

С. В. ЗЕМСКОВ, С. П. ГАБУДА, Ю. И. НИКОНОВ,
Е. Д. ПАСТУХОВА, В. А. СЕЛЕЗНЕВА

АНОМАЛЬНОЕ МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДЕР ^{19}F В ГЕКСАФТОРКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Rh(III)

(Представлено академиком А. В. Николаевым 24 XII 1973)

Известно, что комплексы $[\text{RhF}_6]^{3-}$ диамагнитны, так что все шесть d -электронов иона Rh^{3+} должны размещаться в состоянии t_{2g} со спаренными спинами, как обычно для низкоспиновых комплексов. Более детальную информацию о магнитных свойствах этого комплекса и о его строении можно получить из спектров я.м.р. ^{19}F . В работе (1) впервые был установлен факт тетрагонального искажения октаэдра в близком по электронной структуре анионе $[\text{PtF}_6]^{2-}$.

В настоящей работе исследовались поликристаллические образцы гексафторродата калия K_3RhF_6 и, для сравнения, аналогичные рубидиевые и

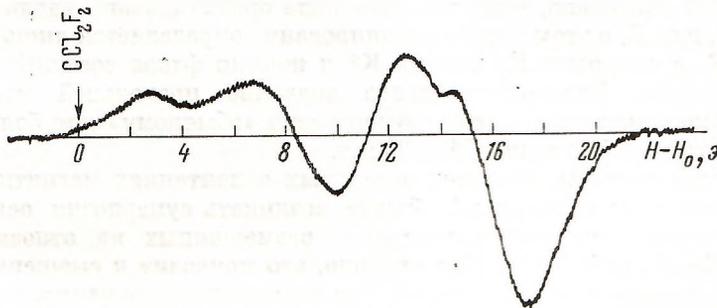


Рис. 1. Производная сигнала поглощения в K_3RhF_6 , записанная при комнатной температуре. $H_0=23,450 \text{ э}$

цезиевые соли. Образцы были получены в химически чистом состоянии по методике (2); состав и степень окисления родия контролировались независимо.

Для описанных образцов были сняты спектры я.м.р. ^{19}F . Съемка велась с помощью спектрометра JNM-4H-100 на приставку широких линий WB-20 при температурах от -110° до комнатной. Характерный спектр приведен на рис. 1. Анализ показывает, что спектр поглощения очень чистого K_3RhF_6 при рассмотренных температурах состоит из двух отдельных, слегка перекрывающихся линий. Более интенсивная сдвинута в сторону сильного поля, форма ее слегка асимметричная, в то время как слабая линия обладает четко выраженной асимметрией, характерной для одноосных тензоров экранирования (3). Отношение интенсивностей двух линий, полученное для ряда спектров, равно $2,0 \pm 0,2$, что соответствует тетрагональному искажению ионов $[\text{RhF}_6]^{3-}$, полностью аналогичному найденному в $[\text{PtF}_6]^{2-}$ (1). В соответствии с общепринятой терминологией мы можем соотнести, таким образом, более слабую линию к полярным атомам

фтора F_{II} и более интенсивную — к экваториальным F_{θ} . Записывая спектры K_3RhF_6 со стандартом — жидким CCl_2F_2 , мы определили значения изотропных средних тензоров экранирования и компонент тензора экранирования для F_{II} (табл. 1).

Качественно значения констант экранирования для Rb_3RhF_6 и Cs_3RhF_6 при низких температурах близки к таковым для чистого K_3RhF_6 . При комнатной температуре спектры я.м.р. этих соединений, как и спектры K_3RhF_6 низкой степени чистоты, представлены узкими (-2 э) одиночными линиями, указывающими на наличие ориентационной диффузии ионов $[RhF_6]^{3-}$. Величина константы экранирования равна при этом статистическому среднему констант экранирования F_{θ} и F_{II} , что указывает на наличие динамического тетрагонального искажения ионов $[RhF_6]^{3-}$ такой же величины, как и в чистом K_3RhF_6 .

Таблица 1

Константы экранирования ионов фтора (в м.д.) в K_3RhF_6 ($-110 \div +20^\circ C$) (в сторону сильного поля относительно F_{θ})

| | F_{II} | F_{θ} |
|--------------------------|--------------|---------------|
| $\langle \sigma \rangle$ | 700 ± 30 | 1085 ± 50 |
| σ_{II} | 540 ± 30 | — |
| σ_{\perp} | 780 ± 30 | — |

Наиболее интересным в полученных результатах является аномально большая величина констант экранирования, превышающая принятое в литературе (⁴) значение константы экранирования для «идеального» иона фтора, равной 715 м.д. Все другие известные соединения имеют меньшие значения констант экранирования (⁵), включая и ClF (⁶) и гексафторкомплексные соединения Pt^{4+} (⁴). Полученные нами данные об анизотропии константы экранирования F_{II} позволяют полностью отнести этот сдвиг за счет электронной конфигурации Rh^{3+} и характера химической связи $F-Rh$. Действительно, если внешнее поле ориентировано вдоль оси иона $[RhF_6]^{3-}$, для F_{II} в этом случае экранирование определяется лишь перекрытием F_{II} с четырьмя F_{θ} , ионами K^+ и ионами фтора соседних комплексных анионов. Экспериментальное значение продольной компоненты тензора экранирования в этом случае равно «обычному» для большинства ионных фторидов значению 540 ± 30 м.д.

С другой стороны, при всех остальных ориентациях магнитного поля, кроме описанных перекрытий, может возникать суперпозиция основных и возбужденных состояний электронов, размещенных на относящихся к связям $Rh-F_{II}$ орбиталях. Как правило, это приводит к смещению сигналов я.м.р. в сторону слабых полей, что соответствует экранированию ядер парамагнитными токами. В нашем случае знак сдвига противоположен обычному, поскольку величина σ_{\perp}^n больше σ_{II}^n на 250 м.д. Механизм возникновения сдвигов в сторону сильных полей может быть связан (³, ⁴) с вкладом в экранирование слагаемых, обусловленных смещением состояний $t_{2g}^*(\pi^*)$ и $e_g(\sigma^*)$. В нашем случае это возможно, поскольку при электронной конфигурации d^6 иона Rh^{3+} состояние t_{2g}^* целиком заполненное.

То же относится и к F_{θ} , с тем отличием, что из-за тетрагонального искажения ионов $[RhF_6]^{3-}$ тензор экранирования на F_{θ} неаксиален. Экспериментальные значения компонент тензора экранирования F_{θ} находятся в пределах между максимумами крутизны интенсивной линии, т.е. в пределах от 950 ($\approx \sigma_{zz}^{\theta}$) до 1180 м.д. ($\approx \sigma_{yy}^{\theta}$), в то время как положение вершины линии практически точно совпадает с $\sigma_{xx} = 1075$ м.д. Уменьшенная по сравнению с F_{II} величина анизотропии экранирования и отличная от нуля величина параметра асимметрии ($\eta = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) / (\langle \sigma \rangle - \sigma_{zz}) = 0,86$), очевидно, связаны с вкладом в экранирование орбитальных токов при любой ориентации внешнего поля. Это, в свою очередь, указывает на нарушения аксиальной симметрии связей $Rh-F$.

Характер искажения качественно может быть установлен из того, что более коротким связям соответствуют, как правило, более значительные степени «размораживания» и смещения основных и возбужденных состоя-

ний (⁵). Это означает, что связи Rh—F, более короткие, чем связи Rh—F₂, т.е. октаэдри [RhF₆]³⁻ вытянуты вдоль тетрагональных осей. Степень искажения пока из данных о химических сдвигах определена быть не может.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
17 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Земсков, А. А. Опаловский, К. А. Григорова, Тез. докл. VI научн. конфер. Инст. неорг. хим. СО АН СССР, 22–25 апреля, Новосибирск, 1969. ² С. В. Земсков, К. А. Григорова, Тез. докл. III Всесоюзн. симпозиума по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972, стр. 63. ³ U Urik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., v. 238, 425 (1957). ⁴ Ю. В. Гагаринский, С. П. Габуда, ЖСХ, т. 11, 5, 955 (1970). ⁵ Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектр ЯМР высокого разрешения, М., 1968. ⁶ С. D. Cornwell, J. Chem. Phys., v. 44, 874 (1967). ⁷ Ч. Сликтер, Основы теории магнитного резонанса, М., 1967.