

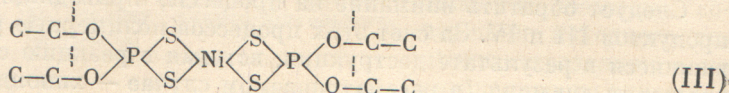
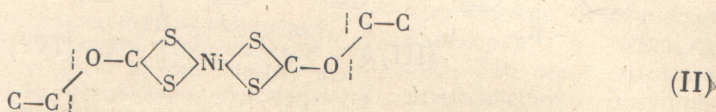
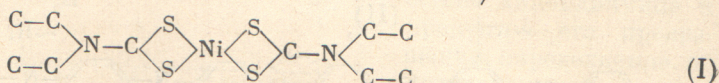
УДК 535.14+535.34

ХИМИЯ

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Л. М. КУРАШВИЛИ,
И. Б. БЕРСУКЕР, С. С. БУДНИКОВ, И. А. ЗАВОРОХИНА

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ
С СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

Комплексы состава $[\text{NiL}_2]^0$, где L — диэтилдитиокарбамат (ДТК), этиловый ксантогенат (КСАН) и диэтилдитиофосфат (ДТФ), имеют строение I, II и III соответственно (водороды не учитываются)



Их исследование представляет не только теоретический, но и непосредственный практический интерес в связи с применением в процессах флотации, аналитической химии и др. К настоящему времени, насколько нам известно, нет работ по теоретическому анализу электронного строения этих систем, которые способствовали бы более глубокому пониманию происхождения их свойств. В работе (1) проведен качественный анализ происхождения спектров поглощения комплексов I, II и III (без анализа электронного строения), а в работах (2) исследованы колебательные спектры и рассчитаны частоты и формы колебаний подобных систем.

Таблица 1

Заряды на атомах и электронные заселенности q на $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -орбиталях Ni, заданные и вычисленные на последнем туре самосогласования (в единицах заряда электрона)

Атомы	$[\text{Ni}(\text{ДТК})_2]^0$		$[\text{Ni}(\text{КСАН})_2]^0$		$[\text{Ni}(\text{ДТФ})_2]^0$	
	задан.	вычисл.	задан.	вычисл.	задан.	вычисл.
Ni	-0,083	-0,072	-0,047	-0,048	-0,010	-0,104
q_d	8,850	8,838	8,780	8,800	8,78	8,770
q_p	0,563	0,570	0,605	0,590	0,630	0,620
q_s	0,670	0,664	0,662	0,658	0,700	0,708
S	-0,035	-0,049	0,033	0,035	-0,040	-0,056
C ₁	0,011	0,018	—	—	—	—
N	0,040	0,030	—	—	—	—
C ₂	0,020	0,040	—	—	—	—
C ₃	0,010	0,010	—	—	—	—
O	—	—	0,149	0,169	—	—
P	—	—	-0,191	-0,200	-0,125	-0,112
	—	—	—	—	0,385	0,416

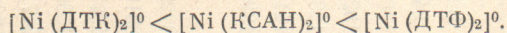
В настоящем сообщении кратко изложены результаты расчетов электронного строения указанных выше трех типов комплексов никеля и использования полученных данных для анализа электронного распределения и спектров этих систем. Расчет проведен в приближении полуэмпирического варианта метода МО ЛКАО в форме Малликена — Вольфберга — Гельмгольца (³) с самосогласованием зарядов на всех атомах и дифференцированного распределения электронов на *s*-, *p*-, *d*-орбиталях атома никеля. В качестве базиса были взяты *3d*-, *4s*- и *4p*-орбитали никеля, *2s*- и *2p*-орбитали углерода, азота и кислорода и *3s*- и *3p*-орбитали серы и фосфора. Всего для I было учтено 53 атомных орбиталей, представляющих 64 электрона связи; для II — 39 и 52, а для III — 45 и 64 соответственно. Атомные функции брались слэтеровского типа. Пространственное строение и межатомные расстояния взяты из работ (⁴⁻⁶). Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-2М.

При проведении расчетов большие трудности были преодолены в связи с наличием различных атомов в системе (для I различных сортов атомов всего 6, см. табл. 1, а с учетом дифференцированного распределения по *s*-, *p*-, *d*-орбиталям Ni самосогласование проводится по 8 параметрам). Сравнение распределения зарядов на атомах в системе Ni(ДТК)₂ и рассчитанного нами ранее (⁷) распределения заряда в изолированном лиганде ДТК⁻⁴ показало, что при расчетах можно не учитывать концевые атомы углерода, так как заряды на этих атомах в процессе самосогласования практически не меняются, оставаясь равными нулю. О слабости влияния на свойства подобных систем концевых углеродов свидетельствует и сравнение электронных спектров этих соединений с исследованными Иоргенсоном, в которых нет концевых групп атомов углерода (¹). Поэтому расчет комплексов II и III проводился без учета концевых углеродов (на схемах они отделены штриховой линией). Однако наличие концевых групп учитывалось при определении числа валентных электронов в комплексе и гибридизаций соответствующих атомных орбиталей. Во всех случаях атомы водорода в явном виде не учитывались.

В результате расчета получено много информационного материала в виде таблиц самосогласованных значений уравнений энергии МО и коэффициентов ЛКАО, которые ввиду большого объема не приведены. Ниже следуют некоторые выводы на основе анализа результатов расчета.

1. Зарядовое распределение. Происхождение растворимости. В табл. 1 приведены самосогласованные значения зарядов на атомах, вычисленных по Малликену (⁷). Для иллюстрации меры приближенности расчетов приведены также значения зарядов и электронных заселенностей, заданных на последнем туре самосогласования. Таблица дает представление о зарядовом перераспределении при координировании положительного иона Ni²⁺ с отрицательными лигандами. При этом следует учесть, что небольшой отрицательный заряд на Ni не показателен, так как из-за диффузности его *3d*-, *4s*- и *4p*-орбиталей и способа вычисления эффективного заряда последний характеризует электронную плотность в объеме, значительно превосходящем эффективные размеры центрального атома.

Легко заметить увеличение общей электроположительности внешних С-, О- и Р-атомов лигандов при перемещении слева направо в рядах ДТК-, КСАН- и ДТФ-комплексов. Естественно предположить, что при увеличении положительного заряда лигандов их электростатическое взаимодействие с внешними заряженными частицами усиливается. Отсюда следует, что можно ожидать симбатного увеличения растворимости комплексов в том же ряду. Действительно, хорошо известно, что по величине растворимости в полярных растворителях эти комплексы располагаются в ряд



Типы переходов, энергии максимумов в видимой и у.-ф. областях спектра

[Ni (DТК) ₂] ⁰		[Ni (КСАН) ₂] ⁰		[Ni (ДТФ) ₂] ⁰	
расч. максимум, см ⁻¹	симметрия и тип перехода	расч. максимум, см ⁻¹	симметрия и тип перехода	расч. максимум, см ⁻¹	симметрия и тип перехода
8368	} $b_{3g} \rightarrow b_{1g} (d-d)$	8388	} $a_{1g} \rightarrow b_{1g} (d-d)$	9244	} $b_{3g} \rightarrow b_{1g} (d-d)$
9409		9264		10986	
10019		9572		11162	
10292	} $b_{2g} \rightarrow b_{1g} (d-d)$	16000	} $a_{1g} \rightarrow b_{1g} (d-d)$	11812	} $b_{2g} \rightarrow a_{1g} (d-d)$
12384				13177	
14117	} $a_{1u} \rightarrow b_{1g} (L-M)$	21500	} $a_{1u} \rightarrow b_{1g} (L-M)$	12279	} $a_{1g} \rightarrow b_{1u} (L-M)$
19903				14716	
32280	} $b_{3g} \rightarrow b_{1g} (d-d, \text{частично})$	23800	} $a_{1g} \rightarrow b_{1g} (d-d, \text{частично})$	14628	} $a_{1g} \rightarrow b_{1u} (L-M)$
				25900	
33163	} $L-M$	30900	} $L-M$	20429	} $L-M$
43973				32570	
45364	} $a_{1g} \rightarrow b_{1u} (M-L)$	40600	} $a_{1g} \rightarrow b_{1u} (M-L)$	24219	} $a_{1g}, b_{2g} \rightarrow b_{3u} (L-L)$
47720				33440	
48603	} $a_{1u} \rightarrow b_{2g} (L-L)$	44300	} $a_{1u} \rightarrow b_{2g} (L-L)$	24219	} $b_{1u} \rightarrow a_{1g} (L-L)$
60804				46909	
	} $a_{1g} \rightarrow b_{1u} (L-L)$	50500	} $b_{2u} \rightarrow b_{2g} (L-L)$	29872	} $b_{3u} \rightarrow a_{1g} (L-L)$
				51964	
	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$	52833	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$	40608	} $a_{1g} \rightarrow b_{3u} (L-L)$
				52833	
	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$	50500	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$	46128	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$
				52833	
	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$	50500	} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$		} $a_{1g} \rightarrow b_{2u} (M-L)$
				52833	

Тем самым полученное относительное зарядовое распределение в рассматриваемых комплексах получает косвенное качественное экспериментальное подтверждение, а происхождение различий в растворимостях этих соединений объясняется на основе электронного строения.

2. Происхождение электронных спектров поглощения. Знание уровней энергии и волновых функций МО позволяет оценить частоты возможных одноэлектронных переходов с поглощением света и их вероятностей. При этом теоретически рассчитанных переходов может быть значительно больше экспериментально наблюдаемых полос, так как колебательное уширение и сильные различия в вероятностях переходов приводят к тому, что большая часть переходов не разрешается экспериментально, а наблюдаемые широкие полосы, как правило, являются огибающими нескольких электронных переходов, уширенных колебаниями (⁴).

В табл. 2 приведена предлагаемая идентификация полос поглощения для рассматриваемых трех комплексов. Как легко видеть, теоретический анализ спектров позволяет указать природу переходов, ответственных за ту или иную полосу в спектре. Так, широкая длинноволновая полоса во всех трех спектрах обязана своим появлением главным образом $d-d$ -переходам (³), которые разрешаются только с учетом взаимодействия с колебаниями и обладают, следовательно, малой интенсивностью. Небольшая примесь к $d-d$ -переходам переходов типа L — M (лиганд — металл) слегка увеличивает интенсивность этой полосы. В части спектра с энергиями переходов $\sim 20\,000-50\,000\text{ см}^{-1}$ преобладают переходы M — L- и L — L-типов с довольно высокими интенсивностями, тогда как за коротковолновую часть его ответственны переходы только типа M — L, являющиеся переходами с переносом заряда.

Уже эти анализированные свойства свидетельствуют о глубокой аналогии между рассматриваемыми комплексами, что вместе с учетом перераспределения заряда при координировании весьма существенно для понимания механизма флотации соответствующими агентами.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
28 XII 1970

Институт химии Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. К. Jorgensen, J. Inorg. and Nucl. Chem., 24, 1571 (1962). ² Н. В. Мельникова, Журн. прикл. спектроскоп., 12, 6, 1041 (1970). ³ И. Б. Берускер, Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию, Л., 1971. ⁴ M. Bonamico, G. Dessy et al., Acta Crystallogr., 19, 649 (1965). ⁵ M. Franzini, Zs. Kristallogr., 118, 393 (1963). ⁶ Q. Fernando, C. D. Green, J. Inorg. and Nucl. Chem., 29, 647 (1967). ⁷ R. S. Malliken, J. Chem. Phys., 46, 497 (1949).