

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

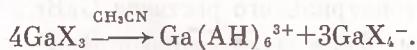
## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГАНДОВ В ТЕТРАГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНАХ ГАЛЛИЯ(III)

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 рандомное перераспределение лигандов. Хартман и Шробилген<sup>(1)</sup> изучили перераспределение Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и J<sup>-</sup> между комплексными тетрагалогенионами бора(III) методом я.м.р. <sup>11</sup>B и показали, что в системе с участием каждой пары галогенид-ионов перераспределение носит статистический характер. Расчет констант равновесия при перераспределении F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> в тригалогенидных комплексах бора с Me<sub>2</sub>S по реакциям



показал, что  $K_1=6,3\pm 3,0$  и  $K_2=2,3\pm 0,7$  <sup>(2)</sup>. В растворе BF<sub>3</sub> и BCl<sub>3</sub> в метиловом эфире  $K_1$  и  $K_2$  равны 0,80 и 0,23 соответственно <sup>(3)</sup>, а константы перераспределения лигандов для тех же тригалогенидов в 1,1-дихлорэтане составляют 2,4 и 1,4 <sup>(4)</sup>. При условии статистического перераспределения  $K_1=K_2=0,33$ . Как отметили Була и Хартман <sup>(2)</sup>, комплексообразование смешанных фторохлоридов бора с Me<sub>2</sub>S вызывает их разложение. В системах с участием BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, BJ<sub>3</sub> и Me<sub>2</sub>S методом я.м.р. <sup>1</sup>H были обнаружены все комплексы со смешанными лигандами и в том числе Me<sub>2</sub>SBClBrJ, причем перераспределение в случае Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> близко к статистическому. Кидд и Трюа <sup>(5)</sup> показали, что в растворах солей алюминия состава NR<sub>4</sub>AlX<sub>4</sub> (X=Cl, Br, J) в дихлорметане обмен галогенид-ионами между тетрагалогенидalumininatными анионами происходит довольно легко и в растворе существуют все 12 смешанных двойных и тройных комплексов. Джонс <sup>(6)</sup> также применил метод я.м.р. <sup>27</sup>Al для изучения перераспределения Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> между тетрагалогенидalumininatами в ацетонитриле при различных соотношениях Cl:Br. Найденные им константы перераспределения для AlCl<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>, AlCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>-</sup> и AlClBr<sub>3</sub><sup>-</sup> 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 AlCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>-</sup> распадается в несколько большей степени, чем анион с тремя одинаковыми атомами во внутренней сфере комплекса.

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



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

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

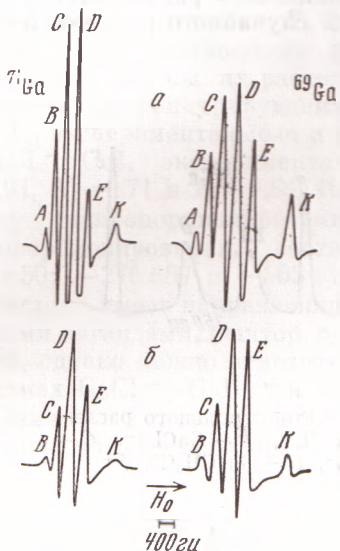


Рис. 1

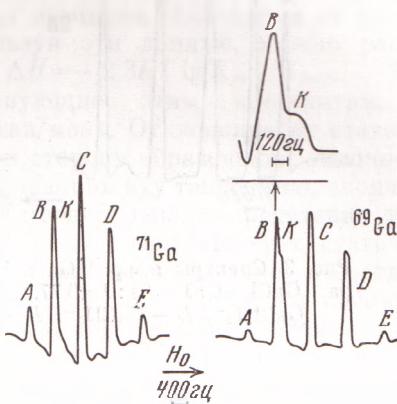


Рис. 2

Рис. 1. Спектры я.м.р.  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  ацетонитрильных растворов  $\text{GaCl}_3 + \text{GaBr}_3$ ,  $\text{Cl} : \text{Br} = 0,85$  (a),  $0,48$  (b). A —  $\text{GaCl}_4^-$ , B —  $\text{GaCl}_3\text{Br}^-$ , C —  $\text{GaCl}_2\text{Br}_2^-$ , D —  $\text{GaClBr}_3^-$ , E —  $\text{GaBr}_4^-$ , K —  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

Рис. 2. Спектры я.м.р.  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  ацетонитрильного раствора  $\text{GaBr}_3 + \text{GaJ}_3$ ,  $\text{Br} : \text{J} = 1,19$ . A —  $\text{GaBr}_4^-$ , B —  $\text{GaBr}_3\text{J}^-$ , C —  $\text{GaBr}_2\text{J}_2^-$ , D —  $\text{GaBrJ}_3^-$ , E —  $\text{GaJ}_4^-$ , 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 триодида в соответствии с (8).

Спектр я.м.р.  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  растворов тригалогенидов галлия в ацетонитриле состоит из двух сигналов, отнесенных нами к формам  $\text{Ga}(\text{AH})_6^{3+}$  с химическим сдвигом 72 м.д. и  $\text{GaX}_4^-$  с химическими сдвигами  $-323$  м.д. для тетрахлорид-,  $-140$  м.д. для тетрабромид- и  $507$  м.д. для тетраiodид-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  $\text{Ga}(\text{AH})_6^{3+}$ . Оценка интенсивностей сигналов анионных форм соответствует случайному перераспределению. При отношении  $\text{Cl} : \text{Br} = 0,48$  сигнал от аниона  $\text{GaCl}_4^-$  в спектре не проявляется, так как содержание этой формы, при условии статистического пе-

перераспределения  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  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  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$  около иона галлия. Сигнал от катионной формы частично перекрывает линией от аниона  $\text{GaBr}_3\text{J}^-$  (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).

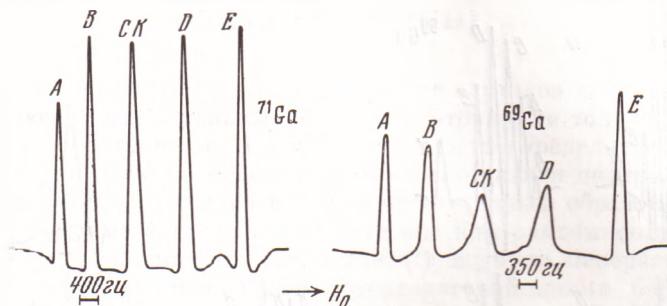


Рис. 3. Спектры я.м.р.  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  ацетонитрильного раствора  $\text{GaCl}_3 + \text{GaJ}_3$ ,  $\text{Cl} : \text{J} = 0,77$ . A —  $\text{GaCl}_4^-$ , B —  $\text{GaCl}_3\text{J}^-$ , C —  $\text{GaCl}_2\text{J}_2^-$ , D —  $\text{GaClJ}_3^-$ , E —  $\text{GaJ}_4^-$ , K —  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

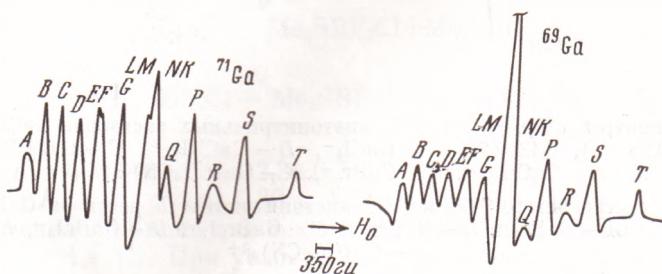
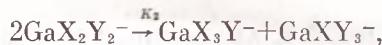


Рис. 4. Спектры я.м.р.  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  ацетонитрильного раствора  $\text{GaCl}_3 + \text{GaBr}_3 + \text{GaJ}_3$ ,  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{J} = 1,00 : 0,75 : 0,78$ . A —  $\text{GaCl}_4^-$ , B —  $\text{GaCl}_3\text{Br}^-$ , C —  $\text{GaCl}_2\text{Br}_2^-$ , D —  $\text{GaClBr}_3^-$ , E —  $\text{GaCl}_3\text{J}^-$ , F —  $\text{GaBr}_3^-$ , G —  $\text{GaCl}_2\text{BrJ}^-$ , L —  $\text{GaBr}_2\text{J}^-$ , M —  $\text{GaBr}_3\text{J}^-$ , N —  $\text{GaCl}_2\text{J}_2^-$ , Q —  $\text{GaClBr}_2^-$ , P —  $\text{GaBr}_2\text{J}_2^-$ , R —  $\text{GaClJ}_3^-$ , S —  $\text{GaBrJ}_3^-$ , T —  $\text{GaJ}_4^-$ , K —  $\text{Ga}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$

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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  или  $\text{Br}^-$  и  $\text{J}^-$ , экспериментальные и расчетные значения  $K_n$  близки. Для системы  $\text{GaCl}_4^- + \text{GaJ}_4^-$  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  $\Delta H = -2,3RT \lg K_{\text{эксп}}/K_{\text{расч}}$ . Термодинамические величины, соответствующие этим константам, равны  $-471 \pm 50$ ,  $-276 \pm 07$  и  $-505 \pm 100$  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  $\text{GaBr}_4^- - \text{GaJ}_4^-$  соответствует статистическому, в то время как в системе  $\text{GaCl}_4^- - \text{GaJ}_4^-$  наблюдается явное несоответствие статистическому перераспределению лигандов. Причинами наблюдаемого несоответствия могут являться как взаимное влияние атомов галогенов  $\text{Cl}$  и  $\text{J}$  в координационной сфере тетраэдрических анионов, так и различия в сольватации комплексных анионных форм.

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

Поступило  
18 I 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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