

УДК 543.422.23

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ, В. П. ТАРАСОВ,
Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, С. П. ПЕТРОСЯНЦ

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГАНДОВ В ТЕТРАГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНАХ ГАЛЛИЯ(III)

Исследование реакций перераспределения лигандов стало возможным лишь при развитии спектральных методов, которые не только фиксируют каждую форму в растворе, но и дают возможность определить ее концентрацию. При малой разнице в энергии химической связи центрального атома с лигандами обмен лигандов определяется главным образом изменением энтропии, т. е. имеет место статистическое или случайное перераспределение лигандов. Хартман и Шробилген ⁽¹⁾ изучили перераспределение Cl^- , Br^- и I^- между комплексными тетрагалогенидами бора(III) методом я.м.р. ¹¹B и показали, что в системе с участием каждой пары галогенид-ионов перераспределение носит статистический характер. Расчет констант равновесия при перераспределении F^- и Cl^- в тригалогенидных комплексах бора с Me_2S по реакциям



показал, что $K_1 = 6,3 \pm 3,0$ и $K_2 = 2,3 \pm 0,7$ ⁽²⁾. В растворе BF_3 и BCl_3 в метиловом эфире K_1 и K_2 равны 0,80 и 0,23 соответственно ⁽³⁾, а константы перераспределения лигандов для тех же тригалогенидов в 1,1-дихлорэтаноле составляют 2,4 и 1,4 ⁽⁴⁾. При условии статистического перераспределения $K_1 = K_2 = 0,33$. Как отметили Була и Хартман ⁽²⁾, комплексообразование смешанных фторохлоридов бора с Me_2S вызывает их разложение. В системах с участием BCl_3 , BBr_3 , BI_3 и Me_2S методом я.м.р. ¹H были обнаружены все комплексы со смешанными лигандами и в том числе $\text{Me}_2\text{SBClBrI}$, причем перераспределение в случае Cl^- и Br^- близко к статистическому. Кидд и Грюа ⁽⁵⁾ показали, что в растворах солей алюминия состава NR_3AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в дихлорметане обмен галогенид-ионами между тетрагалогенидалюминатными анионами происходит довольно легко и в растворе существуют все 12 смешанных двойных и тройных комплексов. Джонс ⁽⁶⁾ также применил метод я.м.р. ²⁷Al для изучения перераспределения Cl^- и Br^- между тетрагалогенидалюминатами в ацетонитриле при различных соотношениях $\text{Cl}:\text{Br}$. Найденные им константы перераспределения для AlCl_3Br^- , $\text{AlCl}_2\text{Br}_2^-$ и AlClBr_3^- равны $K_1 = 0,35$, $K_2 = 0,8$ и $K_3 = 0,425$, а расчетные значения $K_1 = K_3 = 0,375$ и $K_2 = 0,444$, т. е. анион $\text{AlCl}_2\text{Br}_2^-$ распадается в несколько большей степени, чем анион с тремя одинаковыми атомами во внутренней сфере комплекса.

Нами метод я.м.р. на ядрах ⁶⁹Ga и ⁷¹Ga применен к исследованию перераспределения лигандов Cl^- , Br^- и I^- между комплексными тетрагалогениданионами галлия(III) в растворах ацетонитрила. Ранее было показано, что тригалогениды галлия в ацетонитриле (ΔH) подвергаются реак-



Таким образом, представлялась возможность провести реакции перераспределения галоген-ионов между комплексными анионами галлия, используя растворы тригалогенидов.

Спектры я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga записывались при $23 \pm 2^\circ$ на частоте 6 Мгц с использованием фазового детектирования. Частота модуляции 15 гц. Амплитуда модуляции не превышала $1/6$ ширины резонансной линии. Регистрировалась производная дисперсии. Химические сдвиги резонансных

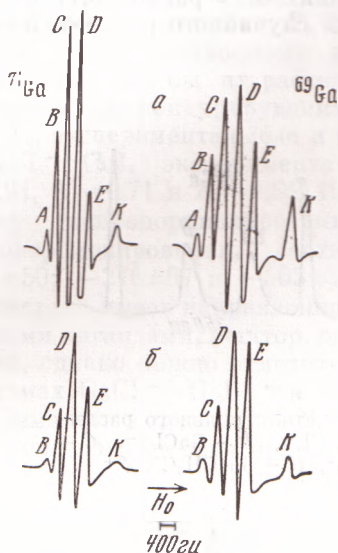


Рис. 1

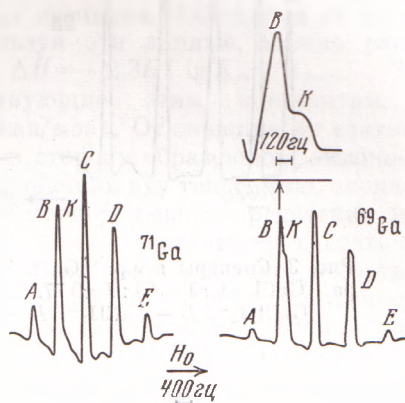


Рис. 2

Рис. 1. Спектры я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga ацетонитрильных растворов $\text{GaCl}_3 + \text{GaBr}_3$. $\text{Cl}:\text{Br}=0,85$ (a), $0,48$ (б). A — GaCl_4^- , B — GaCl_3Br^- , C — $\text{GaCl}_2\text{Br}_2^-$, D — GaClBr_3^- , E — GaBr_4^- , K — $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

Рис. 2. Спектры я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga ацетонитрильного раствора $\text{GaBr}_3 + \text{GaJ}_3$, $\text{Br}:\text{J}=1,49$. A — GaBr_4^- , B — GaBr_3J^- , C — $\text{GaBr}_2\text{J}_2^-$, D — GaBrJ_3^- , E — GaJ_4^- , K — $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

сигналов были измерены относительно внешнего эталона — водного раствора перхлората галлия. Синтез трихлорида галлия был осуществлен по методике, описанной в (7), а трибромида и трииодида в соответствии с (8).

Спектр я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga растворов тригалогенидов галлия в ацетонитриле состоит из двух сигналов, отнесенных нами к формам $\text{Ga}(\text{АН})_6^{3+}$ с химическим сдвигом 72 м.д. и GaX_4^- с химическими сдвигами -323 м.д. для тетрагалид-, -140 м.д. для тетрабромид- и 507 м.д. для тетраиодид-анионов галлия. При смешивании растворов двух тригалогенидов галлия происходят реакции перераспределения с образованием смешанных тетрагалогенидных анионов $\text{GaX}_n\text{Y}_{4-n}^-$ ($n=0-4$) и довольно быстро устанавливается равновесие между ними. На рис. 1 приведены спектры ацетонитрильных растворов $\text{GaCl}_3 + \text{GaBr}_3$. При соотношении $\text{Cl}:\text{Br}=0,85$ в спектре наблюдалось 5 сигналов от анионных форм $\text{GaCl}_n\text{Br}_{4-n}^-$ и в сильном поле сигнал от катионной формы $\text{Ga}(\text{АН})_6^{3+}$. Оценка интенсивностей сигналов анионных форм соответствует случайному перераспределению. При отношении $\text{Cl}:\text{Br}=0,48$ сигнал от аниона GaCl_4^- в спектре не проявляется, так как содержание этой формы, при условии статистического пе-

пераспределения Cl^- и Br^- в координационной сфере галлия, составляет 1%. В спектре ацетонитрильного раствора $\text{GaBr}_3 + \text{GaJ}_3$ регистрируются 5 сигналов от анионных форм $\text{GaBr}_n\text{J}_{4-n}^-$ ($n=0-4$), относительные интенсивности которых соответствуют статистическому распределению ионов Br^- и J^- около иона галлия. Сигнал от катионной формы частично перекрывается линией от аниона GaBr_3J^- (рис. 2). В ацетонитрильном растворе $\text{GaCl}_3 + \text{GaJ}_3$, спектр которого приведен на рис. 3, также происходит диспропорционирование с образованием 5 смешанных анионных форм $\text{GaCl}_n\text{J}_{4-n}^-$ ($n=0-4$). Резонансная линия от катионной формы маскируется сигналом от аниона $\text{GaCl}_2\text{J}_2^-$. Распределение интенсивностей резонансных сигналов, измеренных при соотношениях $\text{Cl} : \text{J}$ равном 0,77 и 1,00, не согласуется с величинами, ожидаемыми из случайного распределения (⁹).

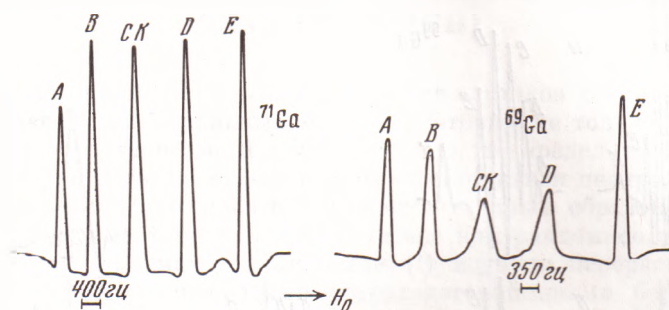


Рис. 3. Спектры я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga ацетонитрильного раствора $\text{GaCl}_3 + \text{GaJ}_3$, $\text{Cl} : \text{J} = 0,77$. А — GaCl_4^- , В — GaCl_3J^- , С — $\text{GaCl}_2\text{J}_2^-$, D — GaClJ_3^- , E — GaJ_4^- , К — $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

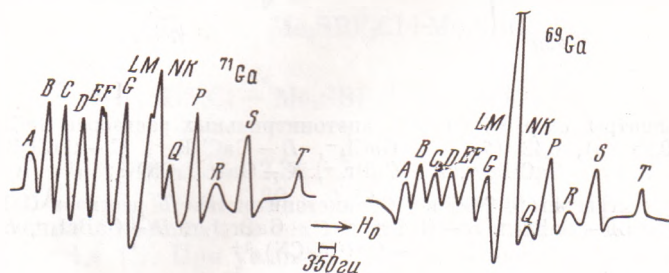


Рис. 4. Спектры я.м.р. ^{69}Ga и ^{71}Ga ацетонитрильного раствора $\text{GaCl}_3 + \text{GaBr}_3 + \text{GaJ}_3$, $\text{Cl} : \text{Br} : \text{J} = 1,00 : 0,75 : 0,78$. А — GaCl_4^- , В — GaCl_3Br^- , С — $\text{GaCl}_2\text{Br}_2^-$, D — GaClBr_3^- , E — GaCl_3J^- , F — GaBr_4^- , G — $\text{GaCl}_2\text{BrJ}^-$, L — $\text{GaClBr}_2\text{J}^-$, M — GaBr_3J^- , N — $\text{GaCl}_2\text{J}_2^-$, Q — GaClBrJ_2^- , P — $\text{GaBr}_2\text{J}_2^-$, R — GaClJ_3^- , S — GaBrJ_3^- , T — GaJ_4^- , К — $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

В системах, где конкурирующими лигандами являются уже три иона — хлор, бром и иод, при статистическом или близком к нему распределении лигандов должно образоваться 15 различных анионов вида $\text{GaCl}_n\text{Br}_k\text{J}_{4-n-k}^-$ ($n=0-4$, $k=0-4$). Спектр я.м.р. такого раствора приведен на рис. 4. В зависимости от соотношения $\text{Cl} : \text{Br} : \text{J}$ в спектрах наблюдается различное число резонансных линий. Вариация этих соотношений позволяет изменять интенсивность линий, относящихся к различным анионам, что являлось дополнительным, помимо химического сдвига, индикатором при отнесении резонансных сигналов к определенной форме. Образование 5 комплексных форм с двумя конкурирующими лигандами и 15 с тремя может служить указанием на то, что в данных системах обра-

зуются анионные комплексы, в которых координационное число иона галлия по галогену равно 4.

Реакции диспропорционирования смешанных комплексов можно записать в виде следующих уравнений:



где X и Y — ионы галогена, K_n ($n=1, 2$ и 3) — константы диспропорционирования. Для вероятностного распределения экспериментальные значения K_n равнялись бы их расчетным значениям $K_1=K_3=0,375$, $K_2=0,444$. Для систем, где конкурирующими лигандами являются ионы Cl^- , Br^- или Br^- и I^- , экспериментальные и расчетные значения K_n близки. Для системы $\text{GaCl}_4^- + \text{GaI}_4^-$ экспериментальные значения отличаются от расчетных: $K_1=0,91$, $K_2=0,71$ и $K_3=0,84$. Используя эти данные, можно рассчитать теплоту диспропорционирования $\Delta H = -2,3RT \lg K_{\text{эксп}}/K_{\text{расч}}$. Теплоты диспропорционирования, соответствующие этим константам, равны -471 ± 50 ; -276 ± 07 и -505 ± 100 кал/моль. Отклонение от статистики в этой системе имеет направленность в сторону образования анионов с одинаковыми лигандами. Фактор, определяющий эту тенденцию, окончательно не ясен, однако можно отметить, что процесс перераспределения лигандов в системах $\text{GaCl}_4^- - \text{GaBr}_4^-$ и $\text{GaBr}_4^- - \text{GaI}_4^-$ соответствует статическому, в то время как в системе $\text{GaCl}_4^- - \text{GaI}_4^-$ наблюдается явное несоответствие статистическому перераспределению лигандов. Причинами наблюдаемого несоответствия могут являться как взаимное влияние атомов галогенов Cl и I в координационной сфере тетраэдрических анионов, так и различия в сольватации комплексных анионных форм.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. S. Hartman, J. J. Schrobilgen, Inorg. Chem., v. 11, 940 (1972).
- ² M. J. Bula, J. S. Hartman, J. Chem. Soc. Dalton, 1973, 1047.
- ³ M. J. Bula, D. E. Hamilton, J. S. Hartman, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 1405.
- ⁴ M. F. Lappert, M. B. Litzow et al., J. Chem. Soc. A, 1971, 383.
- ⁵ R. G. Kidd, D. R. Truax, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 6867 (1968).
- ⁶ D. E. H. Jones, J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 567.
- ⁷ W. Klemm, W. Tilk, Zs. anorg. Chem., B. 7, 167 (1932).
- ⁸ А. Г. Дударева, Н. Н. Мельников, П. И. Федоров, Журн. неорг. хим., т. 15, 2273 (1970).
- ⁹ Ю. А. Буслаев, В. П. Тарасов, М. Н. Буслаева, Тез. XI Европейск. конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, стр. 151.