

В. И. НЕФЕДОВ, М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, И. А. ЗАХАРОВА,  
М. Е. ДЯТКИНА

### РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 21 VI 1971)

Целью настоящей работы являлось изучение рентгеноэлектронных спектров (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) ряда соединений Re и оценка распределения заряда. Синтез исследованных соединений осуществлялся по методикам, описанным в (<sup>3-6</sup>).

Исследованы Re4*f*-, N1*s*- и Cl2*p*-спектры ряда комплексных соединений рения с органическими лигандами. Спектры снимались на спектрометре VIEE-15 фирмы «Вариан». Интенсивность регистрировалась через каждые 0,09 эв. Воспроизводимость положения максимума линии составляла 0,1 эв. В большинстве случаев кинетическая энергия электронов  $E_{эл}$ , поступающих в  $\beta$ -спектрометр, равнялась 100 эв, так как это обеспечивало максимальную интенсивность. Спектры возбуждались AlK<sub>α</sub>-излучением. Для каждого соединения спектр снимался с двух—трех независимо приготовленных образцов. Образцы готовились путем нанесения тщательно измельченных порошков на тонкую органическую пленку или втиранием в никелевую сетку. В качестве внутреннего стандарта использована Cl1*s*-линия атомов углерода фенильных групп, энергия которой принята за 285,0 эв (<sup>7</sup>).

Результаты для Re4*f*- и Cl2*p*-линий приведены в табл. 1, а некоторые N1*s*-спектры на рис. 1.

Re4*f*- и Cl2*p*-линии представляют собой спин-дублеты; в табл. 1 приведены экспериментальные значения максимумов Re4*f*<sub>1/2</sub> и Cl2*p*<sub>1/2</sub>, однако вследствие неполного разрешения спин-орбитальных компонент действительное положение всех Re4*f*<sub>1/2</sub>- и Cl2*p*<sub>1/2</sub>-линий на несколько десятых электрон-вольт меньше.

При обсуждении результатов мы исходили из предположения наличия линейной корреляции между величиной энергии связи внутреннего электрона и эффективным зарядом исследуемого атома: чем больше энергия связи, тем выше положительный (или меньше отрицательный) эффективный заряд исследуемого атома в соединении (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>7</sup>). В ряде случаев будем также учитывать, что увеличению (уменьшению) энергии связи внутренних электронов способствуют положительные (отрицательные) заряды на атомах, соседних с изучаемым атомом.

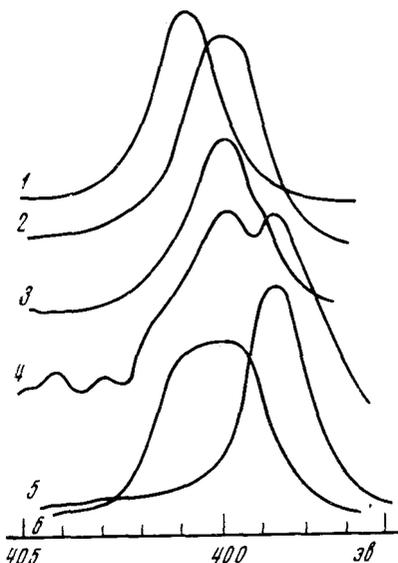


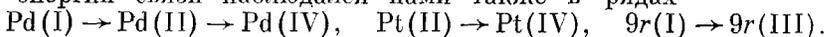
Рис. 1. N1*s*-линия. 2—6 соответствуют соединениям №№ 4, 6, 8, 3, 2; 1 — PhCONHNHCOPh; линия 3 снята при  $E_{эл} = 50$  в, а остальные при  $E_{эл} = 100$  в

Таблица 1

Значение  $Re4f$  и  $Cl2p$  (эв);  $L=PPh_3$ ;  $n$  — формальная степень окисления рения

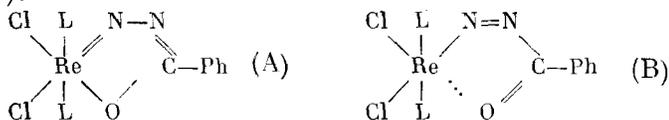
№№ п. п.	Соединение	$Re4f$	$Cl2p$	$n$
1	$L_2Cl_3ReO$	44,3	198,5	V
2	$LCl_2OReOCPhN_2C(CH_3)_2$	44,5	198,8	V
3	$L_2Cl_2ReN$	42,9	199,0	V
4	$L_2Cl_2ReN_2COPh$	42,6	198,9	III или IV
5	$(MePh_2P)_3Cl_2ReN_2COPh$	42,2	198,5	III
6	$L_2Cl_2ReN_2COPh(C_6H_5CN)$	42,4	198,7	III
7	$L_2Cl_2ReN_2COPh(C_2HPh_2CN)$	42,4	198,6	III
8	$ReCl(N_2)(PMePh_2)_4$	40,4	198,2	I
9	$L_2ClRe(CO)_3$	41,6	198,5	I

Обсуждение результатов по  $Re4f$ -линии. Из табл. 1 видно, что энергия связи  $Re4f$  и, следовательно, положительный заряд на атоме Re растет с повышением формальной степени окисления рения. Рост энергии связи наблюдался нами также в рядах



Заряд рения в группах соединений с одинаковой степенью окисления закономерно зависит от характера лиганда. Сюда относится понижение заряда в соединении № 3 по сравнению с зарядом Re в соединениях №№ 1 и 2, которое можно объяснить слабо полярным характером связи  $Re \equiv N$ . Из сравнения результатов для соединений №№ 8 и 9 можно сделать вывод, что группа CO оттягивает на себя часть электронной плотности от Re. Действительно, в соответствии с работой (7) можно считать, что образование связи с трифенилфосфином практически не изменяет эффективного заряда Re, тогда как молекулярный азот оттягивает электронную плотность от Re, поэтому увеличение заряда Re в соединении № 9 следует связать в первую очередь с заменой  $MePh_2P$  на CO. Этот результат согласуется с данными работ (8, 9) для  $Cr(CO)_6$  и  $Fe(CO)_5$ : в этом случае группа CO также оттягивает на себя электронную плотность от переходного металла.

Для соединений № 4 в работе (10) предложена структурная формула (A) с  $Re(V)$ .



Однако эта формула плохо согласуется с найденным значением энергии уровня, поскольку по своему окружению  $Re(V)$  в формуле (A) стоит гораздо ближе к Re в соединениях №№ 1 и 2, чем 3 (связь  $Re=N$  — заменяет  $Re=O$  в соединении № 2). Гораздо лучше отражает энергию  $Re4f$  формула (B) с  $Re(III)$ , где окружение Re почти аналогично имеющемуся в соединениях №№ 6 и 7. Дополнительным аргументом в пользу структуры (B) может служить аналогия в положении линий  $N1s$  в соединениях №№ 4 и 5—7. Очевидно, однако, что обе формулы (A) и (B) являются лишь граничными структурами и что в этом соединении имеет место сильное сопряжение.

Обсуждение результатов по  $Cl2p$ -линии. Изменения энергий связи  $Cl2p$  для соединений с одинаковой формальной степенью окисления и примерно одинаковым зарядом Re (соединения №№ 1, 2, 4 — 7, 8, 9) можно понять на основе следующих соображений. Увеличение оттягивания электронов от Re (или уменьшение отдачи электронов атому Re) каким-либо лигандом повышает энергию связи не только электронов Re, но и других лигандов (в данном случае атомов Cl). Этому

способствуют две причины. Во-первых, оттягивание электронной плотности другими лигандами уменьшает возможность атомов хлора оттянуть на себя электроны. Во-вторых, увеличение положительного заряда Re также способствует росту энергии связи  $2p$ -электронов Cl. Вследствие этого внутри отмеченных групп соединений большему положительному заряду (энергии связи) Re отвечает меньший отрицательный заряд (большая энергия связи) Cl (см. табл. 1). В рамках этой модели нельзя, однако, понять значение Cl $2p$  для соединения № 3, что, по-видимому, не в последнюю очередь связано с отличием координационного числа этого соединения (к.ч. = 5) от к.ч. других соединений (к.ч. = 6).

Обсуждение результатов по  $N1s$ -линии. Из сравнения положения линий  $N1s$  в соединениях Re и в  $PhCONHNHCONPh$  следует, что атомы азота во всех случаях оттягивают на себя часть электронов от рения. В соединениях с группировками  $Re - N = N - C$ , дающие аналогичные спектры, эффективный отрицательный заряд на атомах N ниже, чем в соединении № 3 ( $Re \equiv N$ ). Судя по ширине линии, оба атома азота в  $Re - N = N - C$  несут примерно одинаковый заряд. В соединении № 2 (группировка  $N = N -$ ) диспропорционирование заряда существ-



венно больше: расстояние между индивидуальными линиями, как следует из разложения широкой линии на рис. 1, составляет около 1 эв. Еще больше различие зарядов на атомах азота в соединениях Re с молекулярным азотом (соединение № 8, а также  $ReCl(N_2)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_3$  и  $[ReCl(N_2)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)] [FeCl_4]$  (<sup>11</sup>)). Данные по этим соединениям четко указывают на неравноценность двух атомов азота в  $Re \leftarrow N \equiv N$ , заряд одного из них близок к заряду на N в  $Re - N = N -$ , другого — к заряду на N в  $Re \equiv N$ . Авторы работы (<sup>11</sup>) считают, что больший отрицательный заряд несет на себе концевой атом N. Это, однако не столь очевидно. Дативное взаимодействие электронов Re со свободной  $\pi$ -разрыхляющей орбитой  $N_2$  должно приводить к накоплению отрицательного заряда в первую очередь на атоме, непосредственно связанном с Re.

В пользу этого предположения можно привести также ряд других косвенных соображений, в частности, накопление значительного отрицательного заряда на концевом атоме представляется маловероятным.

Действительно, в азиде  $[|\overset{\ominus}{N} = \overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{N}|]$  имеются гораздо лучшие условия для накопления отрицательного заряда на концевом азоте, так как вся группа  $N_3^-$  заряжена отрицательно, а средний атом азота заметно положительнее (величина  $N1s$  равна 403,7 эв (<sup>1</sup>)). Однако величина  $N1s$  для концевого азота равна 399,2 эв, что больше величины (398,5 эв), наблюдаемой для отрицательного атома азота в группе  $Re(N_2)$ . В то же время атом азота, связанный с атомом Re, может, в принципе, накопить существенный отрицательный заряд.

Пользуемся случаем выразить признательность Л. М. Митину и В. А. Прохорову за помощь в проведении эксперимента.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
8 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> K. Siegbahn et al., *Nova acta Reg., Soc. Sci. Upsaliensis*, Ser. IV, **20** (1967).
- <sup>2</sup> K. Siegbahn et al., *ESCA Applied to the Free Molecules*, Amsterdam, 1969.
- <sup>3</sup> Дж. Чатт, Дж. Дилворс и др., *ДАН*, **199**, № 4 (1971).
- <sup>4</sup> J. Chatt, J. D. Garforth et al., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1012.
- <sup>5</sup> J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4019.
- <sup>6</sup> J. R. Dilworth, *Dr. Ph. Thesis*, Sussex University, Brighton, 1970.
- <sup>7</sup> C. D. Cook et al., *Uppsala Univ. Inst. of Physics*, Preprint № 717 (1970).
- <sup>8</sup> D. N. Hendrichson et al., *J. Phys. Chem.*, **8**, 2642 (1969).
- <sup>9</sup> L. N. Kramer, M. P. Klein, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3618 (1969).
- <sup>10</sup> J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *Chem. Commun.*, № 13, 687 (1969).
- <sup>11</sup> G. J. Leigh, J. N. Murrel et al., *Chem. Commun.*, № 24, 1661 (1970).