

УДК 533.411+541.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. ОВЧИННИКОВ, И. Ф. ГАЙНУЛИН, Н. С. ГАРИФЬЯНОВ,  
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

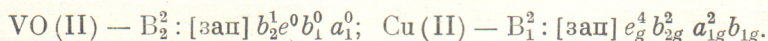
К ПРИРОДЕ СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С  $P^{31}$   
В ДИТИОФОСФИНАХ  $Cu(II)$ ,  $VO(II)$ ,  $CrO(III)$ ,  
 $MoO(III)$  И  $WO(III)$

Одна из замечательных особенностей метода электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.) состоит в возможности наблюдения в спектрах э.п.р. дополнительной сверхтонкой структуры (д.с.т.с.), обязанной взаимодействию неспаренного электрона с ядерными магнитными моментами атомов, расположенных на значительных расстояниях от парамагнитного «иона». Механизм такой далекой делокализации неспаренного электрона во многих случаях еще не вполне ясен и исследование его необходимо как для извлечения из д.с.т.с. сведений о характере химических связей в комплексных соединениях, так и для более глубокого понимания самой природы сверхтонкого взаимодействия.

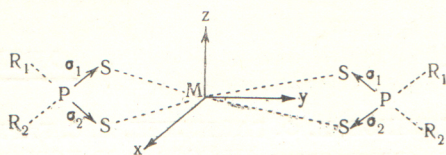
К настоящему времени получены экспериментальные результаты по исследованию методом э.п.р. дитиофосфиновых (ДТФ) комплексов  $Cu(II)$ ,  $VO(II)$ ,  $CrO(III)$ ,  $MoO(III)$  и  $WO(III)$  (1-5). В табл. 1 приведены значения  $A^P$  (констант сверхтонкого взаимодействия с атомом фосфора) в ранее изученных и во вновь полученных и исследованных соединениях. Образцы готовились по методике, изложенной в работах (1, 4). Измерения проводились на 3-сантиметровых радиоспектрометрах: РЭ-1301 и JES-3BS-X в интервале температур 77—393° К. Ближайшее окружение парамагнитного иона металла в таких ДТФ-комплексах представляет собой пятикоординированную систему, за исключением  $Cu(ДТФ)_2$  (структура плоского квадрата). В экваториальной плоскости расположены либо четыре атома серы ( $VO(ДТФ)_2$ ), либо два атома серы и два атома хлора ( $CrO(ДТФ)Cl_2$ ,  $MoO(ДТФ)Cl_2$ ,  $WO(ДТФ)Cl_2$ ). Связь металл-кислород направлена перпендикулярно к плоскости из экваториальных лигандов.  $R_1$  и  $R_2$  — радикалы соответствующего адденда ( $SSPR_1R_2$ ).

Вначале изложим наши соображения о природе д.с.т.с от  $P^{31}$  в соединениях  $Cu(II)$  и  $VO(II)$ . При этом необходимо объяснить следующие экспериментальные результаты: а) сам факт появления д.с.т.с от  $P^{31}$ , достигающей, особенно в комплексах  $VO(II)$ , чрезвычайно большой величины; б) значительное отличие в величинах изотропной константы сверхтонкого взаимодействия  $A^P$  в соединениях меди по сравнению с аналогичными соединениями ванадила; в) малую анизотропию сверхтонкого взаимодействия; г) то, что во всех исследованных соединениях константа  $A^P$  растет при замещении менее электроотрицательных радикалов  $R_1$  и  $R_2$  адденда на более электроотрицательные.

Близкие к ДТФ по строению и свойствам дитиокарбаматные и ацетил-ацетонатные комплексы ванадила и меди, согласно данным оптических и магнитных исследований (6, 7), обладают следующими электронными конфигурациями:



Сверху, как обычно, указывается число электронов, находящихся на молекулярных орбиталях (МО); [зап] — означает заполненные связывающие орбитали. Мы будем записывать МО в системе координат, показанной на схеме



и обозначать их по угловой зависимости  $d$ -орбитальной части, входящей в данную МО.

В соединениях ванадила (симметрия  $C_{2v}$ ) неспаренный электрон находится на МО типа  $|x^2 - y^2\rangle$ , преобразующейся по полносимметричному неприводимому представлению  $a_1$ . Во многих работах учитывается, что  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь образует плоскостную  $\pi$ -связь с  $\pi$ -орбиталями серы. Однако весьма существенно, что помимо этих связей в рамках данного неприводимого представления допускается прямое образование  $\sigma$ -связи  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с четной линейной комбинацией  $(\sigma_1 + \sigma_2)$ -орбиталей атома фосфора, направленных на атомы серы. Кроме того, возможна и косвенная связь  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали с комбинацией  $(\sigma_1 + \sigma_2)$ -орбиталей фосфора посредством  $\pi$ -орбиталей атомов серы, принимающих участие одновременно в  $\sigma$ -связи с атомом фосфора и  $\pi$ -связи с атомом металла.

Таким образом, в соединениях ванадила орбиталь неспаренного электрона непосредственно включает четные комбинации двух  $\sigma$ -орбиталей каждого из атомов фосфора, представляющих собой гибридные орбитали фосфора (по-видимому, близкие к  $sp^3$ -гибридным орбиталям). Мы имеем здесь дело со слабой смешанной ( $\pi - \sigma$ ) многоцентровой связью.

В отличие от ванадила, в соединениях меди (симметрия  $D_{2h}$ ) неспаренный электрон находится на МО типа  $|xy\rangle$ , относящейся к неприводимому представлению  $b_{1g}$ .  $d_{xy}$ -орбиталь образует  $\sigma$ -связь с атомами серы. Однако в данную МО может быть включена лишь нечетная комбинация  $(\sigma_1 - \sigma_2)$ -орбиталей каждого атома фосфора. Отсюда сразу же следует, что вклад в изотропную часть сверхтонкого взаимодействия от фосфора в соединениях меди в первом приближении отсутствует, поскольку разность двух  $\sigma$ -орбиталей фосфора с одинаковой степенью гибридизации не содержит  $s$ -характера. Почти единственная возможность объяснения наблюдаемого дополнительного сверхтонкого расщепления от атома фосфора в соединениях меди состоит в учете конфигурационного взаимодействия, приращивающего к основному состоянию системы возбужденную конфигурацию, возникающую в результате перехода неспаренного электрона с  $|x^2 - y^2\rangle$ -заполненной МО на  $|4s + \Sigma\sigma_i\rangle$ -свободную разрыхляющую орбиталь, где  $\Sigma\sigma_i$  — линейная комбинация  $\sigma$ -орбиталей атомов серы. При этом  $|x^2 - y^2\rangle$ -МО в соединениях меди, по нашему мнению, имеет тот же характер (примесь  $sp$ -гибридных орбиталей атомов фосфора), что и в соединениях ванадила.

Приближенные оценки показывают, что значение константы  $A^P$  в комплексах меди должно быть в  $5 \div 10$  раз меньше значения, которое имело бы место в случае основной  $|x^2 - y^2\rangle$ -орбитали. Значения  $A^P$  в соединениях меди и ванадила (см. табл. 1) хорошо согласуются с приведенными выше схемами.

Большая величина наблюдаемой константы  $A^P$  требует, тем не менее, лишь весьма незначительной доли  $sp$ -гибридной орбитали фосфора в  $|x^2 - y^2\rangle$ -молекулярной орбитали. Это связано с большой величиной плотности  $3s$ -электронной волновой функции атома фосфора на ядре. Электрон, находящийся целиком на  $sp^3$ -гибридной орбитали фосфора, давал бы значение:  $A^P = 630 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (8). Если предположить гибридизацию близкой

к  $sp^3$ , то достаточно лишь  $2 \div 4\%$  примеси  $\sigma$ -орбиталей фосфора для объяснения наблюдаемой константы  $A^P$  \*.

Понятна также изотропность значений констант  $A^P$ , поскольку ожидаемые вклады в анизотропную часть, обусловленные дипольным взаимодействием, приблизительно на порядок меньше изотропной части для  $sp^3$ -гибридной орбитали атома фосфора (8). Если бы, с другой стороны, неспаренный электрон локализовался на  $d$ - или  $p$ -орбитали фосфора (например, через внеплоскостную  $\pi$ -связь), а наблюдаемое расщепление было бы обязано поляризации внутренних электронов атома фосфора, то дипольная часть взаимодействия была бы более значительной.

Наконец, в свете изложенных выше представлений существенное увеличение  $A^P$  при замене углеводородных радикалов  $R_1, R_2$  на кислородсодержащие радикалы одновременно со слабым изменением остальных параметров спектров э.п.р. можно интерпретировать как следствие увеличения  $s$ -характера в  $sp$ -гибридной орбитали атома фосфора. Это должно вести к усилению связи фосфора с серой, укорочению длины этой связи и увеличению угла  $S-P-S$ . Действительно, усиление связей фосфор—сера при такой замене хорошо согласуется с и.к. спектроскопическими и рентгеноструктурными измерениями.

В дитиофосфиновых кислотах замена радикалов  $R$  на  $RO$  ведет к весьма заметному увеличению частот валентных колебаний связей  $P=S$  и  $P-S$  (9). В теллуридах и селенидах дитиофосфинов замена  $R$  на  $RO$  приводит к увеличению частоты  $P=S$  на  $60-80 \text{ см}^{-1}$  (10). Согласно рентгеноструктурным данным для дитиофосфинов никеля (11, 12) при замене  $R_1=R_2=C_6H_5$  на  $R_1=R_2=OC_2H_5$  наблюдается укорочение связи  $P-S$  и увеличение угла  $S-P-S$ .

При переходе от соединений ванадила к соединениям  $CrO(III)$ ,  $MoO(III)$  и  $WO(III)$  симметрия комплекса понижается до  $C_{1h}$ . Однако все качественные выводы, полученные для ванадила, остаются в силе, поскольку МО  $|xy\rangle$  и  $|x^2-y^2\rangle$  относятся все еще к разным неприводимым представлениям. Меньшие по сравнению с ванадильными комплексами значения  $A^P$  в хромилах можно объяснить более компактной  $d$ -волновой функцией в последних соединениях. Увеличение же  $A^P$  в молибденилах и вольфрамирах

Таблица 1

Величины констант д.с.т.с. от  $P^{31}$  ( $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) для дитиофосфиновых комплексов

Комплекс	Параметр $A^P$	$R_1=C_3H_7$	$R_1=C_6H_5$	$R_1=OC_2H_5$	$R_1=OC_2H_5$
		$R_2=C_3H_7$	$R_2=C_6H_5$	$R_2=C_2H_5$	$R_2=OC_2H_5$
$Cu(ДФФ)_2$	$A_0^P$	$6 \pm 1$	$7 \pm 1$	$7 \pm 1$	$9 \pm 1$
	$A_{  }^P$	—	—	—	—
	$A_{\perp}^P$	—	$7 \pm 1$	$8 \pm 1$	$10 \pm 1$
$VO(ДФФ)_2$	$A_0^P$	$26 \pm 2$	$31 \pm 2$	$34 \pm 2$	$46 \pm 2$
	$A_{  }^P$	$27 \pm 2$	$31 \pm 2$	$34 \pm 2$	$46 \pm 2$
	$A_{\perp}^P$	$28 \pm 2$	$31 \pm 2$	$34 \pm 2$	$46 \pm 2$
$CrO(ДФФ)Cl_2$	$A_0^P$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$11 \pm 2$
	$A_{  }^P$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$11 \pm 2$
	$A_{\perp}^P$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$9 \pm 1$	$11 \pm 2$
$MoO(ДФФ)Cl_2$	$A_0^P$	$26 \pm 2$	$29 \pm 2$	$32 \pm 2$	$39 \pm 2$
	$A_{  }^P$	$27 \pm 2$	$31 \pm 2$	$32 \pm 2$	$37 \pm 2$
	$A_{\perp}^P$	$29 \pm 2$	$34 \pm 2$	$32 \pm 2$	$44 \pm 2$
$WO(ДФФ)Cl_2$	$A_0^P$	$47 \pm 2$	$50 \pm 2$	$52 \pm 2$	$64 \pm 2$
	$A_{  }^P$	$45 \pm 2$	$51 \pm 2$	$54 \pm 2$	$64 \pm 2$
	$A_{\perp}^P$	$51 \pm 2$	$53 \pm 2$	$54 \pm 2$	$69 \pm 2$

\* Мы использовали для оценок данные по э.п.р. в облученных кристаллах соединений фосфора (8). Если же для оценок использовать Хартри—Фоковские волновые функции для фосфора, то степень необходимой примеси уменьшается по сравнению с приведенной в полтора раза.

обусловлено общей тенденцией увеличения ковалентности связей в комплексных соединениях при увеличении главного квантового числа электронов атома металла.

Казанский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
23 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ЖСХ, 6, 773 (1965). <sup>2</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов, Теоретич. и эксп. хим., 1, 118 (1965). <sup>3</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, Там же, 1, 525 (1965). <sup>4</sup> Н. С. Гарифьянов, С. Е. Каменев, И. В. Овчинников, Там же, 3, 661 (1967). <sup>5</sup> Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, И. Ф. Гайнулин, ЖСХ, 9, 529 (1968). <sup>6</sup> T. R. Reddy, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 43, 1404 (1965). <sup>7</sup> D. Kivelson, S. Lee, J. Chem. Phys., 41, 1896 (1964). <sup>8</sup> M. W. Hanna, L. J. Altman, J. Chem. Phys., 36, 1788 (1962). <sup>9</sup> R. A. Chittenden, L. S. Thomas, Spectrochim. acta, 20, 1679 (1964). <sup>10</sup> S. Husebye, Acta chem. scand., 19, 774 (1965). <sup>11</sup> J. F. McConnell, V. Kastalsky, Acta crystallogr., 22, 853 (1967). <sup>12</sup> P. Porta, A. Scamellotti, N. Vinciguerra, Inorg. Chem., 7, 2625 (1968).