

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Л. Н. МАЗАЛОВ, О. А. БОЛОГА,
А. П. САДОВСКИЙ, А. И. ШПОНЬКО

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОКСИМИНОВ КОБАЛЬТА (III), СОДЕРЖАЩИХ ТИОЦИАНАТОГРУППУ

В (1-3) были описаны комплексные соединения кобальта (III), в которых на один атом металла приходится два остатка диметилглиоксима, как и в хорошо известных диоксимилах, открытых Л. А. Чугаевым (4), но отличающиеся от них по своим свойствам. Чугаевские комплексы имеют транс-конфигурацию (5). На основании химических данных новым соединениям приписана цис-конфигурация.

При исследовании и.-к. спектров поглощения транс- и цис-диоксиминов, содержащих во внутренней координационной сфере тиоцианато- и селеноцианатогруппы, установлено, что связь NCS- и NCSe-групп с центральным атомом зависит от пространственной конфигурации диоксимиана (6). Как показало химическое (7) и рентгеноструктурное исследование (8, 9), в транс-диоксимилах NCS-группа связана с кобальтом через атом серы. Высказано предположение, что в цис-диоксимилах связь NCS- и NCSe-групп осуществляется посредством атома азота (6).

Поскольку рентгеноспектральное изучение может дать дополнительную информацию относительно связи группы NCS с центральным атомом, нами были сняты рентгеновские флуоресцентные K_{β} -спектры серы в некоторых диоксимилах кобальта (III), содержащих тиоцианатогруппу. Спектры были получены на рентгеновском спектрометре УРС-2И (10). Режим работы рентгеновской трубки $V = 13$, кв, $I = 70$ ма. Разрешение прибора 10 000.

Согласно теоретическому расчету электронной структуры тиоцианат-иона (11), верхним заполненным уровнем в нем является дважды вырожденный уровень симметрии $e_1(\pi_2^{\pm})$ (рис. 1), соответствующая м.о. которого имеет большой вклад $3p_x$ -орбиталей атома серы ($C_{\pi_2^{\pm}} = 0,870$). Ниже расположен уровень $a_1(\sigma_1)$, волновая функция которого имеет небольшой вклад $3p_z$ а.о. серы ($C_{\sigma_1} = 0,649$), и два близко расположенных друг от друга уровня симметрии $e_1(\pi_1^{\pm})$ и $a_1(\sigma_2)$, для которых соответствующие орбитальные коэффициенты при $3p$ а.о. серы имеют значения $C_{\pi_1^{\pm}} = 0,386$ и $C_{\sigma_2} = 0,279$. Согласно дипольным правилам отбора, в рентгеновском K_{β} -спектре серы в NCS-ионе должны проявиться молекулярные уровни, имеющие примесь $3p$ -орбиталей серы. Интенсивность соответствующих переходов будет пропорциональна квадратам коэффициентов линейной комбинации при а.о. серы в соответствующих м.о. (12).

В изученном K_{β} -спектре серы NaNCS (рис. 2а, 1) четко выделяются три селективные эмиссионные линии А, В, С, которые, согласно (12), непосредственно могут быть связаны с особенностями электронного строения тиоцианат-иона. Так, пик (А) обусловлен одноэлектронным переходом с верхней заполненной орбитали симметрии e_1 на орбиталь $a_1(\sigma_1)$, которая состоит в основном из $1s$ -функций серы тиоцианат-иона. Пик В связан с одноэлектронным переходом $a_1(\sigma_1) \rightarrow a_1(\sigma_1)$, а пик С обусловлен переходами с двух близких уровней симметрии $a_1(\sigma_2)$ и $e_1(\pi_1^{\pm})$ на $a_1(\sigma_1)$. Ниже приведены результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные относительных энергетических расстояний (в эв) между от-

дельными эмиссионными пиками в K_{β} -спектре эмиссии:

$$e(A - B)_{\text{теор}} = 4,10; \quad e(A - B)_{\text{эмп}} = 3,85;$$

$$e(B - C)_{\text{теор}} = 2,20; \quad e(B - C)_{\text{эмп}} = 2,20.$$

Относительные интенсивности отдельных пиков в K_{β} -спектре:

$$(I_A / I_B)_{\text{теор}} = 3,5; \quad (I_A / I_B)_{\text{эмп}} = 3,4;$$

$$(I_B / I_C)_{\text{теор}} = 1,0; \quad (I_B / I_C)_{\text{эмп}} = 1,4.$$

Было принято, что $I_i \approx C_i^2$, где C_i — коэффициент а.о. $1s$ -серы в м.о. возбужденного состояния (¹²⁻¹³). Как можно видеть, согласие между теоретическими расчетами параметров рентгеновского спектра серы в ионе NCS^- и экспериментальными измерениями вполне удовлетворительное.

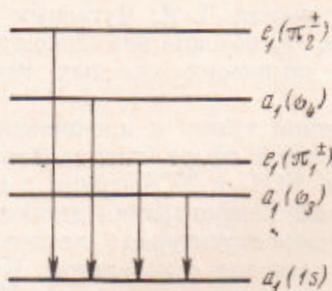


Рис. 1

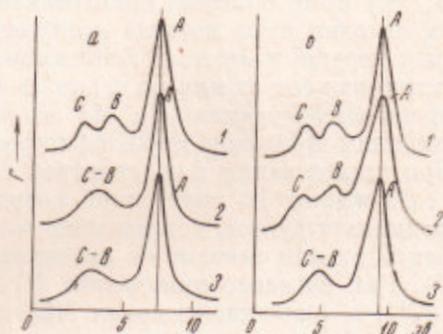


Рис. 2

Рис. 1. Схема энергетических уровней иона SCN^- , проявляющихся в K_{β} -спектрах серы согласно работе (¹¹)

Рис. 2. K_{β} -линии. Для а: 1 — $NaSCN$, 2 — $[Fe(NCS)_2Py_4]$, 3 — $[Co(NCS)_2Py_4]$; для б: 1 — $1,2-[Co(DH)_2(NH_3)_2]NCS \cdot 3H_2O$, 2 — $1,6-[Co(SCN)(DH)_2(NH_3) \cdot H_2O]$, 3 — $1,2-[Co(NCS)(DH)_2(H_2O)]$

Основываясь на данной интерпретации рентгеновского K_{β} -спектра тиоцианат-иона, рассмотрим K_{β} -спектры тиоцианатогруппы в различных диоксиминах кобальта (III) и в ряде других комплексов. На рис. 2а, 2 и 3 показаны K_{β} -спектры серы в комплексных соединениях $[Fe(NCS)_2Py_4]$ (¹⁴⁻¹⁷), $[Co(NCS)_2Py_4]$ (¹⁸), у которых согласно рентгеноструктурным данным тиоцианатогруппа координируется к атому металла посредством атома азота. Спектры этих комплексов имеют аналогичный характер, параметры K_{β} -спектров, приведенные на рис. 2, также близки, что видно из следующих данных:

Комплекс	$NaNCS$	$[Fe(NCS)_2Py_4]$	$[Co(NCS)_2Py_4]$	$1,2-[Co(DH)_2(NH_3)_2]NCS \cdot 3H_2O$
ΔE , эв	0,88	0,67	0,73	0,76
I_A/I_B	3,8	3,9	4,4	4,2
Комплекс	$1,6-[Co(SCN)(DH)_2(NH_3) \cdot H_2O]$	$1,2-[Co(NCS)(DH)_2(H_2O)]$		
ΔE , эв		1,06		0,82
I_A/I_B		2,9		4,0

Из сравнения этих спектров со спектрами серы в $NaNCS$ (рис. 2а, 1) видны изменения тонкой структуры атома в области расположения пиков В и С, которые отражают систему σ -уровней иона NCS^- . Данное обстоятельство отвечает представлениям, согласно которым при координации тиоцианатогруппы посредством атома азота связь металл — лиганд в основном осуществляется за счет σ -орбиталей лиганда. Наблюдаемое некоторое увеличение отношения пиков интенсивностей $I_A / I_{(B+C)}$ может быть также связано с уменьшением σ -электронной плотности на атоме серы,

что приведет к уменьшению интенсивностей пиков *B* и *C* и, следовательно, к увеличению отношений I_A/I_B , I_A/I_C .

При рассмотрении K_p -спектров серы комплексов $1,2[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{NCS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $1,6[\text{Co}(\text{SCN})(\text{DH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2б, 1 и 2) отчетливо проявляются различия в ширине главного эмиссионного пика (*A*). Если K_p -спектр комплекса $1,2-[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NCS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2б, 1) по своей структуре подобен спектру иона NCS^- (рис. 2а, 1), то K_p -спектр комплекса $1,6-[\text{Co}(\text{SCN})(\text{DH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2б, 2) отличается от спектра иона большей полушириной максимума *A*. Кроме того, необходимо отметить также уменьшение относительной интенсивности пика *A* (I_A/I_B) для последнего комплекса по сравнению со спектрами NaNCS и $1,2-[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{NCS} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Отмеченные изменения в K_p -спектрах комплекса $1,6-[\text{Co}(\text{SCN})(\text{DH})_2(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут свидетельствовать об изменении характера взаимодействия тиоцианатогруппы в рассматриваемом комплексе. Действительно, пик *A* расширяется, что может быть связано с расширением π -уровней лигандов в комплексе. Симметрия рассматриваемого комплекса близка к C_{4v} , тиоцианатогруппа координируется через атом серы. Вследствие этого м.о. комплекса, построенные с участием π -орбиталей лиганда SCN^- , должны преобразовываться по неприводимым представлениям группы симметрии C_{4v} , что в спектре серы проявится в виде системы уровней симметрии A_2 , B_2 , E (¹⁹), имеющих примесь π -орбиталей тиоцианатогруппы. Величины соответствующих расщеплений должны быть пропорциональны степени взаимодействия лигандов с металлом и между собой. Вследствие этого ширина соответствующего пика в рентгеновском спектре может давать качественное представление о характере взаимодействия металл—лиганд. При этом взаимодействие будет тем нагляднее проявляться в рентгеновском спектре, чем большее участие принимает $3p$ а.о. серы в соответствующих расщепленных уровнях комплекса. В свою очередь, это участие будет больше, если координация тиоцианат-иона идет через атом серы.

При рассмотрении спектра комплекса (рис. 2б, 3), для которого было высказано предположение, что он имеет строение $1,2-[\text{Co}(\text{NCS})(\text{DH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$, можно видеть, что наблюдаемые изменения в этом спектре в области расположения пиков *B* и *C* аналогичны изменениям, которые наблюдаются для комплексов $[\text{Fe}(\text{NCS})_2\text{Py}_3]$, $[\text{Co}(\text{NCS})_2\text{Py}_3]$ (рис. 2а, 2 и 3), в них тиоцианатогруппа связана с металлом через атом азота.

Таким образом, рентгеноспектральное исследование подтверждает высказанное ранее предположение, что в *цис*-диоксиминах группа NCS^- присоединяется к металлу через атом азота.

Авторы считают приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. С. Цукерблату за участие в обсуждении работы.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
29 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Аблов, М. П. Филиппов, Н. М. Самусь, ДАН, 133, № 3, 575 (1960).
² А. В. Аблов, Н. М. Самусь, О. А. Болога, ЖНХ, 8, 860 (1963). ³ А. В. Аблов, О. А. Болога, Н. М. Самусь, ЖНХ, 13, 3269 (1968). ⁴ Л. А. Чугаев, ЖРХО, 37, 640 (1905); L. Tschugaeff, Zs. anorg. Chem., 46, 144 (1905). ⁵ K. S. Viswanathan, N. R. Kunchur, Acta crystallogr., 14, 675 (1961). ⁶ А. В. Аблов, Н. Н. Проскина и др., ЖНХ, 15, 2405 (1970). ⁷ А. В. Аблов, Н. М. Самусь, ДАН, 133, 1327 (1960). ⁸ А. В. Аблов, И. Д. Самусь, ДАН, 146, 1071 (1962). ⁹ И. Д. Самусь, Н. В. Белов, ДАН, 193, 333 (1970). ¹⁰ А. П. Садовский, Э. Е. Вайнштейн и др., Приборы и техн. эксп., 1, 174 (1966). ¹¹ L. Di Sipio, L. Oleary, G. De Michelis, Coord. Chem. Rev., 1, 13 (1966). ¹² А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 4, 502 (1970). ¹³ А. В. Николаев, Л. Н. Мазалов и др., X Всесоюз. совещ. по химии компл. соед., Киев, 1969, стр. 115. ¹⁴ А. В. Аблов, В. И. Гольданский и др., ДАН, 173, 595 (1967). ¹⁵ А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, ЖНХ, 13, 727 (1968). ¹⁶ Г. А. Володина, Г. А. Кюссе, Изв. АН МССР, сер. биол. и хим. наук, № 4, 20 (1969). ¹⁷ I. Sotofte, S. E. Rasmussen, Acta chim. scand., 21, 2028 (1967). ¹⁸ М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцишкина, Кристаллография, 3, 637, 742 (1958). ¹⁹ H. V. Gray, N. A. Beach, J. Am. Chem. Soc., 85, 2922 (1963).