

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, Л. Н. МАЗАЛОВ, А. П. САДОВСКИЙ,
Э. А. ГАЛЬЦОВА, В. В. МУРАХТАНОВ, В. Г. ТОРГОВ, В. М. БЕРТЕНЕВ, А. П. ЗЕЙФ

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ K_{β} -СПЕКТРЫ СЕРЫ В НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ИХ СВЯЗЬ СО СТРОЕНИЕМ ЭТИХ МОЛЕКУЛ

В настоящей работе проведено рентгеноспектральное изучение электронной структуры ряда молекул серусодержащих соединений, которые в последнее время начинают использоваться в качестве экстрагентов (1). Изучались рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры серы в ди-*n*-алкилсульфидах R_2S (где $R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}$), дифенилсульфиде $(C_6H_5)_2S$ и некоторых гетероциклических соединениях (3-метилтиофен, бензотиофен, тиантрен). Рентгеновские флуоресцентные K_{β} -эмиссионные спектры серы были получены на рентгеновском светосильном спектрометре УРС-3 и (2). Спектры снимались в первом порядке отражения. Методика получения флуоресцентных спектров жидкостей и газов была описана в (2, 3). K_{β} -спектры различных диалкилсульфидов приведены на рис. 1. Здесь же приведены рентгеновские K_{β} -эмиссионные спектры сероводорода.

Сопоставление спектров органических сульфидов и сероводорода показывает, что спектры имеют много общего. Так, во всех спектрах наблюдается четко выраженный наиболее интенсивный коротковолновый максимум *A*, с длинноволновой стороны которого наблюдаются максимумы *B* и *C*. Эти последние максимумы особенно отчетливо проявляются в спектре H_2S . Отмеченные особенности тонкой структуры спектров эмиссии алифатических сульфидов непосредственно отражают структуру занятых молекулярных уровней. Рассматриваемые молекулы принадлежат к группе симметрии C_{2v} или же симметрия атомов ближайшего окружения атома серы может быть описана группой C_{2v} . Наиболее существенный вклад в образование химической связи в сероводороде будут вносить $3s$ - и $3p$ -электроны атома серы и $1s$ -электроны атомов водорода, а в случае органических сульфидов электроны, находящиеся на sp^3 -гибридизованной орбитали атома углерода, являющегося концевым атомом углеводородного радикала. Применяя обычные методы группового анализа, получаем, что 8-валентных электронов системы должны располагаться на четырех молекулярных орбиталях симметрии a_1, b_2, a_1, b_1 . Можно ожидать, что в рамках рассматриваемого базиса, нижайшим уровнем молекулы будет уровень симметрии a_1 , построенный в основном из $3s$ -волновых функций серы и соответствующей симметричной комбинации волновых функций ближайших атомов радикалов $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2)$. Вследствие дипольных правил отбора этот уровень не проявляется в K_{β} -эмиссионном спектре серы. Кроме рассматриваемого уровня связующего типа, возможны еще два уровня симметрии a_1, b_2 , построенных с участием $3p$ -электронов атома серы. Волновые функции соответствующих уровней при учете наиболее существенных вкладов, в рамках рассматриваемого базиса волновых функций системы, могут быть записаны:

$$C_3\psi(3p_z) + C_4\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_2); \quad C_5\psi(3p_y) + C_6\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2).$$

Наряду с рассмотренными молекулярными орбиталями в рентгеновских эмиссионных спектрах должны проявляться $3p_x$ -электроны атома серы, которые в случае молекул симметрии C_{2v} являются электронами несвязующего типа (b_1). Очевидно, что так как в $3p_x$ -электроны не принимают участия в образовании химической связи, энергия соответствующего несвя-

зующего уровня будет больше энергии уровней типа a_1 и b_2 . С другой стороны, интенсивность рентгеновских переходов определяется величиной квадрата матричного элемента.

$$I \sim |\langle \psi(1s) r \psi_{\text{мол}} \rangle|^2 = C_i^2 |\langle \psi(1s) r \psi(3p_i) \rangle|^2,$$

т. е. пропорциональна квадрату коэффициента при $3p$ -волновой функции атома серы для молекулярной орбитали соответствующей симметрии. Та-

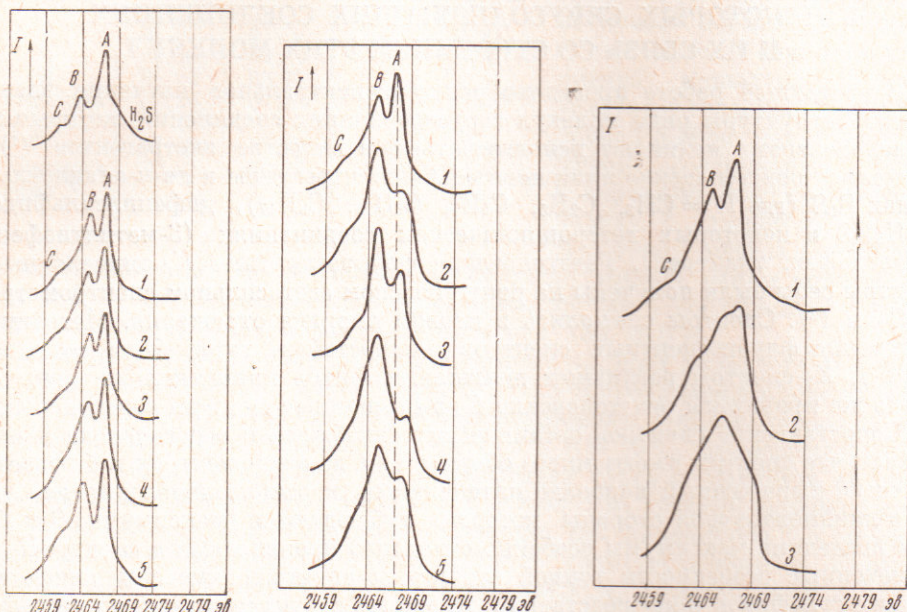


Рис. 1

Рис. 1. K_{β} -эмиссионные спектры S. Слева — в сероводороде и ди- n -алкилсульфидах: 1 — $(C_8H_{17})_2S$, 2 — $(C_6H_{13})_2S$, 3 — $(C_4H_9)_2S$, 4 — $(C_2H_5)_2S$, 5 — $(CH_3)_2S$; в середине — в серусодержащих соединениях: 1 — n - $(C_8H_{17})_2S$, 2 — $(C_6H_5)_2S$, 3 — 3-метилтиофене, 4 — бензотиофене, 5 — тиантрене; справа — в ди- n -гексилсульфиде (1), продуктах экстракции $PdCl_2$ ди- n -гексилсульфидом (2) и дифенилсульфидом (3)

ким образом, для рассмотренных трех типов уровней, проявляющиеся в рентгеновских K_{β} -спектрах эмиссии, справедливо соотношение: $I_{b_1} : I_{a_1} : I_{b_2} = C_{b_1}^2 : C_{a_1}^2 : C_{b_2}^2$. Вид волновых функций показывает, что наибольшей интенсивностью должен обладать рентгеновский переход с уровня b_1 несвязующего типа, так как для него $C_{b_1}^2 = 1$, для остальных уровней $C_i^2 < 1$.

Проведенный анализ позволяет сделать отнесение пиков в K_{β} -спектрах серы в диалкилсульфидах. Пик А как по своему энергетическому положению, так и по интенсивности может быть обусловлен непосредственно несвязующими электронами молекулы. Остальные более длинноволновые пики дают информацию об энергетических уровнях электронов, ответственных за связывание в молекулах типа R_2S . Относительная интенсивность этих пиков может характеризовать отношение соответствующих квадратов орбитальных коэффициентов. Имеющиеся расчеты электронной структуры молекулы H_2S ⁽⁴⁻⁵⁾ показывают, что верхний заполненный уровень соответствует несвязующим $3p_x$ -электронам атома серы b_1 . Затем в порядке возрастания энергии связи идут уровни a_1 и b_2 . Отношение квадратов коэффициентов для молекулы H_2S , согласно данным расчета ⁽⁵⁾, равно 1 : 0,6 — 0,3 : 0,3, а экспериментальное значение 1 : 0,5 : 0,2. В табл. 1 приведены энергетические расстояния, рассчитанные теоретически, а также полученные разными экспериментальными методами. Как видно из этих данных,

Таблица 1

Уровни	Рентгеновск. эксперимент	По (6)		По (6)		По (7)		По (8)		По (9)		Фотоэлектронные спектры (13)	Электронный удар и оптика (14, 16)
ϵ_{b_1}	10,47	-11,12;	-10,66;	-10,56	-10,47	-11,64;	-11,79;	-12,40	-9,53	-3,25;	-3,67	10,42	10,47
ϵ_{a_1}	13,7	-12,55;	-12,16;	-12,72	-14,73	-12,61;	-13,25;	-13,75	-12,35	-6,31;	-6,57	12,62	12,2
ϵ_{b_2}	15,97	-13,97;	-13,62;	-14,53	-18,37	-12,66;	-13,53;	-15,87	-14,43	-11,36;	-11,49	14,82	14,0
$\epsilon_{b_1} - \epsilon_{a_1}$	3,2	1,42	1,50	2,16	4,26	0,97	1,46	1,35	2,82	-3,06;	-2,91	2,2	2,27
$\epsilon_{b_1} - \epsilon_{b_2}$	5,5	2,85	1,96	3,97	8,9	1,0	1,56	3,47	4,90	-7,11;	7,82	4,4	3,53

Примечание. Энергия уровня получена путем прибавления к энергии (ϵ_b) разности ($\epsilon_{b_1} - \epsilon_{a_1}$) и ($\epsilon_{b_1} - \epsilon_{b_2}$), найденных из рентгеновских спектров.

порядок уровней во всех рассмотренных теоретических работах качественно согласуется с результатами рентгеновских измерений. Ранее (9) было показано, что результаты рентгеновских измерений относительных энергий в случае спектров эмиссии могут быть непосредственно сопоставлены с разностью соответствующих потенциалов ионизации. Считая точно установленным первый потенциал ионизации молекулы H_2S , связанный с отрывом одного электрона неподеленной пары, и используя рентгеновские данные по относительному положению уровней в H_2S , можно определить энергии соответствующих связующих уровней (табл. 1 и 2).


На рис. 1 приведен K_{β} -спектр эмиссии серы в дифенилсульфиде. В отличие от диалкилсульфидов, в дифенилсульфиде наряду с системой σ -связей возможно образование π -связей атома серы с бензольными кольцами. Эта связь может осуществляться за счет пары $3p_x$ -электронов атома серы, которые ранее относились к несвязующим электронам, а также за счет незанятых π -орбиталей бензола. Наличие такой π -связи с бензольными кольцами приводит к перераспределению неподеленной пары атома серы, так что электронная плотность на атоме серы уменьшается за счет частичного перераспределения плотности $3p_x$ -электронов атома серы на бензольные кольца. Сумма квадратов орбитальных коэффициентов при $3p$ -атомных волновых функциях серы, взятые по всем возможным π -орбиталям, будет меньше единицы, т. е. $\sum |C_i(3p_x)|^2 < 1$. Следовательно, в рентгеновских спектрах дифенилсульфида, 3-метилтиофена, бензотиофена и тиантрена можно ожидать изменения отношения интенсивностей пиков $I(A) : I(B) : I(C)$. Действительно, как видно из рентгеновских спектров, приведенных на рис. 1, наиболее коротковолновый пик, соответствующий в диалкилсульфидах несвязующим электронам, резко понижается по интенсивности. На этом же рисунке приведены рентгеновские эмиссионные K_{β} -спектры серы в других серосодержащих органических соединениях, в которых возможно участие $3p_x$ -электронов атома серы в π -связывании с окружающими атомами. Во всех случаях относительная интенсивность пика A уменьшается.

Таблица 2

Формула	ϵ_{b_1}		ϵ_{a_1}		ϵ_{b_2}		ϵ'_{a_1}	$\epsilon_{b_1} - \epsilon_{a_1}$		$\epsilon_{b_1} - \epsilon_{b_2}$	
	теор.	[16] эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.		теор.	эксп.	теор.	эксп.
$(CH_3)_2S$	8,68	8,77	14,12	11,47	17,55	14,67	30,89	5,44	2,7	8,77	5,9 ¹
$(C_2H_5)_2S$		8,56		10,96		14,16			2,4		5,6
$(C_4H_9)_2S$		8,40		10,8		14,3			2,4		5,9
$(C_6H_{13})_2S$									2,3		6,2
$(C_8H_{17})_2S$									2,3		6,2

Для оценки величины изменения плотности электронов $Z_{рх}$ на атоме серы при переходе от диалкилсульфидов к дифенилсульфиду или к соединениям, в которых электронное состояние серы подобно состоянию серы в $(C_6H_5)_2S$, были приведены расчеты π -электронной системы методом молекулярных орбит в приближении Хюккеля. Результаты расчетов, а также исходные параметры приведены в табл. 3, 4, из которых видно, что в молекулах с воз-

Т а б л и ц а 3

Формула	Заряд на атоме серы	Индекс свободной валентности атома серы	Положение верхнего заполненного уровня E	c^2/m — индекс Фукуи
$(C_6H_5)_2S$	1,975	1,045	0,899	1,000
$(C_6H_5)_2S$	1,974	1,045	0,900	1,000
$(CH_3)_2S$	1,974	1,043	0,902	1,005
$(C_6H_5)_2S$	1,913	0,844	0,643	0,650
 $-CH_3$	1,619		0,589	

можной π -связью атома серы с радикалами заряд на атоме серы уменьшается за счет уменьшения плотности π -электронов, что фиксируется в соответствующих рентгеновских спектрах уменьшением интенсивности эмиссионного пика A. В табл. 3 также приведены рассчитанные упрощенные индексы реакционной способности Фукуи. Для дифенилсульфида индекс Фукуи меньше, чем для диалкилсульфидов, что коррелирует с уменьшением экстракционной способности R_2S при замене алкильного радикала на фенильный ⁽¹⁰⁾. Таким образом, уменьшение относительной ин-

Т а б л и ц а 4

Кулоновские интегралы		Резонансные интегралы	
α C (аром)	0,0 ⁽¹¹⁾	β C (аром) — C (аром)	1,0 ⁽¹¹⁾
α C (алиф)	0,1 ⁽¹¹⁾	β C (H_2) — C (H_2)	0,822 ⁽¹¹⁾
α $H_3 = \alpha$ H_2	0,5 ⁽¹¹⁾	β C (H_3) — H_3 или H_2	2,92 ⁽¹¹⁾
α S	-1,0 ⁽¹²⁾	β C (H_2) — S	0,5 ⁽¹¹⁾
		β C (аром) — S для $(C_6H_5)_2S$	0,475 ⁽¹¹⁾

тенсивности эмиссионного пика в рентгеновских спектрах (рис. 1) показывает, что, по мере того как $Z_{рх}$ -электроны атома серы в этих молекулах начинают принимать участие в химической связи, происходит уменьшение π -электронной плотности на атоме серы и, следовательно, уменьшается донорная способность ответственного за экстракцию атома серы.

Наряду с эмиссионными спектрами органических сульфидов, сняты спектры в продуктах экстракции $PdCl_2$ ди-*n*-гексил и дифенилсульфидами (рис. 1). Как видно из рисунка, наличие связи Pd—S приводит к коренному изменению структуры эмиссионного спектра по сравнению с R_2S за счет перераспределения валентных электронов атома серы при координации к нему атома палладия.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
15 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. В. Николаев, В. Г. Торгов и др., Изв. СО АН СССР, 6, № 14, 120 (1967).
- 2 А. П. Садовский, Э. Е. Вайнштейн и др., Приборы и техн. эксп., 1, 174 (1966).
- 3 А. В. Николаев, Л. Н. Мазалов и др., Докл. на X Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений, Киев, 1969.
- 4 R. Moccia, J. Chem. Phys., 40, 2186 (1964).
- 5 D. G. Carroll, A. T. Armstrong, S. P. McClynn, J. Chem. Phys., 44, № 5 (1966).
- 6 S. D. Thompson, P. G. Carroll et al., J. Chem. Phys., 45, № 5, 1367 (1966).
- 7 I. M. Sichel, M. A. Whitehead, Theor. Chem. Acta, 7, 32 (1967).
- 8 A. Rauk, J. G. Csizmadia, Canad. J. Chem., 46, 1205 (1968).
- 9 А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов и др., Докл. на Международн. симпозиуме. Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, Киев, 1968.
- 10 А. В. Николаев, В. Г. Торгов и др., Докл. на конфер. по химии экстракции, М., 1969.
- 11 К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, М., 1967.
- 12 Л. И. Лагутская, В. И. Данилова, Сборн. Применение молекулярной спектроскопии в химии, М., 1966, стр. 41.
- 13 M. J. Al-Joboury, D. W. Turner, J. Chem. Soc., 1964, 4434.
- 14 W. C. Price, T. M. Sugden, Trans. Farad. Soc., 44, 108 (1948).
- 15 W. C. Price, J. Chem. Phys., 4, 147 (1936).
- 16 В. И. Хвостенко, И. И. Фурлей, ЖФХ, 42, № 1, 13 (1968).