NCS^-$  (95 гц),  $GaCl_2NCS_2^-$  (115 гц), что можно связать с увеличением вклада валентных s-электронов в химическую связь.

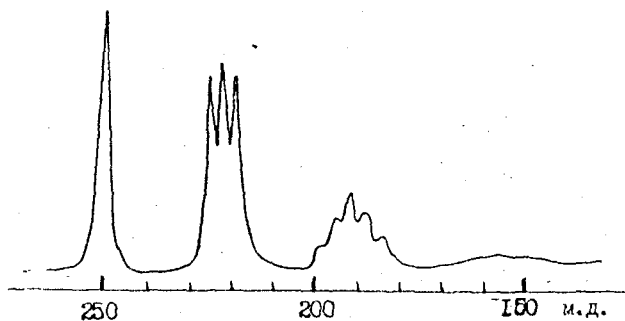


Рис.1. Спектр ЯМР  $^{71}Ga$  раствора  $GaCl_3-KNS-CH_3CN$ .

В ацетонитрильных растворах  $InX_3$  ( $X = Cl, Br$ ) в присутствии  $NCS^-$ ,  $NCO^- = Y$  не удалось выявить разнолигандные тетраэдрические комплексы. В растворе имеет место равновесие  $InX_4^- \longleftrightarrow InY_6^{3-}$ , с увеличением концентрации лиганда  $Y^-$  равновесие сдвигается в сторону образования шестикоординационных комплексов.

Совместимость псевдогалогенидных лигандов со фтор-ионом была изучена в реакциях аквакатионов алюминия, галлия, индия с конкурирующими лигандами -  $F^-$ ,  $NOX^-$  ( $X = O, S$ ) в водных растворах. Было установлено, что также как фтор-ион, роданид-ион способен замещать молекулы воды в аквакатионах с образованием шестикоординационных комплексов  $M(H_2O)_{6-n}(NCS)_n^{3-n}$ , например, в

растворах алюминия при отношениях  $R = \text{NCS}:\text{Al} \sim 1,5$  32% от общего количества алюминия в растворе связано с  $\text{NCS}^-$ , при  $R = 3,5$  - 64% и при  $R = 5,5$  - 86%. Наличие в растворе наряду с роданидом фтор-ионов приводит к образованию ряда шестикоординационных комплексов  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}\text{F}_n(\text{NCS})_m^{3-n-m}$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga}$ ), сосуществующих в растворе с аквафторидами  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{F}_n^{3-n}$ . Содержание фторороданидных комплексов пропорционально отношению  $R$ , в растворах алюминия при  $R \sim 6$  они составляют почти треть всех фторсодержащих форм с преобладанием моноотиоцианатных комплексов  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{F}_n\text{NCS}^{2-n}$ .

Полученные результаты показали, что аквафторороданидные формы с тремя разными лигандами входят в немногочисленный ряд растворимых шестикоординационных комплексов алюминия. Азот, кислород и фтор совмещаются в шестикоординационном полэдрe алюминия и возможно этим практически исчерпывается набор донорных атомов, способных образовать первую координационную сферу  $\text{Al}^{3+}$  из шести лигандов.

Для галлия распределение фтора по двум рядам комплексов иное, при  $R \sim 1$  до 50% общего количества фтора приходится на фторороданидные комплексы, а при  $R \sim 3$  практически весь фторид связан во фторороданидных формах, что резко отличает галлий от алюминия и определяется заметным снижением жесткости кислоты  $\text{Ga}^{3+}$  по сравнению с  $\text{Al}^{3+}$ , что проявляется как при образовании шести-, так и четырехкоординационной сферы этими катионами. В координационной сфере галлия совмещается не более четырех ацидполигандов ( $\text{F}^-, \text{NCS}^-$ ), что аналогично фторидным растворам, где  $K_{\text{F}}$  для галлия равнялось 4.

Для растворов индия также характерно образование разнолигандных шестикоординационных комплексов  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}\text{F}_n(\text{NCS})_m^{3-n-m}$  ( $\text{X} = \text{O, S}$ ). В отличие от алюминия и галлия взаимное влияние лигандов во фторопсевдогалогенидных комплексах индия

проявилось в реализации связевой изомерии лигандов  $NO_2^-$ . В результате инверсии связи  $In-N \leftrightarrow In-X$  в растворе при определенных условиях ( $F:In < 2$  и  $NO_2:In < 2$ ) одновременно сосуществуют оба связевых изомера. Влияние состава координационной сферы на способ координации амбидентатных лигандов обычно наблюдается для металлов класса  $b$  (и промежуточных между  $a$  и  $b$  в классификации Пирсона), что может быть дополнительным подтверждением заметного снижения жесткости по ряду  $Al^{3+} > Ga^{3+} > In^{3+}$ .

#### II. Конфигурационная лабильность как следствие ВВЛ.

Дефицит валентного базиса ионов-комплексобразователей предопределяет возможность конфигурационной лабильности координационных соединений непереходных элементов, которая проявляется в легкости изменения координационного числа центрального иона и конфигурации координационного полиэдра. Одной из основных причин, ведущих к конфигурационной лабильности является состав координационной сферы и ВВЛ, входящих в первую координационную сферу. Изучение конфигурационной лабильности в растворах дает возможность установить влияние лигандов на преимущественное направление конфигурационной лабильности, исследовать конфигурационные равновесия.

В водных растворах галогенидов алюминия равновесие полностью смещено в сторону образования шестикоординационного аквакатиона, в подобных же растворах галлия имеет место конфигурационное равновесие между шести- и четырехкоординационными формами. В четырехкоординационных комплексах галлия возможно совмещение молекул воды и ионов хлора, для йодида образования смешанных форм не обнаружено, что может быть следствием ВВЛ с наибольшим различием геометрических параметров (кристаллографический радиус воды и иона йода 1,4 и 2,16 Å). Конфигурационное равновесие в растворах



галогенидов галлия сдвигается при разбавлении растворов в сторону образования шестикоординационных аквакомплексов за счет диссоциации четырехкоординационных галогенидных форм. В растворах иодия те же самые лиганды, молекулы воды и галогенид-ионы (Cl, Br) соедеются в разнолигандных шестикоординационных комплексах  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{X}_{n-1}^{3-n}$ , формирование которых определяется стерическими факторами, допускающими размещение достаточно объемных лигандов в шестикоординационной сфере крупного катиона индия.

В растворах галогенидов алюминия в алифатических спиртах установлено преимущественное образование сольватоккомплексов  $\text{Al}(\text{ROH})_6^{3+}$ . Значения сольватных чисел, определенные по спектрам ИМР и данным спектров  $^{27}\text{Al}$  свидетельствует о том, что в растворе  $\text{AlCl}_3$  в метаноле практически весь алюминий присутствует в виде катионного комплекса, в растворе этанола наряду с октаэдрическим комплексом  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6^{3+}$  присутствует и четырехлигандный комплекс  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3^{2+}$ .

В спиртовых растворах галогенидов галлия, также как и в водных, проявляется тенденция к сохранению связи Ga-X, так в метанольном растворе хлорида галлия среднее сольватное число галлия равнялось 1,9, что указывает на присутствие в координационной сфере галлия кроме молекул спирта и ионов хлора, спектры  $^{71}\text{Ga}$  подтвердили образование в растворе  $\text{GaO}_4^-$  и четырехлигандных комплексов  $\text{GaO}(\text{OH}_3\text{OH})_3^{2+}$  и  $\text{GaCl}_2(\text{OH}_3\text{OH})_2^+$ , которые находятся в равновесии с шестикоординационной формой  $\text{Ga}(\text{OH}_3\text{OH})_6^{3+}$ . В этаноле хлорид галлия практически не диссоциирует. Т.о. характер равновесий в растворах галогенидов галлия в гидроксилсодержащих растворителях зависит от свойств молекул растворителя в координационной сфере галлия определенной конфигурации, метанол слабее чем вода вытесняет хлор-ион из четырехлигандной сферы, донорные свойства этанола еще слабее.

Состав соединений, образовавшихся при растворении тригалогенидов алюминия и галлия в растворителе средней донорной силы, ацетонитриле (ДЧ = 14,1), установлен по данным ПМР и ЯМР на ядрах катионов. Спектры ПМР использованы для расчета среднего сольватного числа (ССЧ), определяемого как отношение  $[\text{CH}_3\text{CN}_K]/[\text{M}^{3+}]$ , где  $[\text{CH}_3\text{CN}_K]$  - число молей ацетонитрила, координированных к  $\text{M}^{3+}$ ,  $[\text{M}^{3+}]$  - общая концентрация иона комплекссообразователя в растворе. Полученные значения ССЧ (табл. ) удовлетворительно согласуются с диспропорционированием тригалогенидов по уравнению ( 4 ), в соответствии с которым ССЧ должно составлять 1,5 :

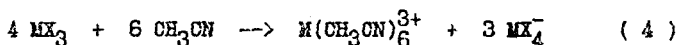


Таблица. Сольватные числа алюминия и галлия в ацетонитриле

Тригалогенид	Концентрация, моль/1000 г раствора	ССЧ
$\text{AlCl}_3$	2,0	1,7
$\text{AlBr}_3$	1,9	1,6
$\text{GaCl}_3$	0,35-2,30	1,4
$\text{GaBr}_3$	0,20-0,65	1,8
$\text{GaI}_3$	0,08-0,61	2,5

Следовательно в отличие от водных и спиртовых растворов, в ацетонитриле диспропорционирование тригалогенидов можно рассматривать как реакцию симметризации с образованием в качестве основных катионной  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$  и анионной  $\text{MX}_4^-$  форм в соотношении 1:3. Увеличение ССЧ при переходе от хлорида к иодиду связано с диссоциацией  $\text{MX}_4^-$  за счет уменьшения прочности связи М-Х. Соотношение комплексных форм в реакциях симметризации определяется донорными свойствами амидолигандов и растворителя или, что то же

самое, различиями в энергиях связи M-X и M-растворитель. Роль этих факторов проявилась и при исследовании ацетонитрильных растворов тригалогенидов индия.

Диспропорционирование галогенидов алюминия и галлия в ацетонитриле на октаэдрические и тетраэдрические формы позволяет изучать реакции замещения с использованием лигандов, способных конкурировать как с ионом галогена, так и с молекулами ацетонитрила. Одновременное присутствие в растворе разнолигандных шести- и четырехкоординационных соединений дает возможность выявить лиганды, преимущественно входящие в тот или иной полиэдр, что несомненно имеет значение для суждения о природе конфигурационной лабильности алюминия и галлия. Донорные ряды лигандов отдельно для четырех и шестикординационных комплексов установлены с использованием в качестве критерия отношения  $\Sigma Ga(CH_3CN)_{6-n}I_n^{3+} : Ga(CH_3CN)_6^{3+}$  и  $\Sigma GaCl_{4-n}I_n^{n-1} : GaCl_4^-$ . Донорный ряд шестикординационного галлия имеет следующий вид  $H_2O > C_2H_5OH > CH_3CN \gg Cl^-$ , для четырехкоординационных комплексов последовательность несколько иная  $C_2H_5OH > H_2O > Cl^- > CH_3CN$ .

Взаимодействие молекул спирта с комплексами алюминия в ацетонитрильных растворах отличается от взаимодействий в растворах галлия. Донорный ряд лигандов для комплексов алюминия с координационным числом шесть можно представить в следующем порядке:  $C_2H_5OH > H_2O > CH_3OH > CH_3CN \gg Cl^-, Br^-$ , а для четырехкоординационного алюминия последовательность иная:  $C_2H_5OH > CH_3OH > Cl^-, Br^- > CH_3CN$ . В полученных рядах лигандов по их способности к замещению в октаэдрических и тетраэдрических комплексах заслуживает внимание различный порядок лигандов.

ряды лигандов свидетельствуют об относительности донорной способности лигандов. Донорные свойства лигандов определяются как составом внутренней сферы, так и типом координационного полиэдра.

эти тенденции скорее всего имеют общее значение, что необходимо учитывать в реакциях катионов, склонных к конфигурационным равновесиям.

### III. Ион-сольватные взаимодействия в растворах.

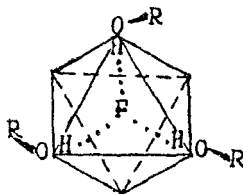
Исследование некоторых растворов электролитов показало, что рассмотрение состояния веществ в подобных растворах невозможно без привлечения представлений о различного рода ассоциатах и комплексах - структурных образованиях координационной химии, в большинстве растворов существуют смешанные, протонированные, ассоциированные, внешнесферные соединения. Основной причиной формирования внешнесферных комплексов из координационно насыщенного комплекса с внешнесферными лигандами являются ион-дипольное, ион-ионное взаимодействия, в значительной степени усиливающиеся специфическими взаимодействиями, особое значение среди которых имеет водородная связь, поэтому комплексы с протонсодержащими лигандами весьма склонны к ассоциации.

Из анализа спектральных данных для растворов  $MX_3$  ( $M = Al, Ga, X =$  галогенид-ион) в спиртах следует, что особенность этих растворов является формирование сольватно-разделанных ионных пар типа  $(\text{OH})_5\text{M}^3+\text{X}^-$  за счет системы Н-связей между протонами гидроксильных групп координированных молекул спирта и анионом, что не исключает вклада ион-ионного взаимодействия. Доля и устойчивость ион-сольватных ассоциатов в растворах этанола выше, чем в растворах метилового спирта, что может быть связано с влиянием и других факторов, кроме Н-связывания, например со стерическими особенностями этанольного сольвата, которые вызывают дополнительную стабилизацию ассоциата за счет вандерваальсова взаимодействия иона хлора с протонами метильной и метиленовых групп. Образование внешнесферных ассоциатов зависит и от природы внешнесферного аниона. Относительная доля внешнесферных комплексов

(ВК) метанольных сольватов алюминия с  $\text{Br}^-$  меньше, чем с  $\text{Cl}^-$ , что согласуется с уменьшением прочности Н-связи при переходе от  $\text{Cl}^-$  к  $\text{Br}^-$ .

В метанольном растворе  $\text{GaCl}_3$ , несмотря на то, что сольват  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{OH})_6^{3+}$  присутствует в значительно меньшем количестве, чем в растворах алюминия, тем не менее катионный сольват галлия также образует ионно-парный комплекс с хлор-ионом.

Было изучено участие фтор-иона, наряду с  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  в формировании внешнесферных ассоциатов. Сольваты  $\text{Al}(\text{ROH})_6^{3+}$  закрепляет ионы фтора на гранях октаэдра с образованием ионом фтора системы Н-связей, а также за счет ион-ионного взаимодействия  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{F}^-$ . Взаимодействие молекул спирта, лежащих на одной грани, с ионом галогенида оставляет открытой для подобного связывания только противоположную грань, т.к. алкильные группы при этом будут закрывать другие плоскости. Т.о. при формировании внешней сферы возможно расположить один или два галогенид-иона на двух противоположных гранях октаэдра.



В метиловом спирте преобладает ассоциат  $\text{F}^- \dots (\text{CH}_3\text{OH})_6\text{Al}^{3+} \dots \text{Cl}^-$ , его содержание в три раза превышает концентрации всех остальных форм, а в растворе этилового спирта внешнесферный комплекс такого же состава составляет всего четверть всех фторсодержащих форм, что может быть следствием большей концентрации ионно-парных комплексов с  $\text{Cl}^-$  в растворе этанола.

Молекулы воды способны замещать одну или несколько молекул спирта в первой сфере сольватов  $\text{M}(\text{ROH})_6^{3+}$  и это сразу приводит к

значительному увеличению неэквивалентных состояний иона фтора на гранях октаэдра. Выявлены внешнесферные комплексы на основе моно-, ди- и триакваспиртовых сольватов с одним или двумя фтор-ионами во внешней сфере, а также комплексы с  $F^-$  и  $Cl^-$ . Сопоставление распределения фтора по акваспиртовым комплексам в растворах метилового, этилового и пропилового спиртов позволяет отметить роль органического радикала молекул спирта в образовании ионно-парных комплексов. Кроме того, наблюдаемые различия несомненно связаны с повышенной склонностью фтор-иона к гидратации; для хлор-иона, напротив, сольватация метанолом выше, чем водой. С учетом таких тенденций становится очевидным стремление  $F^-$  закрепляться на тех гранях октаэдра, вершины которых занимают молекулы воды, а  $Cl^-$  предпочитает образовывать Н-связи главным образом с молекулами спирта, возможно вливаясь при этом на вандерваальсовом взаимодействии с органическим радикалом.

В спиртовых растворах хлорида галлия, подобно соответствующим растворам алюминия, сольваты галлия образуют внешнесферные ассоциаты как с  $Cl^-$ , так и  $F^-$ . В отличие от внешнесферных комплексов алюминия, которые довольно устойчивы (в шкале времени ЯМР), фторсодержащие ассоциаты галлия характеризуются более коротким временем жизни, в ряду трехвалентных катионов  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  выявляется связь между лабильностью координированных лигандов и кинетической устойчивостью внешнесферных комплексов. Для катиона индия, наиболее лабильного в своей подгруппе, невозможно идентифицировать индивидуальные фторсодержащие формы даже в случае внутрисферного комплексобразования.

Если по составу, кинетическим и термодинамическим параметрам внешнесферных комплексов накоплен определенный материал, то стереохимия внешней сферы не привлекала достаточного внимания.

Разное окружение ацидोलиганда на грани октаэдра при одном составе комплекса можно считать изомерией внешней сферы. Было установлено, что при наличии в растворе одновременно метилового и этилового спиртов происходило перераспределение молекулярных лигандов в первой сольватной оболочке алюминия с образованием ряда сольватов  $Al(CH_3OH)_{6-n}(C_2H_5OH)_n^{3+}$ , участвующих в образовании внешнесферных ассоциатов с  $F^-$  и  $Cl^-$ . Для отнесения всех наблюдаемых в спектрах  $^{19}F$  резонансных сигналов была рассмотрена геометрическая изомерия внутрисферных сольватов, которая определяет изомерию внешней сферы. Перераспределение молекул спирта в первой координационной сфере алюминия позволило не только обнаружить изомерию внешнесферных комплексов, но и сделать заключение, касающееся устойчивости сольваток комплексов. Изменение сольватирующей способности спирта при переходе от  $CH_3OH$  к  $C_2H_5OH$ , наряду с влиянием других факторов, играет определенную роль и при образовании изомеров на основе акваспиртовых сольватов.

У алифатических диолов также отмечена склонность к H-связыванию, что особенно заметно между гидроксильными группами диолов и  $F^-$ . Анализ экспериментальных данных для растворов  $AlCl_3-KF-CH_2OHCH_2OH$  показал, что в результате сольватации  $Al^{3+}$  гликолем в растворе формируются шестикоординационные сольваты с различной координацией молекул гликоля к алюминию. Образование фторсодержащих форм определяется наличием в растворе сольватов, взаимодействие с которыми  $F^-$  мало влияет на их устойчивость, однако введение воды заметно сказывается на равновесиях в растворе. Независимость распределения комплексов от количества  $F^-$  в растворе и неустойчивость форм к действию молекулярного лиганда,  $H_2O$ , несомненно свидетельствует об отсутствии прямого комплексобразования между  $Al^{3+}$  и  $F^-$  и указывает на внешнесферную ассоциацию  $F^-$  с сольваток комплексами.

Октаэдрические сольваты алюминия преобладают и в растворах другого гликоля, 1,2-пропандиола (ПД), они также участвуют в образовании внешнесферных комплексов с  $F^-$  и  $Cl^-$ . Внешнесферная ассоциация как в спиртовых, так и гликолевых растворах зависит от предпочтительной сольватации галогенидных ионов в объеме раствора, или на гранях сольватоккомплексов.

Для галлия в растворах гликолей сохраняется тенденция к равновесию тетраэдр  $\longleftrightarrow$  октаэдр, полифункциональность гликолей проявляется в четырех- и шестикоординационных формах. Конфигурационное равновесие в растворах гликолей зависит от концентрации  $Cl^-$  и  $H_2O$  в системе. Внешнесферные ассоциаты с  $F^-$  и  $Cl^-$  формируются как на основе тетраэдрических, так и октаэдрических сольватов. В диоловых растворах галлия ассоциация сольватов с анионами определяется двумя факторами: наличием сольватов различной конфигурации и предпочтительной сольватацией конкурирующих ацидोलигандов свободными и координированными молекулами гликоля.

Общая проблема ВВЛ находит отражение и во внешнесферных взаимодействиях, которые зависят от донорных свойств участвующих лигандов и стерических факторов. Ион фтора в роли "слабого" лиганда по отношению к таким комплексообразователям как  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , выступает в сильнопротондонорной среде.

Сопоставление данных по внешнесферным комплексам алюминия и галлия с кинетическими характеристиками этих комплексообразователей и внутрисферных лигандов позволяет предположить, что образование устойчивой внешней сферы можно ожидать для комплексов с протонсодержащими донорными молекулами с низкой скоростью обмена координированных лигандов.

#### IV. Стереостимия шестикоординационных гетеролигандных



## Комплексов.

Стереохимические особенности гетеролигандных комплексов определяются природой лигандов, составляющих координационную сферу, их электронными, стерическими, донорными характеристиками. ВВЛ проявляется в направленности процессов изомеризации, относительной устойчивости тех или иных изомерных форм. Стереохимия октаэдрических разнолигандных фторокомплексов алюминия, галлия, индия практически не изучена.

В реакциях комплексобразования фторидов алюминия с рядом амидов: тетраметилмочевина, диметилформамид, гексаметилфосфотриамид, последние совмещаются с  $F^-$  в координационной сфере алюминия в основном за счет замещения молекул воды в аквафторидах. Образующиеся при этом гетеролигандные комплексы являются шестикоординационными с транс-расположением фтор-ионов или O-донорных лигандов, молекул воды или амидов.

Молекулярные O-донорные лиганды (L-ГМФА, ТГФ) образуют с индием формы  $In(H_2O)_{6-n-n} F_n I_m^{3-n}$ . Потенциально амбидентатные амиды - карбамид, ацетамид при формировании смешанной координационной сферы фторокомплексов индия реализуют связь через N-донорный центр. Более сильными лигандами оказались тиопроизводные: тиомочевина, тетраметилтиомочевина, тиоацетамид, координация которых к индию осуществляется через атом серы, при небольших концентрациях лиганда наблюдается связевая изомерия N-In-S. В шестикоординационных комплексах индия совмещаются как F, O, N-донорные атомы, так и F, O, S.

Взаимодействие бидентатных N-донорных лигандов -  $bipy$  и  $phen$  с фторидами алюминия или индия приводит к образованию шестилигандных комплексов  $M(H_2O)_{6-n-2m} F_n I_m^{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ). В случае алюминия эти комплексы существуют в равновесии с аквафторидами  $Al(H_2O)_{6-n} F_n^{3-n}$ . Образование пятичленного металлацикла повышает

устойчивость гетерополиандных форм, в растворах индия в присутствии свободного  $F^-$  равновесие смещено в сторону образования хелатных форм. Хелатные моно- и дифторокомплексы характеризуются транс-ориентацией ацидо- и хелатного лиганда F-M-N.

Фторокомплексы алюминия и галлия  $(H_2O)_{6-n}F_n^{3-n}$  ( $n > 4$ ) реагируют с молекулами  $biu$  и  $phen$  с образованием хелатных комплексов  $MF_4L$  с  $trans$ -конфигурацией. Координация бидентатных лигандов к  $M^{3+}$  сопровождается выделением свободного фторида. При отношении  $biu : Al = 1$  почти 50% алюминия связано с хелатирующим лигандом, увеличение концентрации последнего не повлияло на равновесие, не удалось внедрить вторую молекулу  $biu$  во фторокомплекс алюминия. Для галлия при отношении  $biu : Ga \sim 2$  практически все аквафториды прореагировали с  $biu$ , при этом 50% фтора связано с галлием в виде  $trans-GaF_4biu^-$ . В реакциях с хелатирующими лигандами отчетливо выявляется ослабление связи M-F при переходе от алюминия к галлию, индию.

В кристаллах  $[InF_3biu \cdot H_2O] \cdot H_2O$  структура образована комплексными молекулами  $InF_3biu \cdot H_2O$  и молекулами кристаллизационной воды. Индий имеет октаэдрическое окружение с меридианальным расположением атомов фтора (рис.2). Длины связей F-In-F равны 2,065 и 2,070 и превосходят расстояние F-In (транс-к N) равное 2,002 А, что можно рассматривать как проявление транс-эффекта. Особенностью хлоридных комплексов  $[InCl_3biu \cdot H_2O] \cdot H_2O$ ,  $InCl_3biu \cdot H_2O$  или  $InCl_3biu \cdot C_2H_5OH$  является граневое расположение ацидोलигандов. Длина связи In-O1 в транс-положении к кислороду всегда больше длины связей In-O1 в транс-позиции к N. В комплексах индия прослеживается зависимость стереохимии комплексов от ВВЛ, составляющих координационную сферу, а также зависимость статического транс-эффекта от природы транс-атома ( $F > Cl > O > N$ )

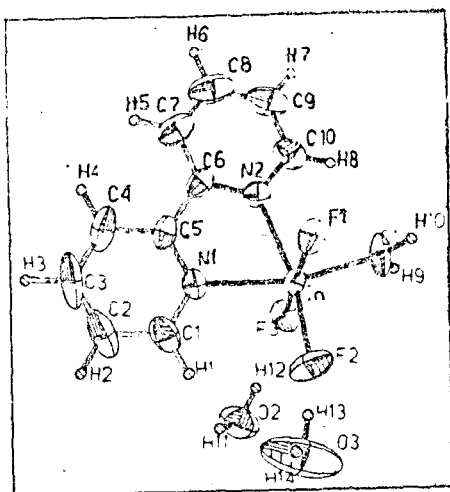
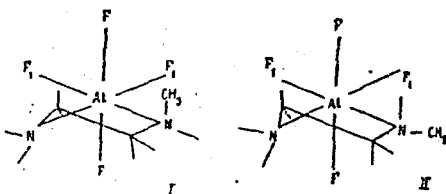


Рис.2 Строение комплексной молекулы  $\text{InF}_3 \cdot 6\text{pyridine} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Установлено, что в растворах с этилендиамином (en) фторокомплекс алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{F}_n^{3-n}$  ( $n < 4$ ) подвергается гидролизу, при увеличении  $n > 4$  en входит в координационную сферу фторокомплексов Al, вытесняя  $\text{F}^-$ , образуется шестикоординационный комплекс  $\text{cis-AlF}_4\text{en}^-$ , в котором en реализует свою бидентатность. Замена одного аллюминного протона на  $\text{CH}_3$ -группу заметно повлияло на конформационное равновесие хелатного кольца и для комплекса  $\text{cis-AlF}_4(\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4)^-$  в растворе идентифицированы конформационные изомеры с аксиальной (I) и экваториальной (II) ориентацией метильной группы в гсн-конформации координированного диамина.



Конформационные изомеры образуются в равных количествах при отношениях  $3 < L:A1 < 4$ . Для комплекса с двумя одинаковыми асимметричными донорными атомами хелатного лиганда  $\text{cis-AlF}_4(\text{CH}_3\text{NHCN}_2\text{CH}_2\text{NHCN}_2)^-$  в растворе реализуются три конформационных изомера, отличающихся различным положением  $\text{CH}_3$ -групп относительно плоскости хелатного цикла. В реакциях с этилендиамином и его производными в координационную сферу фторидов алюминия внедряется только одна молекула диамина, как и в случае других бидентатных лигандов - *bipy* и *phen*. Намного слабее выражена способность к хелатообразованию у *N,N'*-диметил- и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина, основная часть аквафторидов алюминия не участвует в комплексообразовании даже в избытке этих диаминов. Хотя эта тенденция коррелирует с изменением  $\text{pK}_a$  для дипротонированных диаминов, скорее всего основной причиной отсутствия хелатирования *N,N'*-диалкильных производных являются стерические препятствия при размещении объемных заместителей в координационной сфере небольшого катиона алюминия.

Хелатирование диаминов во фторидных комплексах алюминия происходит при  $\text{pH} > 8$ , в кислых растворах реакция обратима за счет протонирования диамина. При отношениях  $L:A1 \sim 3$  для хелатирующих диаминов практически все аквафториды алюминия связаны с *L*, 50% фтора приходится на гетеролигандные комплексы и столько же выделяется свободного  $\text{F}^-$ .

По отношению к галлию *N*-донорные полидентатные молекулы являются еще более сильными лигандами, при взаимодействии *en* с аквафторидами галлия большая часть фторида находится в свободном состоянии. Для комплекса  $\text{cis-GaF}_4\text{L}^-$  (*L*=монометилэтилендиамин) в растворе зафиксированы конформационные изомеры. В отличие от  $\text{Al}^{3+}$ , в реакциях с  $\text{Ga}^{3+}$  диметил- и тетраметилзамещенные диамины такие же сильные основания как и *en*. Склонность  $\text{Ga}^{3+}$  к предпочтительной

координации N-донорных лигандов обусловлена как ослаблением прочности связи Ga-F по сравнению с Al-F, так и снижением жесткости кислоты Ga<sup>3+</sup>. В ряду Al-Ga-In фторокомплексы последнего наименее устойчивы, поэтому в присутствии диаминов они полностью гидролизуются.

Этиленгликоль (ЭГ), являющийся O-донорным аналогом en, реагирует с аквафторидами алюминия иначе. В водном растворе не происходит хелатирования этиленгликоля при его координации к фторидам алюминия, молекулы гликоля, выступая как монодентатный лиганд, замещает молекулы воды в аквафторокомплексах с образованием  $AlF_4H_2O_2^-$  и  $AlF_4L_2^-$  с транс-расположением анионных лигандов. Отсутствие хелатирования этиленгликоля обусловлено тем, что хелатирование сопряжено со значительными структурными деформациями лиганда, неподеленные пары двух донорных атомов кислорода препятствуют размещению vicинальных OH-групп вблизи небольшого катиона Al<sup>3+</sup>.

Установлено, что хелатирование аминокислот в комплексах алюминия зависит от pH растворов, бидентатная координация реализуется в растворах с pH > 7, депротонированная форма аминокислоты координирует посредством  $-NH_2$  и  $COO^-$  групп с образованием пятичленного металлоцикла. В отличие от комплексов такого же состава с этилендиамном, в комплексе с глицином два фтор-иона в транс-позиции к хелатному кольцу оказываются неэквивалентными за счет различного трансвлияния N- и O-донорных атомов.

Другая аминокислота, валин, при координации к иону алюминия также образует пятичленный хелатный цикл, формирование хелатных комплексов фторидов алюминия с валином сопровождается накоплением в растворе свободного фтор-иона. Использование D,L или L-валина показало, что координирующая способность не зависит от оптической

активности. В комплексе с валином,  $\text{cis-AlF}_4\text{L}^{2-}$ , все четыре иона фтора неэквивалентны: экваториальные за счет различного транс-влияния N- и O-донорных атомов хелатного лиганда, аксиальные в результате взаимодействия через пространство аксиального лиганда с изопропильной группой валина.

Увеличение алкильной цепи в  $\beta$ -аланине имело следствием практическое отсутствие хелатирования из-за меньшей устойчивости шестичленного металлацикла. Координирующая способность аминокислот в реакциях с фторидами алюминия соответствует ряду: глицин > валин >  $\beta$ -аланин.

В комплексах с аминокислотами выявлено усиление транс-влияния O-донорного центра хелатного лиганда по орбитале O-Al-F, которое находит отражение как в хим.сдвигах, так и КСВ  $^{19}\text{F}$ .

Полученные зависимости параметров ЯМР от транс-лиганда в разнотрансовых фторокомплексах алюминия могут служить основой при изучении стерической направленности межлигандных взаимодействий в соединениях p-элементов III-й группы.

#### ВЫВОДЫ

1. Развита основные аспекты взаимного влияния лигандов в координационных соединениях p-элементов III-й группы - алюминия, галлия, индия. Рассмотрение в рамках модели КМО ненаправленного ВВЛ включило в себя изучение процессов ступенчатого комплексобразования в реакциях с конкурирующими лигандами, установление зависимости координационных чисел и конфигурации комплексов от состава координационной сферы, выявление особенностей совместимости лигандов в координационной сфере определенной конфигурации. Выяснилась особая роль Льюисовской кислотности катионов III-ей группы в проявлении тех или иных следствий ВВЛ. Оказалось, что взаимному влиянию лигандов в соединениях непереходных элементов с дефицитом валентного базиса

присуще явление конфигурационной лабильности, переход координационных соединений определенного комплексообразователя из одной структурной формы в другую. Равновесие таких перегруппировок зависит от донорных рядов лигандов, способных замещать молекулярные или ацидолиганды в комплексах с КЧ 4 или 6, причем ряд лигандов предпочитает определенную конфигурацию комплексов. Жесткие лиганды (F, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, ON<sub>3</sub>ON) с жесткими кислотами (Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>) формируют октаэдрические формы. В октаэдрической сфере In<sup>3+</sup> совмещаются жесткие (F, H<sub>2</sub>O) и мягкие (Cl, Br) лиганды, что соответствует уменьшению жесткости индия(III). Мы предположили, что эффективная внешнесферная ассоциация сольваток комплексов с ацидолигандами с образованием сольватно-разделенных ионных пар также является следствием ВВЛ и зависит от донорных свойств участвующих лигандов, которые в свою очередь формируют действие стерических факторов. Использование спектроскопии ЯМР позволило раскрыть стереохимические особенности внешнесферных ассоциатов. Направленное ВВЛ, в соответствии с модельными представлениями, разработанными для непереходных элементов, проявляется в преимущественном образовании транс-изомеров для лигандов, значительно отстоящих друг от друга в шкале ЭО (или по параметрам жесткости) - AlF<sub>4</sub>I<sub>2</sub><sup>-</sup>, InF<sub>3</sub>biruH<sub>2</sub>O и гран-изомера при сближении ЭО лигандов (InCl<sub>3</sub>biruL). Выявлена зависимость геометрической изомерии, связевой изомерии амбидентатных лигандов, конформационной изомерии координированных лигандов от ВВЛ. При формировании гетеролигандных фторокомплексов алюминия с полидентатными лигандами определяющую роль играют стерические факторы, контролируемые образованием металлоциклов. В октаэдрических комплексах с хелатными циклами обнаружена стерическая - направленность электронных эффектов межлигандных

взаимодействий.

2. Расширены существующие представления о процессах ступенчатого комплексобразования во фторидных растворах. Формирование фторокомплексов алюминия, галлия, индия в водных растворах осуществляется в результате последовательного замещения молекул воды в координационной сфере аквакатионов на ионы фтора, молекулы воды и ионы фтора совмещаются в шестикоординационном полиэдре комплексобразователя. Установлено, что максимальное координационное число по фтору уменьшается от 6 для алюминия до 4-х для галлия и не превышает 3 для индия, что соответствует уменьшению жесткости кислоты при переходе по подгруппе от алюминия к индию. В растворах алюминия и галлия одновременно сосуществуют аквафторокомплексы с разным числом ацидोलигандов в координационной сфере. Рассчитаны отношения концентрационных констант образования этих форм в растворах. Впервые идентифицированы неизвестные ранее разнолигандные фторокомплексы индия, в координационной сфере которых фтор-ион совмещается с ионами хлора, брома, иода, что не характерно для более жестких Льюисовских кислот - алюминия и галлия.

3. Рассмотрены особенности комплексобразования катионов с галогенид-ионами -  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Влияние стерического фактора - размера комплексобразователя проявляется в реализации различных КЧ. Близкие по ионному радиусу  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  образуют с указанными ионами четырехкоординационные анионные комплексы  $\text{MX}_4^-$ . Большой по объему индий (0,92 Å) проявляет тенденцию к увеличению КЧ в галогенидных комплексах по ряду  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ , в случае иодида максимальное КЧ равно 4. На основании изучения реакций перераспределения лигандов в системах  $\text{GaX}_4^- - \text{GaY}_4^-$  выявлено взаимовлияние лигандов при формировании четырехкоординационных комплексов. Наблюдаемое отклонение от статистического



распределения форм в сторону образования анионных комплексов с одинаковыми лигандами характерно для систем, содержащих лиганды значительно различающиеся по ионному радиусу,  $GaCl_4^- - GaI_4^-$ , в других системах процесс перераспределения соответствует статистике.

4. Изучено взаимовлияние галогенидных и псевдогалогенидных лигандов в комплексах алюминия, галлия, индия различной конфигурации. Обнаружено, что тиоцианат- и цианат-ионы способны замещать галогенидные ионы в четырехкоординационных комплексах алюминия и галлия с образованием анионных комплексов  $MX_{4-n}Y_n^-$ . Доказано, что координация псевдогалогенидных лигандов в этих комплексах осуществляется через атом азота. Тиоцианат-ион способен полностью заместить галогенид-ионы в четырехкоординационных комплексах алюминия, в случае галлия более типично образование разнолигандных форм, что является отражением ослабления прочности связи Ga-N по сравнению с алюминием. Идентифицированы неизвестные ранее шестикоординационные фторокомплексы алюминия и галлия, в координационной сфере которых сощещаются кислород, фтор и азот. Для алюминия предпочтительно образование фтороаква-, а для галлия фторороданокомплексов, что соответствует общей тенденции взаимодействия жесткая кислота - жесткое основание. Для катиона  $In^{3+}$  обнаружено, что взаимное влияние лигандов в шестикоординационных фторокомплексах проявляется в способе координации  $NOX^-$  ( $X = O, S$ ), в результате инверсии связи  $In-N \leftarrow In-X$  в растворе одновременно сосуществуют связанные изомеры. С увеличением числа псевдогалогенидных лигандов в комплексе координация осуществляется через атом азота.

5. Исследовано явление конфигурационной лабильности соединений алюминия, галлия, индия. Установлено, что КЧ и следовательно конфигурация координационных соединений данного центрального иона

в значительной степени зависит от лигандного набора и свойств среды. В водных растворах тригалогенидов равновесие смещено в сторону образования октаэдрических аквакатионов. В растворах алифатических спиртов соотношение четырех- и шестикоординационных форм определяется донорными свойствами ацидолигандов и растворителя, а именно, в метанольном растворе практически весь алюминий присутствует в виде комплекса  $Al(OH)_6^{3+}$ , в этаноле имеет место равновесие между шести- и четырехкоординационными формами  $Al(C_2H_5OH)_6^{3+}$ ,  $Al(C_2H_5OH)_3Cl^{2+}$ , с преобладанием октаэдрических форм. В метанольном растворе хлорида галлия наряду с комплексом  $Ga(CH_3OH)_6^{3+}$  присутствуют хлорометанольные формы и значительные количества  $GaCl_4^-$ . В растворителе средней чонорной силы - ацетонитриле тригалогениды алюминия и галлия диспропорционируют с образованием четырехкоординационных анионов  $MX_4^-$  и шестикоординационных катионов  $MX_6^{3+}$ , сосуществующих в растворе. Тригалогениды индия в растворах ацетонитрила и ГМФА диспропорционируют с образованием  $InX_4^-$  и гетеролигандных шестикоординационных комплексов  $InL_{6-n}X_n^{3-n}$ .

6. Изучена проблема последовательного замещения лигандов в комплексах одного центрального иона различной конфигурации при их совместном присутствии в растворе, что дало возможность установить ряды лигандов, предпочтительно входящих в ту или иную конфигурацию или вызывающих переход из одной структурной формы в другую. Определены ряды лигандов по их способности к замещению молекулярных и ацидолигандов в комплексах с КЧ 4 и 6. Для комплексов алюминия с КЧ 6 способность к замещению ацетонитрила уменьшается в порядке  $C_2H_5OH > H_2O > CH_3OH \gg Cl^-, Br^-$ , для четырехкоординационных комплексов донорный ряд иной  $C_2H_5OH > CH_3OH > H_2O, Cl^-, Br^- > CH_3SH$ . Для галлия в шестикоординационных комплексах последовательность соответствует  $H_2O > C_2H_5OH > CH_3OH$

$>Cl^-$  и отличается от последовательности для тетраэдрических форм  $C_2H_5OH > H_2O > Cl^- >> OH_2OH$ . Установлено, что замещение лигандов может быть причиной конфигурационной лабильности. Как правило, для жестких кислот -  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  - жесткие лиганды стабилизируют октаэдрическую конфигурацию, мягкие - тетраэдрическую.

7. Развити модельно представления о внешнесферных взаимодействиях сольватокмлексов в растворах. Основной причиной образования внешнесферных ассоциатов из координационно насыщенного комплекса и внешнесферных лигандов является электростатическое взаимодействие, которое усиливается специфическими взаимодействиями, особое значение среди которых имеет образование H-связей. Показано, что характерной особенностью спиртовых растворов  $MX_3$  ( $M = Al, Ga, X =$  галогенид-ион) является образование сольватно-разделенных ионных пар  $M(OH)^{3+} \cdot X^-$  за счет ион-ионного взаимодействия и H-связей между  $X^-$  и протонами гидроксильных групп координированных молекул спирта. Прочность и концентрация внешнесферных комплексов определяется сольватирующей способностью спирта, донорной способностью и размерами  $X^-$ , а также стericкими факторами, связанными с молекулами спирта. Внешнесферная ассоциация имеет место и в растворах галогенидов  $Al, Ga$  в диолах - этиленгликоле, 1,2-пропандиоле. Ион-фтора в роли "слабого" лиганда по отношению к  $Al^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  выступает в сильнопротондонорной среде.

8. Обсуждены стереохимические особенности внешнесферных ассоциатов. При наличии в спиртовых растворах тригалогенидов алюминия октаэдрических или других спиртовых форм и ацидлигандов ( $F^-, Cl^-, Br^-$ ) последние выбирают энергетически выгодную сольватацию в объеме раствора или на грани комплексов. Перераспределение фтора по всем существующим в растворе формам позволило не только зафиксировать их присутствие в растворе, но и обнаружить явление

изомерии внешней сферы. Разное окружение ацид-лиганда на грани октаэдра при одном составе комплекса можно считать изомерией второй координационной сферы. Изомерия такого рода найдена для сольватов, содержащих в первой сфере молекулы различных спиртов, а также для акваметанольных сольватов. Отсутствие изомерии акваспиртовых комплексов со фтор-ионом во внешней сфере в растворах этилового и пропилового спиртов связано с тем, что этанол и пропанол, в отличие от метанола, является более слабыми донорами протонов, чем вода и распределение изомеров не подчиняется вероятностному фактору, в результате чего стабилизируются определенные структуры.

9. Проанализированы геометрические аспекты ВВЛ в разнолигандных октаэдрических фторокомплексах. В шестикординационных комплексах алюминия совмещаются ионы фтора и молекулярные O-донорные лиганды, молекулы воды и амидов, причем молекулярные лиганды предпочитают транс-позицию. Во фторокомплексах индия с амидами зафиксирована связевая изомерия, для 8-замещенных амидов координация лиганда осуществляется через атом серы. В отличие от комплексов алюминия, при формировании координационной сферы индия O- и N-донорные лиганды реализуют связь через N-донорный центр. Установлено, что изомерия комплексов  $InX_3L_3$  ( $X = F, Cl$ ) зависит от ЭО лигандов X и L. Комплекс  $InF_3 \cdot 6pyH_2O$  имеет мер-конфигурацию, а  $InCl_3 \cdot 6pyH_2O$  является гран-изомерами. В комплексах  $InCl_3 \cdot 6pyH_2O$  статический транс-эффект наблюдается по связи  $Cl-In-L$ . В тетрафторокомплексах с бипиридилом, фенантролином, этилендиаминами, аминокислотами, которые при координации образуют металлоциклы, осуществляется цис-геометрия, впервые для комплексов  $cis-AlF_4^-$  с N-метильными производными этилендиамина в растворе идентифицированы конформеры с различной ориентацией метильных групп в координированном лиганде. Показано, что трансвлияние

донорных атомов бидентатных лигандов на ионы фтора по ординате L-M-F находит отражение в параметрах спектров  $^{19}\text{F}$ , что можно коррелировать с изменениями в связывании M-F.

10. Установлено, что стереохимия разнолигандных октаэдрических фторокомплексов алюминия и галлия в значительной степени определяется стерическими факторами. Этиленгликоль, являющийся O-донорным аналогом этилендиамина, не проявляет бидентатности при взаимодействии с фторидами алюминия, координируется к алюминию монодентатно с образованием транс- $\text{AlF}_4\text{L}_2^-$ . Различие между N- и O-донорными бидентатными лигандами связано с тем, что хелатирование этиленгликоля к алюминию требует значительных структурных деформаций лиганда, неподеленные пары двух донорных атомов кислорода препятствуют размещению vicinalных OH-групп гликоля вблизи небольшого катиона  $\text{Al}^{3+}$ . Среди причин, влияющих на способ координации бидентатных N-донорных лигандов, также важен стерический фактор, так наличие алкильных групп у двух донорных атомов азота этилендиамина препятствует его хелатированию в координационной сфере  $\text{Al}^{3+}$ , для большего по размеру иона галлия такое ограничение отсутствует.

Основное содержание диссертации изложено в работах (в порядке расположения материала по главам)

1. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Тарасов В.П. /ЯМР водных растворов фторокомплексов. VII Фторогалаты //Ж.структ. химии, 1974, Т.15, №2, С.200-204.
2. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П. /О составе фторокомплексов алюминия и кремнефтористоводородной кислоты в водных растворах //Коорд.химия, 1979, Т.5, №2, С.163-170.
3. Хасс.Д., Петросянц С.П., Буслаев Ю.А., Картлеб И. / Особенности образования фторидных комплексов алюминия и галлия в растворах.

//Докл.АН СССР, 1983, Т.269, №2, С.380-383.

4. Петросянц С.П., Буслаева Э.Р. /Фторокомплексы алюминия в сульфатных растворах //Коорд.химия, 1986, Т.12, №7, С.907-911.
5. Петросянц С.П., Буслаева Е.Р. /Образование фторокомплексов алюминия в присутствии конкурирующих лигандов //IV Всес.совещ."Спектроскопия координационных соединений". Тез.докл. Краснодар, 1986, С.59.
6. Петросянц С.П., Малярик М.А., Буслаев Д.А. /Смешанные галогенидные и псевдогалогенидные комплексы индия (III) в водном растворе по данным ЯМР //Коорд.химия, 1989, Т.15, №11, С.1493-1500.
7. Петросянц С.П., Малярик М.А. /Фторогалогенидные комплексы в водном растворе //VII Всес.симпозиум по химии неорганич.фторидов. Тез.докл. Полёвской, 1987, С.308.
8. Петросянц С.П., Малярик М.А. /Использование ЯМР  $^{115}\text{In}$  для изучения конфигурационного равновесия комплексов индия в растворе //VI Всес.совещ. "Спектроскопия координационных соединений". Тез.докл. Краснодар, 1990, С.94.
9. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Мельников Н.Н. /Изучение комплексобразования галлия (III) с конкурирующими лигандами методом ЯМР //Коорд.химия, 1975, Т.1, №11, С.1435-1443.
10. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Мельников Н.Н. /Исследование комплексобразования методом ЯМР на ядрах центральных ионов. 1.Неводные растворы трихлорида, трибромиде и трииодида галлия (III) //Ж. структ. химии, 1974, Т.15, №4, С.617-623.
11. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Мельников Н.Н., Петросянц С.П. /Перераспределение лигандов в тетрагалогенидных ионах галлия (III) //Докл. АН СССР, 1974, Т.216, №4, С.796-799.
12. Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Буслаев Д.А. /Химические сдвиги ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{69,71}\text{Ga}$  и константы спин-спинового

взаимодействия  $^{27}\text{Al-}^{14}\text{N}$ ,  $^{71}\text{Ga-}^{14}\text{N}$  в роданидо- и цианогалогенидных комплексах алюминия и галлия // Докл. АН СССР, 1978, Т.242, №1, С.156-159.

13. Tarasov V.P., Petrovyants S.P., Kirakosyan G.A., Buslaev Yu.A. /Spin Coupling Constants  $^{27}\text{Al-}^{14}\text{N}$  and  $^{71}\text{Ga-}^{14}\text{N}$  // "Magnetic Resonance and Related Phenomena" Proceeding of the XX-th Congress AMPERE, Tallin, 1978, Springer Verlag, P.505.

14. Тарасов В.П., Петросянец С.П., Киракосян Г.А., Буслаев В.А. /Константы спин-спинового взаимодействия  $^{27}\text{Al-}^{14}\text{N}$  и  $^{71}\text{Ga-}^{14}\text{N}$  //Семинар "Радиоспектроскопические методы исследования неорганических и координационных соединений". Тез. докл. Краснодар, 1978, С.27.

15. Тарасов В.П., Петросянец С.П., Киракосян Г.А., Буслаев В.А. /Строение разнолигандных анионных комплексов алюминия (III) и галлия (III) в растворе // Коорд. химия, 1980, Т.6, №1, С.52-60.

16. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Комплексообразование алюминия (III) с конкурирующими лигандами // XVI Всес. Чугаевское Собрание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Красноярск, 1987, С.479.

17. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Шестилигандные фторокомплексы алюминия // Ж. неорган. химии, 1988, т.33, №2, С.328-333.

8. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Фторороданидные комплексы алюминия в растворах // VIII Всес. симпозиум по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Полевской, 1987, С.307.

9. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Фторокомплексы галлия (III) в одних растворах тиоцианатов // Коорд. химия, 1989, Т.15, №11, С.1489-1492.

10. Петросянец С.П., Малярик М.А. /Фторокомплексы галлия с севдогалогенидными лигандами в водном растворе // XV Всес. съездание "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах"

Тез. докл. Иваново, 1989, С.53.

21. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаев Д.А. /Совместимость псевдогалогенидных лигандов с фтор-ионом в координационной сфере индия (III) //Ж. неорганич. химии, 1990, Т.36, №7, С.1789-1792.

22. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Буслаева М.Н., Петросянец С.П. /Исследование водных растворов электролитов методом ЯМР на ядрах катионов //Докл. АН СССР, 1973, Т.209, №4, С.832-884.

23. Тарасов В.П., Буслаева М.Н., Петросянец С.П., Буслаев Д.А. /Магнитный резонанс ядер элементов III-группы //I Всес.конференция "Применение ЯМР в исследовании неорганических соединений". Тез. докл. Казань, 1973, С.47.

24. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Петросянец С.П., Киракосян Г.А. /Особенности взаимодействия иона хлора с координированными молекулами спирта в растворах хлоридов алюминия и галлия //Докл. АН СССР, 1978, Т.241, №4, С.838-841.

25. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Петросянец С.П., Киракосян Г.А. /Образование контактных и сольватно-разделенных ионных пар в растворах галогенидов алюминия и галлия в спиртах //Коорд. химия, 1978, Т.4, №9, С.1346-1355.

26. Буслаев Д.А., Петросянец С.П., Киракосян Г.А., Тарасов В.П. /Конфигурационная лабильность и реакции комплексообразования четырех- и шестикоординационных соединений алюминия (III) и галлия (III) в растворах //XI Всес.совещание по физическим и математическим методам в координационной химии. Тез. докл. Кишинев, 1977, С.82.

27. Буслаев Д.А., Петросянец С.П., Киракосян Г.А. /Сольваты хлорида и бромиды алюминия с метиловым и этиловым спиртами //Коорд. химия, 1978, Т.4, №8, С.1275-1276.

28. Буслаев Д.А., Тарасов В.П., Петросянец С.П., Киракосян Г.А. /Конфигурационная лабильность и реакции комплексообразования четырех- и шестикоординационных соединений алюминия (III) и галлия



- (Ш) в растворах // Коорд. химия, 1977, Т.3, №, С.1316-1327.
29. Буслаев Д.А., Петросянец С.П. /Изомерия второй координационной сферы комплексов алюминия// Докл. АН СССР, 1981, Т.259, №, С.366-369.
30. Буслаев Д.А., Петросянец С.П. /Комплексы алюминия с устойчивой второй координационной сферой // Докл. АН СССР, 1981, Т.259, №, С.599-602.
31. Петросянец С.П., Буслаев Д.А. /Внешнесферные взаимодействия сольватов галлия и бериллия // Докл. АН СССР, 1982, Т.263, №, С.371-374.
32. Буслаев Д.А., Петросянец С.П. /Стереохимия второй координационной сферы комплексов алюминия // XIV Всес. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Иваново, 1981, С.40.
33. Буслаев Д.А., Петросянец С.П. /Внешнесферные взаимодействия на основе Н-связей // Конференция "Химия внешнесферных комплексных соединений". Тез. докл. Красноярск, 1983, С.4-5.
34. Buslaev Yu.A., Petrovyanets S.P. /Second Coordination Sphere of aluminium and gallium Hexacoordination Complexes // Polyhedron 1984, V.3, №, P.265-270.
35. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Специфическое взаимодействие ионов фтора с сольватами алюминия и галлия в растворах гликолей // VII Всес. симпозиум по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Душанбе, 1984, С.265.
36. Петросянец С.П., Цабель Е.Р., Буслаев Д.А. /Специфическое взаимодействие ионов фтора с сольватами алюминия и галлия в растворе этиленгликоля // Коорд. химия, 1985, Т.11, №, С.330-335.
37. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Внешнесферное взаимодействие сольватов алюминия и галлия с конкурирующими анионами в растворе 1,2-пропандиола // Коорд. химия, 1985, Т.11, №, С.755-760.

38. Петросьянц С.П., Буслаева Е.Р. /Влияние растворителя на комплексобразование алюминия //V Всес. совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. Тез. докл. Ростов-на-Дону, 1985, С.119.
39. Petrosyants S.P., Ilyin E.G., Buslaev Yu.A. /Observation by NMR method of the second and third coordination sphere //Eighth International Symposium of Solute-Solute-Solvent Interactions. Abstracts. Regensburg, 1987, P.174.
40. Буслаев Ю.А., Петросьянц С.П. /Фторокомплексы алюминия с кислород- и азот-донорными лигандами //Коорд. химия, 1981, Т.7, №4, С.516-522.
41. Петросьянц С.П., Малярик М.А. /Взаимодействие фторокомплексов индия с N-донорными лигандами по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  //V Всес. совещание "Спектроскопия координационных соединений". Тез. докл. Краснодар, 1988, С.38.
42. Петросьянц С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А. /Связевая изомерия амидных лигандов во фторокомплексах индия //Ж. неорган. химии, 1990, Т.35, №8, С.2057-2061.
43. Петросьянц С.П., Малярик М.А., Буслаев Ю.А. /Амбидентатность амидов во фторокомплексах индия (III) //XV11 Всес.Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Ижевск, 1990, С.441.
44. Петросьянц С.П., Малярик М.А. /Разнолигандные фторокомплексы индия в водном растворе //IX Всес. симпозиум по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Череповец, 1990, С.259.
45. Петросьянц С.П., Буслаева Е.Р. /Стереохимия координационных соединений алюминия (III) по данным спектроскопии ЯМР //III Всес. конференция "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". Тез. докл. Иркутск, 1989, С.15.
46. Петросьянц С.П., Буслаева Е.Р. /Особенности

- комплексообразования алюминия (III) с N- и O-донорными бидентатными лигандами //IV Всес. совещание "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" Тез. докл. Иваново, 1989, С.48.
47. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Фторокомплексы алюминия с O- и N-донорными лигандами //IX Всес. симпозиум по химии неорганических фторидов. Тез. докл. Череповец, 1990, С.258.
48. Малярик М.А., Петросянец С.П., Илюхин А.Б., Буслаев Д.А. /Фторокомплексы индия (III) с N-донорными молекулами //Ж. неорган. химии, 1991, Т.36, №1, С.2816-2820.
49. Malyarick M.A., Petrovyants S.P., Ilyuhin A.B. /Structure of Indium Trichloride Complexes with 2,2'-bipyridyl. Stereochemical Features of Pseudooctahedral Indium(III). //Polyhedron, 1992, V.11, N.9, P. 1067-1073.
50. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Фторокомплексы алюминия (III) и галлия (III) с этилендиамином и его производными //Ж. неорган. химии, 1989, Т.34, №7, С.1648-1655.
51. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Изучение координационных соединений аминокислот с фторидами алюминия методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  //X Всес. совещание "Физические методы в координационной химии". Тез. докл. Казань, 1990, С.145.
52. Петросянец С.П., Буслаева Е.Р. /Роль структурных деформаций этиленгликоля и этилендиамина в реакциях комплексообразования алюминия //Коорд. химия, 1991, Т.1, №2, С.161-163.
53. Петросянец С.П., Илюхин А.Б., Буслаев Д.А. /Кислотно-основное равновесие в растворах фторидов алюминия. Кристаллическая структура  $[\text{OH}_3\text{NH}_2\text{OH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}[\text{AlF}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  //Ж. неорган. химии, 1992, Т.37, №7, С. 1551 - 1553.
54. Петросянец С.П., Малярик М.А., Буслаева Е.Р. /Стереохимия фторокомплексов алюминия с аминокислотами //Ж. неорган. химии, 1991, Т.36, №1, С.2854-2859.

*Петросянец*

Подписано в печать 24 июня 1992 года  
Заказ № 328. Тираж 100 экз. П.л.3,1  
Отпечатано в ИИС ФИАН  
Москва, В-333, Ленинский проспект, 53