

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

ШЕВЧУК

Татьяна Семеновна

**СТРУКТУРА ВНУТРИ- И ВНЕШНЕСФЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ (II), КОБАЛЬТА (II),
МЕДИ (II) В ДВОЙНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.04 — физическая химия

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

МОСКВА — 1993

Работа выполнена в лаборатории структуры водных растворов в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научные руководители:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник **А. Ф. Борина**,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией **А. К. Лященко**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук **В. М. Валяшко**,
доктор химических наук **В. И. Ермаков**

Ведущая организация — Институт химии неводных растворов РАН, г. Иваново.

Защита состоится « ____ » _____ 1993 г. в ____ час. ____ мин. на заседании специализированного совета К.002.37.02 по защите кандидатских диссертаций в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 117907, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОНХ РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

Э. Г. Жуков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение взаимосвязи между строением координационных соединений, структурой растворов в целом и природой межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентных водно-солевых системах относится к числу центральных проблем физической и координационной химии. В рамках общей задачи особого внимания заслуживают два направления, не достаточно разработанные к настоящему времени. Целью одного из них является исследование пространственной геометрии координационного окружения, в том числе и внешнесферного, образующихся в растворе сольватокмплексов. Второе представляет собой новое направление в физико-химическом анализе, которое базируется на введении в диаграмму состав-растворимость дополнительной координаты, характеризующей молекулярные и структурные свойства раствора.

Изучение особенностей межчастичных взаимодействий и их проявлений в координационных соединениях проводится в данной работе на примере бинарных и тройных водно-солевых систем, содержащих ионы переходных металлов. Анализ состава и строения внутри- и внешнесферных ассоциатов переходных металлов в растворах представляет значительную трудность в связи с тем, что в жидкофазной системе одновременно присутствует набор лабильных комплексных соединений, отличающихся разной степенью замещения молекул воды в сольватных оболочках центрального иона. Предсказать же теоретически путем зависимость структурных характеристик комплексов от концентрации компонентов в реальных системах не удается ввиду сложности и многообразия ионных и гидратационных взаимодействий, реализующихся в водных смесях.

В процессе ступенчатого комплексобразования в растворах стереохимические особенности гетеролигандного окружения переходных металлов существенно отражаются на электронных характеристиках центрального иона. Поэтому актуальной становится задача установления соответствий между электронными характеристиками сольватокмплексов в водном растворе и строением координационных оболочек ионов переходных металлов. Решение этой проблемы включает в себя следующие аспекты:

- изучение влияния разных типов межмолекулярных взаимодействий, реализующихся в многокомпонентных водных растворах, на электронную подсистему комплекса переходного металла.

-исследование зависимости структуры ионных группировок в разбавленных и концентрированных растворах от природы центрального иона, лигандов и катионов фонового электролита, а также от матрицы раствора в целом.

-изучение взаимосвязи между видом изотермы растворимости системы и топологией диаграммы состав - свойство, получаемой другими экспериментальными методами, в частности, спектроскопическими.

Одним из методов исследования характера межмолекулярных взаимодействий в водно-солевых системах является электронная спектроскопия. Несмотря на то, что электронные спектры поглощения ионов переходных металлов в растворах представляют собой чаще всего бесструктурные полосы, полуширина которых может составлять несколько тысяч обратных сантиметров, использование метода сопоставления в интерпретации спектральных данных позволяет получать информацию о стереохимии образующихся в растворе сольваток комплексов. Суть его заключается в сравнении спектральных характеристик поглощающего центра в ряду систем одинакового состава, содержащих один или несколько варьируемых компонентов. Кроме того, одно из преимуществ электронной спектроскопии по сравнению с другими спектроскопическими методами состоит в том, что чрезвычайно малое время электронного перехода, фиксируемое этим методом, позволяет наблюдать малоустойчивые внутри- и внешнесферные координационные соединения, время жизни которых сравнимо со временем существования мгновенной I-структуры раствора. Применение теоретических подходов в исследовании электронного строения комплексов переходных металлов, а также новых численных методов разложения спектральных контуров на аддитивные составляющие также делают перспективным использование традиционного метода электронной спектроскопии для изучения природы сосуществующих в растворе форм комплексов и равновесий между ними.

Цель работы:

1. Изучить закономерности строения первой координационной сферы ионов переходных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в водных растворах: определить зависимость пространственной геометрии комплексов от специфики центрального иона и координируемых лигандов.

2. Исследовать характер процессов внешнесферного

2. Исследовать характер процессов внешнесферного комплексообразования типа $Me^{2+} - A^{n-} - R^{m+}$ в ряду переходных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в системах различных фоновых электролитов. Выяснить роль природы межчастичных и гидратационных взаимодействий в водных растворах в формировании структуры внешнесферных комплексов.

3. Изучить влияние структурных трансформаций матрицы раствора на состав и строение образующихся в насыщенных растворах ионных группировок.

4. На примере систем, содержащих ион никеля(II), проанализировать связь формы изотермы растворимости тройной водно-солевой системы с характером образующихся ионных группировок, исходя из молекулярных и структурных свойств растворов.

Научная новизна. На базе теоретических оценок энергий электронных переходов в комплексах меди(II), выполненных по методу члгового перекрывания, а также путем анализа электронных спектров ионов переходных металлов в водных растворах установлено, что вхождение лигандов в первую гидратную оболочку иона Cu^{2+} не является статистическим в смысле предпочтения лигандами определенной координационной позиции. Показано, что в отличие от случаев Ni^{2+} и Co^{2+} , в комплексах меди(II) проявляется тенденция избирательной локализации лигандов разного типа в двух неэквивалентных положениях координационного полиэдра меди(II). Предложена модель замещения молекул воды в ближайшем окружении меди(II), согласно которой, более слабые по электрохимическому ряду, чем вода, лиганды преимущественно σ -типа локализуются в апикальных позициях тетрагонально удлинённого октаэдра Cu^{2+} , в то время как π -доноры, сильные σ -лиганды и π -акцепторы занимают в основном экваториальное положение сольватоконплекса.

Выявлены закономерности образования внешнесферных комплексов ионов переходных металлов типа $Me^{2+} - A^{n-} - R^{m+}$ в тройных водно-солевых системах в зависимости от природы центрального иона и ионов A^{n-} и R^{m+} электролита. Показано, что эффект воздействия внешнесферного катиона на спектральные характеристики комплексов ослабевает в ряду: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ и в большей степени проявляется в неататных системах, чем в хлоридных и нитратных.

Определена пространственная локализация катиона во внешней сольватной оболочке Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в лабильных комплексах

соединениях при различном составе первой координационной сферы этих ионов.

Впервые с целью исследования соответствий между характером изменения диаграммы растворимости и структурными параметрами комплексов переходных металлов в насыщенных растворах многокомпонентных систем применены новые численные методы разложения широкополосных спектральных контуров на аддитивные компоненты, а также проведен анализ полученной в результате разложения диаграммы состояния иона никеля(II).

Практическая значимость. Исследование природы физико-химических свойств водных растворов, содержащих ионы переходных металлов, представляет значительный практический интерес в связи с тем, что комплексные соединения этих элементов широко применяются для получения новых материалов с заранее заданными свойствами, а также благодаря тому, что они играют значительную роль в жизнедеятельности биологических объектов.

Работа по изучению закономерностей внутри- и внешнесферного комплексообразования иона Cu^{2+} в водных растворах велась в рамках программы ВТСП по проектам ГКНТ № 422 "Соль" и № 90200 "Путь". Результаты исследования координации иона меди(II) с различными лигандами позволяют оптимизировать пути подбора водно-солевых композиций для синтеза промежуточных продуктов ВТСП на основе Y, Ba, Cu из растворов. С целью максимальной дегидратации первой координационной сферы иона Cu^{2+} в процессе криохимического синтеза рекомендовано использовать в качестве перспективных системы, содержащие лиганды, одновременно вытесняющие воду из аксиальной (OH^- , NO_3^- , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, RCOO^-) и экваториальной (NH_3 , NO_2^-) позиций координационного октаэдра Cu^{2+} .

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, среди них 7 статей и 5 тезисов докладов на Всесоюзных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XVII Всесоюзном Чугаевском Собрании (Минск 1990), VI Всесоюзном Собрании "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар 1990), X Всесоюзном Собрании "Физические методы в координационной химии" (Киев 1990), V Всесоюзном Собрании по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах (Иваново 1991), VIII Менделеевской дискуссии по проблемам растворов (Ленинград 1991), на

II Международном семинаре по химии и технологии высокотемпературных сверхпроводников (Москва 1991), Конференции молодых ученых ИОНХ АН СССР в 1990 г., на научной конференции ИОНХ РАН в 1992 году.

Объем работы. Диссертация объемом страниц состоит из введения, 5 глав, выводов и включает 26 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 211 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, определена цель исследований и дана краткая характеристика работы.

Первая глава (литературный обзор) состоит из пяти разделов и посвящена рассмотрению следующих вопросов: координация ионов в растворах и структура электролита; методы изучения межчастичных взаимодействий и строения комплексов переходных металлов в водных растворах; влияние специфики электронного строения центрального иона на структуру координационного окружения иона переходного металла; внешнесферное комплексобразование в растворах, содержащих ионы переходных металлов; связь концентрационных изменений спектральных характеристик иона Mn^{2+} с видом диаграммы растворимости многокомпонентных систем.

Показано, что имеющиеся в литературе данные по структурам ионных группировок в водных растворах не являются достаточно полными и систематизированными, что обуславливает актуальность дальнейшего исследования.

Во второй главе описаны методики и техника эксперимента. Изучение многокомпонентных водных растворов, содержащих ионы переходных металлов, проводилось методом электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения сняты в видимой области на спектрофотометре SPECORD UV-VIS и в ближней ИК-области - на приборе SPECORD NIR-61 при комнатной температуре. Среднеквадратичная погрешность определения положения максимума полосы поглощения иона переходного металла в серии измерений составляет $\pm 25 \text{ см}^{-1}$. Для анализа структуры комплексов никеля(II) в насыщенных растворах тройной системы применялось разложение спектральных контуров на составляющие с помощью обобщенного метода Алленова-Тока и метода родственных смесей Волкова, относящегося к группе Self Modeling.

Растворы всех изучаемых систем готовились из реактивов марки "х.ч" или "ч.д.а."; их концентрация определялась химическими методами или по плотности, измеряемой с точностью $\pm 0,0002$ г/см³. Отдельные реактивы синтезировались по стандартным методикам.

В третьей главе представлены результаты исследования структуры внутрисферных комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в двух- и многокомпонентных водных растворах, полученные путем анализа спектральных характеристик ионов переходных металлов. Особое внимание уделено влиянию природы центрального иона на специфику пространственного строения комплексов этих ионов.

Характер концентрационных зависимостей положения максимума полос поглощения Ni^{2+} в области 25000 см^{-1} и Co^{2+} в области 20000 см^{-1} , которые наблюдаются в растворах различных лигандов, дает основание считать, что замещение молекул воды в первой гидратной оболочке ионов Ni^{2+} и Co^{2+} происходит статистически, то есть независимо от какой-либо координационной позиции. В случае меди(II), учитывая исходную асимметрию первой координационной сферы Cu^{2+} , обусловленную проявлением эффекта Яна-Теллера в комплексах ионов с электронной конфигурацией d^9 , можно предположить, что вытеснение H_2O лигандами разного типа из неэквивалентных координационных позиций меди(II) будет характеризоваться избирательностью по отношению к некоторой выделенной позиции.

Для проверки этого предположения были проведены качественные оценки изменения энергий электронных переходов $E_1(z^2 \rightarrow x^2 - y^2)$, $E_2(xy \rightarrow x^2 - y^2)$ и $E_3(xz, yz \rightarrow x^2 - y^2)$ в гексагидратных комплексах Cu^{2+} при вхождении лигандов σ - и π -типов в аксиальные и экваториальные положения координационного октаэдра меди(II). Кроме того, были получены и проанализированы электронные спектры дивалентных и тривалентных систем, содержащих ион Cu^{2+} , в широком интервале составов. Расчеты проводились в рамках модели углового перекрытия; число входящих лигандов ограничивалось для упрощения вычислений двумя. Ось Z была направлена вдоль аксиальной связи. Замещающий воду лиганд обозначался буквой I, значки + и - соответствовали аксиальному (AI) и экваториальному (EII) лигандам. Значком / обозначалась разность энергий электронных переходов в замещенном комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-n} \text{I}_n]^{2-n}$ и в исходном аква-комплексе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Вычисления для энергий электронных переходов в комплексах Cu^{2+} в случае тетрагональной симметрии поля лигандов

записываются в виде:

$$E_1 = 2[e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O}) - e_{\sigma}^t(\text{L})];$$

$$E_2 = 3e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O}) - 4e_{\pi}^s(\text{H}_2\text{O});$$

$$E_3 = 3e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O}) - 2[e_{\pi}^s(\text{H}_2\text{O}) + e_{\pi}^t(\text{L})].$$

При вхождении двух лигандов в экваториальные позиции (симметрия поля D_{2h}) уравнения имеют вид:

$$E_1 = e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O}) + e_{\sigma}^s(\text{L}) - 2e_{\sigma}^t(\text{H}_2\text{O});$$

$$E_2 = 3/2[e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O}) + e_{\sigma}^s(\text{L})] - 2[e_{\pi}^s(\text{L}) + e_{\pi}^s(\text{H}_2\text{O})]$$

$$E_3 = 3/2[e_{\sigma}^s(\text{L}) + e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})] - [e_{\pi}^s(\text{L}) + e_{\pi}^s(\text{H}_2\text{O})] - 2e_{\pi}^t(\text{L}),$$

Челнейшие члены в случае ромбической симметрии не принимались во внимание. Результаты оценок расщепления одноэлектронных уровней энергии Cu^{2+} представлены в таблице I.

Таблица I. Зависимость изменений энергий электронных переходов в комплексах меди(II) от типа замещающего лиганда и от позиции, которую он занимает в координационном октаэдре меди(II). Симметрия поля лигандов D_{4h} и D_{2h} .

тип лиганда	E_1	E_2	E_3
	аксиальное вхождение		
1) слабый σ^a	$e_{\sigma}^t(\text{L}) < e_{\sigma}^t(\text{H}_2\text{O})$ $e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_A > e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_B$ $\Delta_1 > 0$	$e_{\pi}^s(\text{H}_2\text{O}) \sim 0$ $e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_A > e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_B$ $\Delta_2 > 0$	$e_{\pi}^t(\text{L}) \sim 0$ $e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_A > e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_B$ $\Delta_3 > 0$
2) слабый σ , π -донор	аналогично случаю 1.		$e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_A > e_{\sigma}^s(\text{H}_2\text{O})_B$ $e_{\pi}^t(\text{L}) \ll e_{\sigma}^t(\text{L}) < e_{\sigma}^s(\text{L})$ $\Delta_3 \geq 0$
3) сильный σ	обратно случаю 1.		

4) сильный σ π -акцептор	обратно случаю 1	$e_{\pi}^{\sigma}(L) \ll e_{\sigma}^{\sigma}(L) < e_{\sigma}^{\sigma}(L)$ $e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_A > e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_B$ $\Delta_3 \leq 0$
5) слабый σ	экваториальное $e_{\sigma}^{\sigma}(L) < e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)$ $e_{\pi}^{\sigma}(L) \sim 0$ $e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_A > e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_B$ $\Delta_2 < 0$ $\Delta_1 < 0$	входные $e_{\pi}^{\sigma}(L) \sim 0$ $e_{\pi}^{\sigma}(H_2O) \sim 0$ $\Delta_3 < 0$
6) слабый σ , π -донор	аналогично случаю 5	$e_{\pi}^{\sigma}(L) \lesssim 1/2 e_{\sigma}^{\sigma}(L)$ $\Delta_2 < 0$ $e_{\pi}^{\sigma}(L) \lesssim 1/2 e_{\sigma}^{\sigma}(L)$ $\Delta_3 < 0$
7) сильный σ	о б р а т н о с л у ч а ю 5	
8) сильный σ π -акцептор	обратно случаю 5	обратно случаю 6

^a По отношению к H_2O в спектроскопическом ряду.

$e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_A$ - вклад молекулы воды в энергию электронного перехода в замещенном комплексе $[Cu(H_2O)_4L_2]^{2-2n}$; $e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)_B$ - вклад в энергию перехода в исходном комплексе $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

Из таблицы I видно, что при замещении молекул воды в АП первой координационной сферы иона Cu^{2+} на более слабые по спектроскопическому ряду, чем вода, лиганды σ -типа должно происходить увеличение параметра e_{σ}^{σ} за счет ослабления аксиальной связи $Cu-L$. Принимая во внимание, что $e_{\pi}^{\sigma}(H_2O) \sim 0$, $e_{\sigma}^{\sigma}(L) < e_{\sigma}^{\sigma}(H_2O)$, можно показать, что энергия перехода E_1 , зависящая только от σ -вкладов лигандов, увеличится. То же произойдет с энергиями E_2 и E_3 . В случае вхождения в АП π -донорного лиганда π -вкладом можно пренебречь, в результате чего, согласно данным таблицы I, все

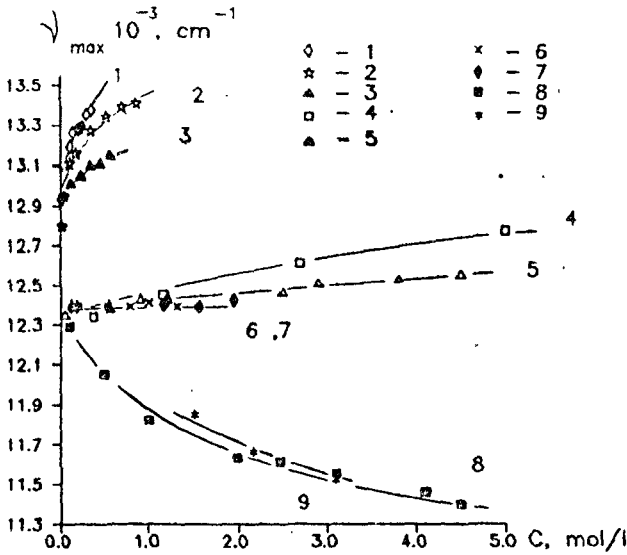


Рисунок 1. Зависимость максимума полос поглощения меди(II) ν_{max} от концентрации следующих водных растворов: 1) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 2) $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, 3) $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, 4) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.01mol/l) - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 5) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 6) $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, 7) CuSO_4 , 8) CuCl_2 , 9) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0.01mol/l) - KBr .

- - СЛАБЫЙ σ^-
- ⊙ - СИЛЬНЫЙ σ^-
- ⊕ - ДОНОР,
- ⊖ - АКЦЕПТОР
- ⊙ - КАТИОН R^+

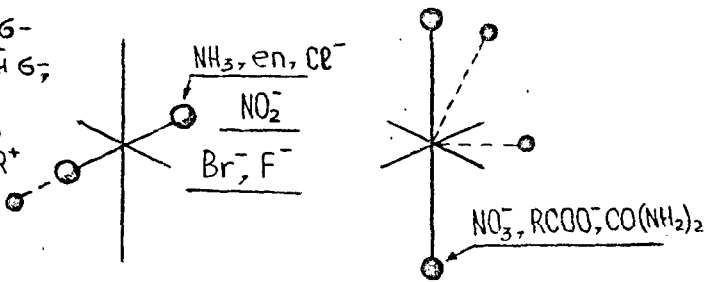


Рисунок 2. Схема расположения анионов $\text{A}^{\text{n-}}$ σ^- и π^- -типа в первой координационной сфере иона меди(II) и катионов $\text{R}^{\text{m+}}$ фонового электролита во внешней гидратной оболочке Cu^{2+} .

три электронных переходов оказываются не ниже исходных. При локализации π -доноров в ЭП будут наблюдаться обратные изменения энергий.

А логично можно рассмотреть случаи замещения H_2O в гидратной оболочке Cu^{2+} на более сильные по спектрально-химическому ряду лиганды σ - и π -типов. В соответствии с результатами оценок расщепления электронных термов Cu^{2+} можно сделать вывод о том, что если бы имело место статистическое вхождение лигандов в координационную сферу меди(II), как в случае двухвалентных кобальта и никеля, полные изменения спектров иона Cu^{2+} в водных растворах были бы близки к нулю.

Сравнение вида диаграмм состав- $\nu_{\text{макс}}$, полученной для ряда водно-солевых систем, содержащих ион Cu^{2+} (рис.1), с аналогичными зависимостями для комплексов Ni^{2+} и Co^{2+} , известными из литературы, показывает, что замещение H_2O на слабые σ -лиганды (CN_3COO^- , $CO(NH_2)_2$, $HCOO^-$, NO_3^-) приводит к сдвигу $\nu_{\text{макс}}$ в область высоких частот, в отличие от случая Ni^{2+} и Co^{2+} . Этот факт свидетельствует об усилении поля лигандов в плоскости xy удлиненного октаэдра Cu^{2+} за счет координации слабых σ -лигандов. В то же время замещение H_2O на Cl^- и Br^- приводит к уменьшению энергии $\nu_{\text{макс}}$ благодаря ослаблению экваториального z л.я.

Противоречивый характер изменения спектров меди(II) в присутствии различных лигандов в растворах можно объяснить, допуская избирательность локализации σ - и π -дативных лигандов в неэквивалентных координационных позициях иона меди(II). Действительно, сравнение экспериментально наблюдаемых концентрационных зависимостей $\nu_{\text{макс}}$ комплексов Cu^{2+} (рис.1) с результатами оценок расщеплений термов меди(II) (таб.1) позволяет сделать вывод о том, что более слабые по отношению к H_2O σ -основные лиганды типа CN_3COO^- , $CO(NH_2)_2$, $HCOO^-$, NO_3^- стремятся вытеснить молекулы воды из аксиальных позиций, в то время как π -доноры (Cl^- и Br^-), сильные σ -лиганды (NH_3 , en) и π -акцепторы (NO_2^-), наоборот, встраиваются в ЭП координационного октаэдра Cu^{2+} . Варианты локализации лигандов и вызываемые ими изменения энергий электронных переходов в комплексах Cu^{2+} схематически представлены на рис.2.

Предлагаемая модель замещения лигандов в ближайшем окружении Cu^{2+} позволяет объяснить т.н. "пентааминный эффект", наблюдаемый в растворах en и NH_4Cl с постоянным содержанием $Cu(NO_3)_2$, который

заклучается в сдвиге полосы поглощения меди(II) в низкие частоты в области высокой концентрации раствора. Согласно данным таблицы I, вхождение более сильных по отношению к воде в спектрохимическом ряду лигандов en или NH₃ в пятую, аксиальную позицию Cu²⁺ должно приводить к уменьшению расщепления электронных термов Cu²⁺ и сдвигу $\nu_{\text{макс}}$ в длинноволновую область спектра, что и наблюдается экспериментально.

Анализ структуры ряда кристаллических соединений Cu²⁺ показал, что способность меди(II) по-разному координировать лиганды σ - и π -типов проявляется также в твердофазных соединениях Cu²⁺.

Таким образом, выделены особенности пространственной геометрии первой координационной сферы Cu²⁺ в ряду переходных металлов. Показано, что вхождение лигандов разного типа в аксиальные и экваториальные позиции иона меди(II) не является статистическим, как в случае Ni²⁺ и Co²⁺. Предлагается модель замещения молекул воды в первой гидратной оболочке Cu²⁺ σ - и π -лигандами, учитывая природу лиганда и его относительное положение в спектрохимическом ряду.

В четвертой главе исследуются закономерности строения внешнесферных комплексов переходных металлов типа Me²⁺ - Aⁿ⁻ - R^{m+} в тройных водно-солевых системах, содержащих различные типы анионов Aⁿ⁻ и катионов R^{m+} фонового электролита. Ион - комплексообразователь присутствует в рассматриваемых системах в виде метки с концентрацией 0,01 моль/л. Анализируется влияние межчастичных взаимодействий на характер изменения электронных спектров комплексов Me²⁺.

Среди факторов, влияющих на состав и строение координационных оболочек переходных металлов, можно выделить следующие: ассоциация и гидратация ионов фонового электролита, конфигурационные равновесия в растворах, включающие биядерные и тетраэдрические комплексы, образование внешнесферных ассоциатов типа [Cu(H₂O)₆]²⁺...Aⁿ⁻ и [Cu(H₂O)_{6-3A}]²⁻ⁿ⁺...R^{m+} где Aⁿ⁻ и R^{m+} - соответственно, анион и катион электролита, гидролитические реакции в растворе, специфика электронного строения центрального иона и ионов среды.

При анализе спектральных характеристик переходного металла учитывался вклад каждого из перечисленных факторов в изменение

электронных параметров изучаемой системы.

Поскольку особенность электронного строения иона Cu^{2+} , обусловленная эффектом Яна -Теллера, отражается на процессе внутрисферного комплексообразования, можно предположить, что характер межчастичных взаимодействий типа $\text{Cu}^{2+} - \text{A}^{n-} - \text{R}^{m+}$ также будет зависеть от специфики природы этого иона. Результаты расчетов энергий электронных переходов в комплексах Cu^{2+} , выполненных по модели углового перекрытия для случая суперпозиции полей лигандов и внешнесферных катионов (ВСК), подтверждают эту гипотезу. Действительно, вхождение двух ВСК вслед за анионами вдоль аксиальной оси тетрагонально искаженного октаэдра Cu^{2+} должно приводить к увеличению расщепления электронных термов Cu^{2+} . в то же время наложение поля четырех катионов в экваториальной плоскости и поля лигандов, сохраняющего симметрию общего поля D_{4h} , будет приводить к уменьшению расщепления термов Cu^{2+} и сдвигу полосы поглощения Cu^{2+} в область низких частот. Локализация ВСК, понижающая симметрию общего поля, отразится на увеличении энергий электронных переходов в комплексе Cu^{2+} . Степень воздействия ВСК на спектральные характеристики меди(II) пропорциональна ионному потенциалу катиона Z/R . Схема возможного расположения ВСК в комплексе меди(II) показана на рис.3.

Для того чтобы определить симметрию поля ВСК в тройных водно-солевых системах, например, в хлоридных (рис.4), был проанализирован порядок кривых на диаграммах состав- $\nu_{\text{макс}}$ полученных для систем с сильной и слабой ассоциацией типа $\text{Cu}^{2+} - \text{A}^{n-} - \text{R}^{m+}$. В качестве исходной системы без внешнесферных взаимодействий указанного вида были выбраны серии растворов CuCl_2 с NH_4Cl или с HCl . В водных растворах соляной кислоты и хлорида аммония ионы H^+ и NH_4^+ образуют направленные Н-связи и экранируются молекулами воды гидратной оболочки, т.е. для них встраивание в координационную сферу иона Cu^{2+} не характерно. Роль фонового электролита при этом сводится к поставлению анионов в раствор, что приводит к росту числа хлорокомплексов Cu^{2+} . В области высокой концентрации фонового электролита кривые зависимости $\nu_{\text{макс}}$ отвечающие всем рассматриваемым системам за исключением $\text{YCl}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, лежат ниже исходных кривых. Этот факт свидетельствует в пользу предпочтительной локализации катионов в экваториальном положении второй координационной сферы Cu^{2+} и, кроме

того, указывает на доминирующее влияние процесса внешнесферного комплексобразования на изменение $\nu_{\text{макс}}$ спектров Cu^{2+} в ряду $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ в рассматриваемых системах. Действительно, эффект ассоциации ионов фонового электролита уменьшается при переходе от Cs^+ к Li^+ , поэтому кривые, отвечающие растворам наиболее ассоциированных электролитов, должны были бы лежать выше исходной кривой, поскольку концентрация свободных ионов Cl^- в них была бы ниже.

Исходя из ионных потенциалов катионов, расщепление энергетических уровней Cu^{2+} , а значит, и сдвиг $\nu_{\text{макс}}$ в область высоких частот, должны уменьшаться в ряду $\text{Sr}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Y}^{3+}$. Однако сильно гидратированный ион Li^+ и в меньшей степени ион Na^+ оказывают более слабое влияние на расщепление термов Cu^{2+} по сравнению с K^+ , Cs^+ и Ba^{2+} . Таким образом, наблюдаемая последовательность кривых на рис.4 может быть объяснена разной степенью гидратации катионов, а совпадение в пределах ошибок измерений кривых, отвечающих KCl , CsCl и BaCl_2 - по-видимому, за счет различной ассоциации ионов этих электролитов. Малое отклонение кривой, отвечающей YCl_3 , от исходной (NH_4Cl) происходит, вероятно, как за счет сильной ассоциации иттрия(III) с ионами Cl^- , так и его гидратации.

Изменения $\nu_{\text{макс}}(\text{R}^{n+})$ в растворах нитритов и последовательность влияния ВСК ($\text{K} \sim \text{Cs} > \text{Li} \sim \text{Na} > \text{Y} \sim \text{Ba}$) могут быть объяснены в той же схеме при условии локализации катионов на гранях координационного октаэдра Cu^{2+} . При этом увеличение расщепления термов меди (II), согласно оценкам энергий электронных переходов в комплексах Cu^{2+} , будет максимально в случае негидратированных катионов Cs^+ , K^+ , что и наблюдается экспериментально.

Сравнительный анализ диаграммы состав-свойство в рядах ацетатных систем, содержащих ион Cu^{2+} , позволяет заключить, что ВСК, вероятно, встраивается во вторую координационную сферу меди(II) вдоль аксиальной оси либо на гранях или ребрах октаэдра Cu^{2+} (см.рис.3). В растворах нитратов, как было показано, эффекты внешнесферного воздействия катионов на комплексы Cu^{2+} проявляются в незначительной степени.

Поскольку природа центрального иона существенно влияет на структуру ионных группировок в растворах, представляет интерес сравнить характер внешнесферного комплексобразования

Рисунок 3. Схема пространственной локализации катиона во внешней координационной сфере иона переходного металла при различном лигандном составе комплекса.

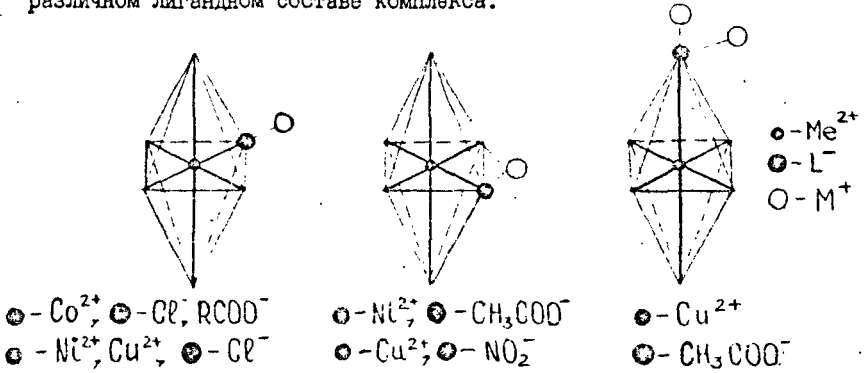
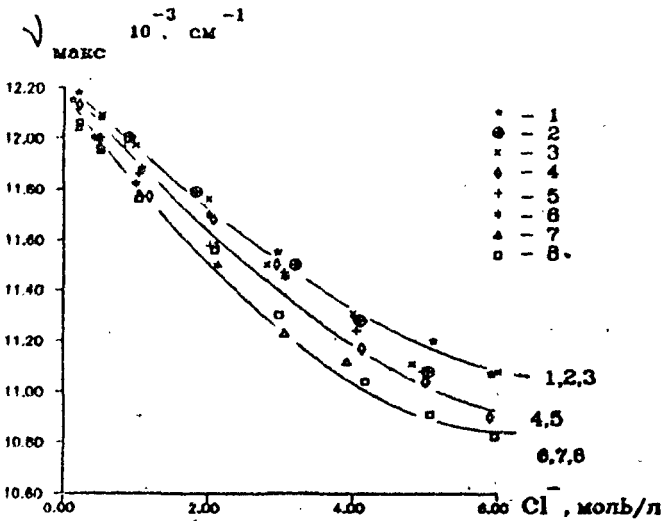


Рисунок 4. Зависимость максимума полосы поглощения Cu^{2+} $\nu_{\text{макс}}$ в растворах, содержащих CuCl_2 (0.01 моль/л), от концентрации анионов фонового электролита: 1- NH_4Cl , 2- HCl , 3- YCl_3 , 4- LiCl , 5- NaCl , 6- BaCl_2 , 7- KCl , 8- CsCl .



в ряду переходных металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Из литературы известно, что локализация ВСК вслед за анионами в комплексах Ni^{2+} , Co^{2+} приводит к уменьшению расщепления электронных термов этих ионов. При вхождении ВСК на грани или ребра координационного октаэдра картина становится обратной. Поэтому о типе симметрии образующихся внешнесферных комплексов можно судить, так же, как и в случае меди(II), сравнивая порядок кривых концентрационных зависимостей $\nu_{\text{макс}}$, отвечающих системам с разной степенью воздействия ВСК на спектральные параметры центральных ионов. Последовательность кривых на диаграмме состав- $\nu_{\text{макс}}$ в спектрах Ni^{2+} и Co^{2+} в растворах хлоридов щелочных металлов ($\text{NH}_4^+ > \text{Li}^+ \sim \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \sim \text{Cs}^+$) свидетельствует о предпочтительной локализации ВСК за лигандами Cl^- на продолжении оси $\text{Me}^{2+} - \text{Cl}^-$ (рис.3), а также указывает на доминирующую роль внешнесферных взаимодействий в изменении спектральных характеристик Ni^{2+} и Co^{2+} . При этом воздействие ВСК уменьшается при переходе от негидратированных K^+ , Rb^+ , Cs^+ к гидратированным Li^+ и Na^+ , что связано с возрастанием ионного радиуса гидратированных катионов по сравнению с негидратированными. Разная степень ассоциации ионов электролита в водных растворах также оказывает влияние на су-марный сдвиг $\nu_{\text{макс}}$ и, по-видимому, может служить объяснением наблюдаемого взаиморасположения кривых в группах гидратированных и негидратированных катионов.

Сравнение масштаба изменения $\nu_{\text{макс}}$ в спектрах Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} (с постоянной концентрацией иона-метки 0.015, 0.015 и 0.01 моль/л, соответственно) в области концентрации хлорид-иона 4-5 моль/л показывает, что разность значений $\nu_{\text{макс}}$ полос поглощения этих металлов в растворах NH_4Cl и CsCl уменьшается от $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ в случае Cu^{2+} до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ в случае Ni^{2+} и Co^{2+} , соответственно. Число катионов во внешней координационной сфере центрального иона зависит от степени замещения молекул воды на A^{n-} в его первой гидратной оболочке и должно расти с уменьшением заряда комплекса $\text{Co}[(\text{H}_2\text{O})_{6-2\text{A}}]^{2-n}$.

Анализ литературных данных по константам устойчивости хлоро-комплексов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , полученных при сравнительных условиях в растворах, содержащих хлориды переходных металлов, а также данных по рентгеновской дифракции растворов систем $\text{M}_2\text{Cl}_2 - \text{RCl} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} ; $\text{R}^+ = \text{Li}^+$, H^+) показал, что среднее

число анионов Cl^- в первой координационной сфере переходных металлов увеличивается в ряду $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$. Поскольку число катионов во внешней координационной сфере пропорционально среднему числу анионов в первой гидратной оболочке центрального иона и должно возрастать в той же последовательности, суммарный эффект воздействия ВСК на спектральные характеристики центрального иона, исходя из вышесказанного, должен быть минимален в случае Co^{2+} и максимален в случае Cu^{2+} . Это согласуется с полученными нами данными по изменению $\nu_{\text{макс}}$ полос поглощения ионов переходных металлов в растворах с сильными и слабыми катион-катионными взаимодействиями.

Аналогично рассматриваются изменения спектров Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в ацетатных системах, содержащих ионы щелочных металлов. На основании сравнения вида диаграмм состав- $\nu_{\text{макс}}$ в рядах изучаемых систем делаются заключения о том, что в системах $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{R}(\text{CH}_3\text{COO}) - \text{H}_2\text{O}$, как и в растворах, содержащих хлориды переходных и щелочных металлов, внешнесферные взаимодействия оказывают существенное влияние на изменение спектральных характеристик центральных ионов. Если в ацетатных растворах с Co^{2+} имеет место суперпозиция полей ВСК и лигандов одинаковой симметрии, то в системах, содержащих Ni^{2+} , симметрия общего поля оказывается ниже симметрии поля лигандов. В комплексах Cu^{2+} в рассматриваемых электролитах ВСК локализуется либо вслед за CH_3COO^- вдоль аксиальной оси, либо на гранях (ребрах) координационного октаэдра Cu^{2+} (рис.3).

Таким образом, природа центрального иона и лиганда существенно влияет на характер внутри- и внешнесферных взаимодействий и отчетливо проявляется в изменении спектральных характеристик Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} в ацетатных системах. Эффект действия ВСК возрастает в ряду $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ и в общем случае больше по абсолютному значению в ацетатных системах, чем в хлоридных. Наблюдаемую последовательность изменения $\nu_{\text{макс}}$ полосы поглощения ионов каждого из рассматриваемых переходных металлов можно объяснить поляризующим действием ВСК с учетом их гидратации и ассоциации с анионом фонового электролита. Эффект воздействия ВСК минимален в случае гидратированных Li^+ и Na^+ и максимален в случае негидратированных K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

В пятой главе представлены результаты исследования строения и состава ионных группировок в водно-солевых системах $\text{NiCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{KCH}_3\text{COO} - \text{H}_2\text{O}$. Проводится анализ межчастичных взаимодействий в насыщенных растворах этих систем, а также выделяется влияние структуры внешней матрицы на характер комплексобразования ионов Ni^{2+} . С этой целью устанавливаются соответствия между изменениями спектральных характеристик иона Ni^{2+} и изотермой растворимости каждой из систем.

Как видно из рис.5, точки перегибов на графике концентрационной зависимости $\nu_{\text{макс}}$ отвечают характеристическим точкам диаграммы растворимости системы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{KCH}_3\text{COO} - \text{H}_2\text{O}$, что является отражением структурных преобразований в растворах. Показано, что состав комплексов Ni^{2+} в жидкой фазе на каждом участке диаграммы растворимости можно определить, зная состав соответствующей твердой фазы и исследуя характер изменения $\nu_{\text{макс}}$ и молекулярного коэффициента экстинкции ϵ в комплексах Ni^{2+} . В частности, возрастание растворимости ацетата никеля(II) на втором участке концентрации (3,5-6 моль/л) объясняется накоплением в растворах группировок, содержащих во внешней координационной сфере Ni^{2+} ионы калия(I), что отражается на некотором замедлении в изменении $\nu_{\text{макс}}$ и ϵ . Образование ассоциатов типа $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-} \dots \text{K}^+$, по-видимому, и является основой для кристаллизации двойной соли в системе.

Влияние матрицы раствора на состав и молярные соотношения комплексов Ni^{2+} в насыщенных растворах изучено на примере системы $\text{NiCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для определения сосуществующих в растворе форм комплексов Ni^{2+} было проведено разложение широкополосных спектров Ni^{2+} на аддитивные составляющие с помощью обобщенного метода Аленцева-Фока и метода родственных смесей Волкова, относящегося к группе Self Modeling.

Во всех спектрах устойчиво выделялось только два компонента с $\nu_{\text{макс}}(\text{I}) = 25320 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{макс}}(\text{II}) = 23720 \text{ см}^{-1}$. Разброс точек максимума на $\pm 80 \text{ см}^{-1}$ от среднего значения объясняется частичным перевешиванием исходных спектров один из другого и может быть отнесен за счет недостатков обоих методов. Интенсивность каждой из двух форм может быть представлена в виде $I_i = \epsilon_i \alpha_i$, $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, где ϵ_i - коэффициент экстинкции i-ой формы в максимуме полосы поглощения в спектре этой формы, а α_i - ее относительная доля. Смещение

максимума огибающей суммарного спектра в ту или иную спектральную область означает превалирование в спектре интенсивности одной из аддитивных составляющих, что является результатом изменения либо доли этой формы при постоянных ϵ_1 , либо одновременной вариацией ϵ_1 и α_1 .

Полученные в результате разложения спектров данные по интенсивностям компонентов сравнивались с литературными данными, описывающими зависимость спектральных характеристик Ni^{2+} от концентрации мочевины в изучаемой системе $NiCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$.

Рисунок 5. 1)- Изотерма растворимости системы $Ni(CH_3COO)_2 - KCH_3COO - H_2O$ при $25^\circ C$ и 2)- зависимость положения максимума полосы поглощения никеля(II) ν_{max} в области 25000 см^{-1} от концентрации KCH_3COO в насыщенных растворах системы.

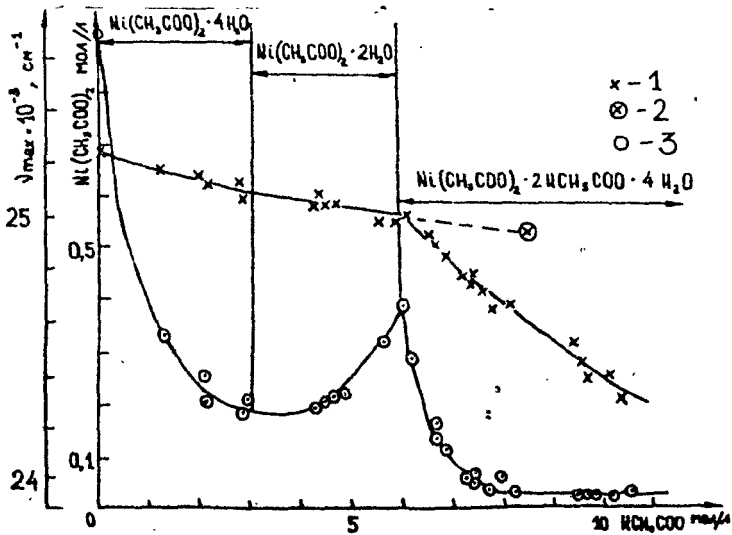
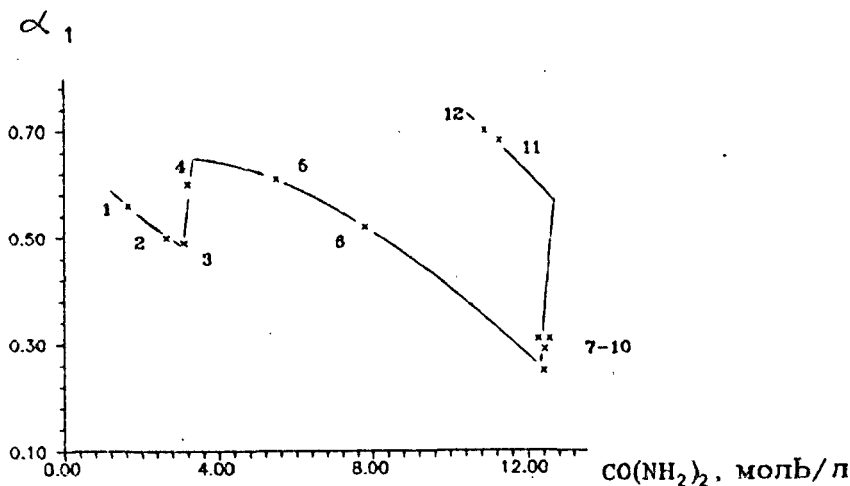


Рисунок 6. Диаграмма состояния иона Ni^{2+} в растворах системы $NiCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$, полученная на основании результатов анализа разложения спектров на составляющие. Показано изменение мольной доли первой формы, мольная доля второй формы находится из соотношения: $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$.



Совокупный анализ спектроскопической и физико-химической информации, характеризующей данную систему, позволил объяснить особенности изменения интенсивности составляющих компонентов и определить коэффициенты экстинкции и относительные доли каждой из форм на всем интервале составов. В таблице 2 приводятся значения ϵ выделенных форм; на рисунке 6 показана диаграмма состояния иона Ni^{2+} в насыщенных растворах системы $NiCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$, представляющая соотношение мольных долей α_1 и α_2 форм I и II комплексов Ni^{2+} на каждом участке концентрации карбамида.

Близость частоты максимума полосы поглощения одного из компонентов ($\nu_{\text{макс}}=25320 \text{ см}^{-1}$) к максимуму полосы поглощения в спектре аквакомплекса $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ($\nu_{\text{макс}}=25400 \text{ см}^{-1}$) позволила предположить, что первой формой в системе $NiCl_2-CO(NH_2)_2-H_2O$ является гексагидрат никеля(II), что подтверждается также

характером изменения ее доли на начальном участке концентрации карбамида до ~ 3 моль/л (таб. I, рис. 6). Второй компонент с $\nu_{\text{макс}} = 23720 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к низкосимметричному комплексу Ni^{2+} , в котором часть молекул воды замещена на мочевины. Характер процессов внутрисферного комплексообразования в системе позволяет предположить существование более чем двух форм комплексов Ni^{2+} в растворах. Вторая форма, вероятнее всего, представляет собой совокупность компонентов, отвечающих нескольким смешанным водно-карбамидным комплексам Ni^{2+} , спектры которых как бы вложены друг в друга, либо имеют один неперекрываемый участок, поэтому второй компонент может рассматриваться как отвечающий электронному переходу в низкосимметричном комплексе $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{urea})_n]^{2+}$ с переменным "n".

На первом участке концентрации карбамида (см. таб. 2), как было показано, происходит интенсивное замещение молекул воды на мочевины, что отражается в росте доли второй формы комплексов Ni^{2+} в этой области.

При переходе во вторую концентрационную область (таб. 2) наблюдается резкое изменение α_1 и α_2 в узком интервале концентрации карбамида (рис. 6), что объясняется переходом к новой, более структурированной области растворителя, определяемой мочевиной. Рост числа аквакомплексов Ni^{2+} на переходном участке при сохранении величин ϵ_1 можно объяснить частичным выходом молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ из первой координационной сферы Ni^{2+} для участия в образовании структур, отвечающих второму концентрационному интервалу.

Существенное отличие коэффициентов экстинкции Ni^{2+} в области 3 от значений, соответствующих другим концентрационным интервалам, связано, вероятно, с особенностями комплексообразования иона Ni^{2+} в новой матрице раствора. При этом максимально благоприятной с точки зрения стерических ограничений оказывается, по-видимому, присоединение карбамидных комплексов Ni^{2+} к уже существующим в растворе ассоциатам мочевины. Локализация же гексагидратов Ni^{2+} в областях между структурированными участками приводит, вероятно, к такому искажению координационной оболочки центрального иона, которое выражается в значительном увеличении коэффициента экстинкции этого комплекса.

По мере приближения составов насыщенных растворов системы к раствору без никеля(II) (участок 4 таблицы 2) обособление

Таблица 2. Значения коэффициентов экстинкции ϵ_1 и ϵ_2 первой и второй форм никеля(II), выделенных в результате разложения спектров, в растворах системы $\text{NiCl}_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ в указанных интервалах концентрации карбамида, границы которых отвечают соответствующим номерам спектров.

область конц. карбам.	номера спектр.	конц. Ni^{2+} , моль/л	конц. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ моль/л	ϵ_1	ϵ_2
I переходн	I-3	$\sim 4.4 - 4.8$	$\sim 1.7 - 3.1$	6.1 ± 0.2	10.1 ± 0.2
	4	~ 4.3	~ 3.2	6.0	10.2
2	6-7	$\sim 3.2 - 2.7$	$\sim 5.5 - 12.7$	6.6 ± 0.1	10.4 ± 0.1
3	8-10	$\sim 2.7 - 1.82$	$\sim 12.7 - 12.3$	16.2 ± 0.2	6.7 ± 0.3
4	II,12	$\sim 0.9 - 0.4$	$\sim 11.3 - 11.0$	6.8 ± 0.4	10.8 ± 0.3

ассоциатов мочевины при ее кристаллизации должно приводить к возникновению областей раствора, в которых комплексы Ni^{2+} находятся преимущественно в водном окружении. Как видно из таб.2. рассчитанные оптимальные значения ϵ_1 и ϵ_2 для области 4 действительно оказываются близкими к коэффициентам экстинкции полос в области I. Мольные доли выделенных форм изменяются при этом в соответствии с рис.6.

Таким образом, показано, что изломы на кривых зависимости α_1 и α_2 рисунка 6 отвечают особым точкам физико-химической диаграммы системы и соответствуют изломам на кривых концентрационных зависимостей $\nu_{\text{макс}}$ и ϵ спектров поглощения иона Ni^{2+} . Полученная диаграмма состояния иона Ni^{2+} в растворах системы $\text{NiCl}_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ позволяет на молекулярном уровне понять особенности топологии изотермы растворимости изучаемой системы, а также выделить влияние структуры внешней матрицы на состав и строение ионных группировок в растворах.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа концентрационных зависимостей спектральных характеристик Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в рядах двойных и тройных водно-солевых систем показано, что замещение молекул воды в первой координационной сфере иона Cu^{2+} лигандами различной природы является избирательным по отношению к двум неэквивалентным координационным позициям Cu^{2+} . В комплексах Ni^{2+} и Co^{2+} вытеснение H_2O из гидратной оболочки является статистическим.

2. Предложена модель заполнения лигандами координационных позиций в комплексах Cu^{2+} , согласно которой более слабые по спектрохимическому ряду, чем вода, о-лиганды занимают аксиальные позиции тетрагонально искаженного октаэдра Cu^{2+} . Сильные о-лиганды, π -доноры и π -акцепторы локализуются в экваториальных положениях Cu^{2+} .

3. Выявлены общие тенденции образования ассоциатов типа $\text{Me}^{2+} - \text{A}^{n-} - \text{R}^{m+}$ в тройных водно-солевых системах с различными ионами A^{n-} и R^{m+} фонового электролита. Установлен тип локализации внешнесферного катиона R^{m+} во второй координационной сфере ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Показано, что в области высокой концентрации фонового электролита (> 3 моль/л) в системах с хлоридами переходных и щелочных металлов катион R^{m+} встраивается вслед за Cl^- на продолжении оси $\text{Me}^{2+} - \text{Cl}^-$. В ацетатных системах, содержащих ион Cu^{2+} , ВСК занимает позицию либо вслед за CH_3COO^- вдоль аксиальной оси, либо на гранях (ребрах) координационного октаэдра Cu^{2+} . В случае Ni^{2+} катионы располагаются также на гранях координационного октаэдра, в отличие от комплексов Co^{2+} , где имеет место суперпозиция полей аксионов и ВСК одинаковой симметрии. В нитритных системах катион также локализуется на гранях полиэдра Cu^{2+} .

4. Наблюдаемый порядок концентрационных зависимостей $\nu_{\text{макс}}$ полос поглощения в спектрах ионов переходных металлов объясняется поляризующим действием ВСК с учетом их гидратации и разной степени ассоциации с анионами электролита.

5. Эффект воздействия ВСК на электронные характеристики комплексов Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} максимален в случае погидратированных катионов Cs^+ , Rb^+ , K^+ и минимален в случае гидратированных Li^+ и Na^+ .

6. Внешнесферное влияние катиона на комплекс переходного металла возрастает в ряду $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ и в общем случае

больше в ацетатных системах, чем в хлоридных.

7. Установлена корреляция между изменением изотермы растворимости и видом концентрационной зависимости спектральных характеристик ионов переходных металлов на примере систем $\text{NiCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{KCN}_3\text{COO} - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что характеристические точки диаграммы состав-растворимость насыщенных растворов этих систем совпадают с точками перегибов на графиках состав- $(\nu_{\text{макс}} \cdot \epsilon, \text{ мольная доля комплекса})$; наблюдаемая взаимосвязь является отражением структурных трансформаций в растворах.

3. Путем разложения спектральных контуров на составляющие получена полная диаграмма состояния иона Ni^{2+} в насыщенных растворах системы $\text{NiCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и рассчитаны молекулярные коэффициенты экстинкции образующихся в растворах форм комплексов Ni^{2+} на всем концентрационном интервале карбамида. Показано, что изменение структуры матрицы раствора в целом приводит к вариации мольных долей и коэффициентов экстинкции комплексов Ni^{2+} .

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Антипова-Каратаева И.И., Лященко А.К. Особенности координации меди(II) в водных растворах. - Ж. неорг. химии. 1990, т.35, № II, с.2955.

2. Борина А.Ф., Орлова В.Т., Шареналиева С.К., Попова С.А., Шевчук Т.С. Связь изотермы растворимости в системе $\text{KCN}_3\text{COO}-\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ со структурными группировками Ni(II) в насыщенных растворах. - Ж. неорг. химии, 1990, т.35, № 10, с.2668.

3. А.Ф.Борина, Шевчук Т.С., И.И.Антипова-Каратаева, А.К.Лященко. Особенности замещения лигандами молекул воды в координационном октаэдре меди(II) в водных растворах. - В сб. 17 Всесоюзного Чугаевского совещания. Тезисы докладов. Минск, 1990, с.585.

4. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Лященко А.К. Ближний порядок окружения меди (II) в водных растворах по данным спектроскопического и квантовохимического методов. - В сб. 6 Всесоюзного совещания "Спектроскопия координационных соединений". Тезисы докладов. Краснодар, 1990, с.30.

5. Лященко А.К., Шевчук Т.С., Борина А.Ф. О структурном механизме образования ВСП-фаз. - Доклады Академии Наук, 1991, т.318, № I, с.136.

6. Лященко А.К., Шевчук Т.С., Борина А.Ф. Сольватация и

комплексобразование при неэквивалентных позициях первой координационной сферы ионов. - В. сб. 5 Всесоюзного совещания по проблемам сольватации и комплексобразования в растворах. Тезисы докладов в. Иваново, 1991, с.104.

7. Lyaschenko A.K., Shevchuk T.S., Borina A.F. Structural mechanism of copper(II) oxide superconductor formation. - Тезисы докладов II International Workshop on chemistry and technology of high temperature superconductors. Moscow, 1991, p.48.

8. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Лященко А.К. Особенности внешнесферных взаимодействий типа $Me^{2+} - A^{n-} - R^{m+}$ в многокомпонентных водных растворах с Cu^{2+} . - Ж.неорг.химии, 1992, т.37, № 7, с.1657.

9. Шевчук Т.С., Борина А.Ф., Волков В.В. Изучение комплексобразования в системе $NiCl_2 - CO(NH_2)_2 - H_2O$ методом электронной спектроскопии путем разложения спектральных контуров на аддитивные составляющие. - Ж.неорг.химии, 1992, т.37, № 6, с.1355.

10. Шевчук Т.С., Борина А.Ф. Характер внешнесферных взаимодействий типа $Me^{2+} - A^{n-} - R^{m+}$ в водных растворах хлоридов переходных и щелочных металлов. - Ж.неорг.химии 1993, т.38, № 3, с.

11. Шевчук Т.С., Борина А.Ф. Особенности внешнесферных взаимодействий типа $Me^{2+} - A^{n-} - R^{m+}$ в водных растворах ацетатов переходных и щелочных металлов. Ж.неорг.химии, 1993, т.38, № , с.