

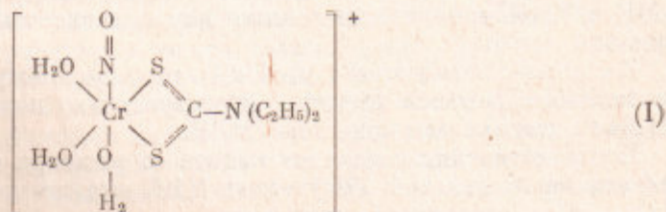
[Н. С. ГАРИФЬЯНОВ], А. Д. ТРОИЦКАЯ, А. И. РАЗУМОВ,
И. В. ОВЧИННИКОВ, П. А. ГУРЕВИЧ, О. И. КОНДРАТЬЕВА






ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Cr(I) С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ МЕТОДОМ Э.П.Р.

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 6 VII 1970)

Методом э.п.р. изучены комплексные соединения Fe(III), Co(I) с фосфорсодержащими (фосфор (III)) лигандами^(1, 2). Нами синтезированы и исследованы комплексные соединения хрома (I) с рядом эфиров кислот трехкоординированного фосфора.






Исходным продуктом служил диэтилдитиокарбаматный низкоспиновый нитрозильный комплекс хрома (I)⁽³⁾ со структурой:



Изучаемый ряд лигандов: $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_3\text{P}$, где $n = 1, 2, 3, 4$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}$  ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POC}_2\text{H}_5$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}$  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PS}$ . Реакция комплексообразования протекала

мгновенно при комнатной температуре при смешивании ацетонового раствора исходного соединения с упомянутыми лигандами (1:4).

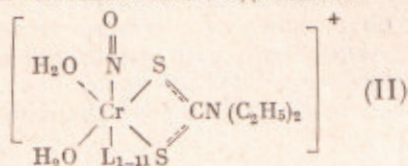
Таблица 1

| Аксиальный лиганд | g-фактор | $A_{\text{Cr}^{3+}}$ | $A_{\text{N}^{14}}$ | $A_{\text{P}^{31}}$ | g_{\parallel} | g_{\perp} | $A_{\parallel\text{P}}$ | $A_{\perp\text{P}}$ |
|---|----------|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-------------|-------------------------|---------------------|
| $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_3\text{P}$ | 1,9955 | 18,1 | 5,3 | 42,9 | 1,971 | 2,003 | 41,9 | 42,5 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$  | 1,9918 | 18,0 | 5,3 | 39,7 | 1,971 | 2,003 | 40,6 | 40,8 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$  * | 1,9917 | 18,0 | 5,3 | 34,3 | 1,971 | 2,003 | 34,4 | 34,4 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{POC}_2\text{H}_5$ | 1,9915 | 18,1 | 5,3 | 34,9 | 1,971 | 2,003 | 35,0 | 35,0 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{P}$ | 1,9921 | 18,2 | 5,3 | 39,6 | 1,971 | 2,003 | 39,6 | 39,8 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}$  | 1,9897 | 18,3 | 5,2 | 32,6 | 1,970 | 2,002 | 33,6 | 33,7 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{-P-S}$   | 1,9913 | 18,2 | 5,3 | 32,5 | 1,971 | 2,003 | 32,7 | 32,7 |

Спектры э.п.р. снимались на спектрометре JES-3BS-X. Температура в ходе измерений варьировалась в интервале 77—300° К. Вид спектров э.п.р. для всех одиннадцати комплексных соединений идентичен. На рис. 1 представлен один из них, состоящий из двух триплетов дополнительной сверхтонкой структуры (д.с.т.с.) от четных изотопов хрома. Шесть компонентов д.с.т.с. обусловлены взаимодействием неспаренного электрона хрома (I) с ядрами N^{14} (NO-группы, $J = 1$) и P^{31} ($J = 1/2$). На крыльях спектра наблюдается часть с.т.с. компонент от Cr^{53} ($J = 3/2$, 9,55%). Параметры спектров сведены в табл. 1.

Величины константы A даны в эрстедах, ошибки измерений A для жидкого $\pm 0,3$ и $\pm 0,8$ э для замороженного состояний, g -фактор $\pm 0,0005$ и $\pm 0,003$ соответственно.

Вероятная структура полученного комплексного соединения:



где L_{1-11} — исследованные лиганды.

Из сравнения экспериментальных результатов с данными э.п.р. нитрозильных комплексов хрома (I) (³, ⁵), можно заключить, что неспаренный электрон металла занимает в соединениях II молекулярную орбиталь (м.о.) типа $|xy\rangle$. Примесь $|Z^2\rangle$ м.о. к $|xy\rangle$ м.о. основного состояния обуславливает делокализацию неспаренного электрона хрома (I) на фосфор (III). Большая величина наблюдаемой константы A_P^{31} требует лишь весьма незначительной доли sp -гибридной орбитали фосфора в $|Z^2\rangle$ м.о. Это объясняется большой плотностью $3s$ -электронной волновой функции атома фосфора на ядре.

Практическая неизменность параметров спектра э.п.р. (g -фактор $A_{Cr^{53}}$, A_N^{14} при замене аксиальных фосфорсодержащих лигандов, вероятно, указывает на небольшую степень ковалентности связи $Cr(I) - P(III)$. Изотропность A_P^{31} свидетельствует о преимуществе σ -связи. Делокализация неспаренного электрона $Cr(I)$ на вакантные d -орбитали P^{31} незначительна.

Константа д.с.т.с. A_P^{31} существенно меняется во всем ряду изученных лигандов. По-видимому, это обязано изменениям степени ковалентности связи и гибридизации орбитали неподеленной пары электронов фосфора (³, ⁵). Возможно, второе обстоятельство играет более важную роль. Оба

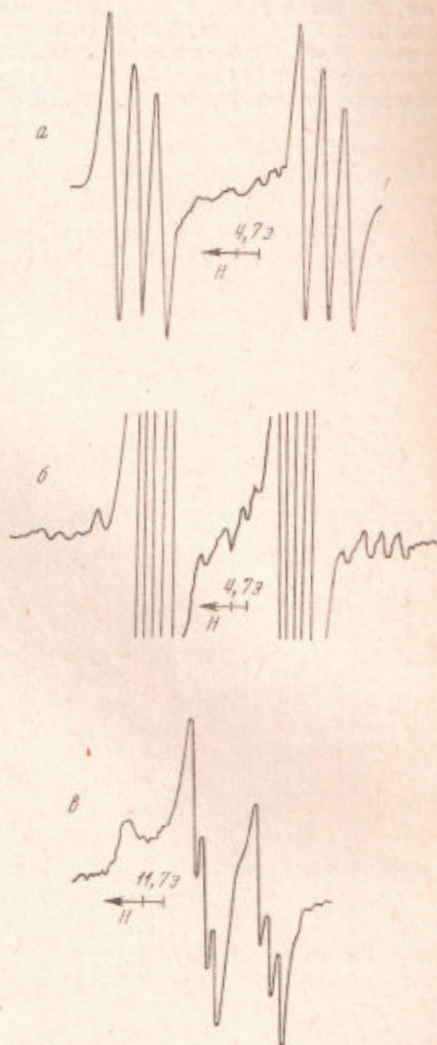


Рис. 1. Спектры э.п.р. диэтилдитиокарбаматного нитрозильного низкоспинового комплекса $Cr(I)$ с $(n-C_2H_5O)_2P$ в эфирном растворе. $a - t = 12^\circ$, коэффициент усиления 12; $b - t = 12^\circ$, коэффициент усиления 80; $v - t = -175^\circ$

механизма обусловлены различием $p_n - d_n$ -сопряжения и электроотрицательности атомов, непосредственно связанных с фосфором. В замороженных растворах наблюдаются сложные анизотропные спектры (рис. 1*б*). Очевидна аксиальность симметрии полученных комплексов.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
29 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. E. Genser, *Inorg. Chem.*, **7**, 1, 13 (1968). ² G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 20, 4604 (1966). ³ Н. С. Гарифьянов, С. А. Лучкина, *Теоретич. и эксп. хим.*, **5**, 4, 571 (1969). ⁴ И. В. Овчинников, И. Ф. Гайнуллин и др., *ДАН*, **191**, 2, 395 (1970). ⁵ J. Danon, H. Rapoport, A. Mistic, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4154 (1966). ⁶ И. Ф. Гайнуллин, Кандидатская диссертация, Казань, 1969.