

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, Л. Н. МАЗАЛОВ, Э. А. ГАЛЬЦОВА,  
В. Д. ЮМАТОВ, А. П. САДОВСКИЙ, В. Г. ТОРГОВ, В. А. МИХАЙЛОВ

**РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ КИСЛОРОДА  
В ЭКСТРАГЕНАТАХ ТИПА  $R_3XO$  ( $X = N, As, P$ ).  
РОЛЬ ВАКАНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА  
В СВЯЗЯХ  $\pi$ -ТИПА**

В работах (<sup>1-5</sup>) нами исследовалось электронное строение рядов экстрагентов  $R_2S-R_2SO-R_2SO_2$ ,  $R_3P-R_3PO-R_2(RO)PO-R(RO_2)PO-(RO)_3PO$  ( $R$  — алкильный радикал) по рентгеновским эмиссионным спектрам S и P. В частности, было показано, что экстракционные свойства соединений зависят от величины электронной плотности у ответственного за экстракцию атома. В настоящей работе рентгеноспектральным методом проводится исследование электронного строения молекул-экстрагентов в ряду  $R_3NO-R_3PO-R_3AsO$  ( $R-C_8H_{17}$ ). В качестве донорного атома в этих соединениях служит атом кислорода (<sup>6</sup>). В связи с этим основное внимание было уделено исследованию структуры уровней, построенных с участием  $2p$ -электронов кислорода. С этой целью были получены флуоресцентные спектры кислорода ( $OK_\alpha$ -спектры) в этих соединениях.

Рентгеновские флуоресцентные  $OK_\alpha$ -спектры изучались на универсальном рентгеновском спектрометре, позволяющем получить спектры в области 3—100 Å. В качестве анализатора рентгеновского излучения использовался кристалл KAP ( $2d=26,6$  Å). Методика получения спектров подробно описана ранее в (<sup>7</sup>). Для исключения возможности разложения исследуемых соединений под действием рентгеновского излучения, во время эксперимента производилась периодическая замена образца. Рентгеновские эмиссионные  $K_\alpha$ -спектры кислорода в исследуемом ряду соединений приведены на рис. 1\*.

Все исследуемые молекулы принадлежат к группе симметрии  $C_{3v}$  (<sup>8-10</sup>). На рис. 2 представлена наиболее вероятная схема молекулярных уровней для молекулы  $R_3PO$ , построенная на основе теоретико-групповых соображений, а также на основе имеющихся теоретических расчетов (<sup>10-13</sup>). Аналогичные схемы м.о. могут быть построены для молекулы  $R_3NO$  и  $R_3AsO$ , если вместо атомных орбиталей фосфора  $3s, 3p, 3d$  рассмотреть соответствующие атомные орбитали мышьяка ( $4s, 4p, 4d$ ) или азота ( $2s, 2p, 3d$ ). Верхним уровнем в исследуемых молекулах является дважды вырожденный уровень  $2e$ , который построен в основном из  $2p$ -орбиталей кислорода. Однако при этом не исключена возможность взаимодействия  $2p$ -электронов кислорода с вакантными орбиталями центрального атома, например  $3d$ -фосфора. Следующим по энергии уровнем является  $3a_1$ , соответствующий связи  $\sigma$ -типа между центральным атомом и кислородом и построенным из а.о. типа  $p(a_1)$  и  $s(a_1)$  [ $3s(P), 3p(P); 2s(N), 2p(N); 4s(As), 4p(As)$ ] центрального атома, а также из  $2p(a_1)$  — атомной орбитали (а.о.) кислорода. Следующие уровни  $1e$  и  $2a_1$  являются  $\sigma$ -связующего типа между центральным атомом и группами R. Эти уровни построены в основном из  $p-$  ( $e, a_1$ ) и  $s-$  ( $a_1$ ) а.о. центральных атомов и групповых орбиталей радикальных групп:

\* На рис. 1 приведены  $OK$ -спектры для  $(C_8H_{17})_3XO$ , однако проведенные нами исследования показали, что форма спектров не меняется существенно при изменении длины углеводородного радикала.

$(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) - a_1$ ;  $(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$ ,  $(\sigma_2 - \sigma_3) - e$ . Рассмотренная схема уровней позволяет провести анализ рентгеновских спектров кислорода в изучаемом ряду соединений (рис. 1). В рентгеновском  $OK_\alpha$ -спектре могут проявляться уровни, в образовании которых принимают участие  $2p$ -а.о. кислорода. Так, с наибольшей вероятностью могут проявиться переходы с верхних уровней  $2e$  и  $3a_1$  и с меньшей вероятностью с более низких по энергии  $1e$  и  $2a_1$ . Теоретический расчет молекулы  $(CH_3)_3PO$  (<sup>11</sup>) показывает, что действительно верх-

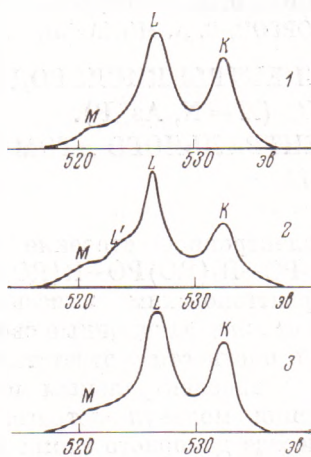


Рис. 1

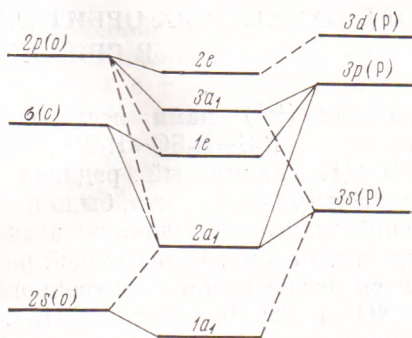


Рис. 2

Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные  $OK_\alpha$ -спектры в  $(C_8H_{17})_3NO$  (1), в  $(C_8H_{17})_3PO$  (2) и в  $(C_8H_{17})_3AsO$  (3)

Рис. 2. Схема молекулярных уровней в  $R_3PO$ . При построении схемы принимались во внимание только основные вклады отдельных атомных орбиталей в соответствующие уровни

ние по энергии м.о.  $2e$  и  $3a_1$  (согласно (<sup>11</sup>),  $7e$  и  $10a_1$ ) построены на 49 и 52% из  $2p$ -а.о. кислорода, в то время как более глубокие уровни  $1e$  и  $1a_1$  (согласно (<sup>11</sup>),  $6e$  и  $8a_1$ ) построены на 15 и 6% из  $2p$ -а.о. кислорода.

В эмиссионных  $K_\alpha$ -спектрах кислорода в исследуемых соединениях (рис. 1) наблюдается широкий интенсивный максимум  $L$  и затянута структура с длинноволновой стороны\*. Учитывая довольно большую ширину эмиссионного пика  $L \sim 2,5 - 3$  эв (на половине высоты максимальной интенсивности)\*\*, можно предположить, что этот пик, а также  $L'$  в спектре  $R_3PO$  вызван переходами электронов с группы верхних уровней  $2e$ ,  $3a_1$ ,  $1e$ , которые, согласно проведенным рассмотрениям, имеют наибольший вклад  $2p$ -а.о. кислорода. Затянутая длинноволновая структура от пика  $L$  может быть вызвана переходами с уровня  $2a_1$  ( $\sigma$ -типа между группами  $R$  и атомом  $X$ ), которые имеют незначительный вклад  $2p$ -а.о. кислорода. В эту группу попадают также переходы с ряда уровней, близко расположенных по энергии к  $1e$  и  $1a_1$  (согласно (<sup>11</sup>),  $5e$  и  $9a_1$ ), в которых со значительно меньшей вероятностью могут участвовать  $2p$ -а.о. кислорода ( $\sim 5 - 8\%$ ) (<sup>11</sup>). Таким образом, структура  $K_\alpha$ -спектра кислорода качественно согласуется с приведенной схемой молекулярных уровней и в свою очередь подтверждает важный теоретический вывод, что внешние м.о. рассматриваемых молекул построены с большим вкладом  $2p$ -а.о. кислорода.

При сопоставлении полученных спектров (рис. 1) можно видеть, что  $OK_\alpha$ -спектры в  $R_3NO$  и  $R_3AsO$  близки по форме, а также по энергетическому положению, в то время как  $OK_\alpha$ -спектр в  $R_3PO$  имеет определенные от-

\* Пик  $K$  вызван аномальным отражением излучения от кислорода  $KAP$  (<sup>14</sup>).

\*\* Ширина эмиссионного пика (на половине высоты максимальной интенсивности), вызванного переходами с отдельного уровня в  $OK_\alpha$ -спектрах, получена по методике, апалогичной (<sup>15</sup>),  $\sim 1,3$  эв.

личия в структуре наиболее интенсивного максимума. Так, в коротковолновой стороне спектра молекулы  $R_3PO$  наблюдается понижение интенсивности. Кроме того, ширина главного пика на половине высоты максимальной интенсивности по величине меньше ( $\sim 0,7$  эв) соответствующей ширины в спектрах  $R_3NO$  и  $R_3AsO$ . Наблюдаемые эффекты можно объяснить взаимодействием  $2p$ -электронов кислорода с вакантными  $3d$ -орбиталями фосфора. Такое взаимодействие приводит к делокализации электронов кислорода на  $3d$ -орбитали фосфора. Это вызывает уменьшение квадрата коэффициента  $C_{2p}$  при  $2p$ -а.о. кислорода в верхней занятой молекулярной орбитали симметрии  $e$ , что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности эмиссионного пика, обусловленного переходами электронов с этой м.о. Уменьшение ширины максимума  $A$  вызвано уменьшением энергии перехода электронов с верхнего занятого уровня  $2e$  на  $1a_1$ -уровень кислорода, что может быть обусловлено следующими причинами. Во-первых, уменьшение электронной плотности на кислороде, вследствие взаимодействия  $2p$ -электронов кислорода с  $3d$ -а.о. фосфора должно приводить к увеличению энергии перехода, так как при этом энергия  $1s$ -уровня уменьшается на большую величину, чем  $2p$ -уровня (<sup>10</sup>). Во-вторых, стабилизация уровня  $2e$  при образовании связи  $p_\pi-d_\pi$  должна приводить к уменьшению энергии перехода (рис. 3). По-видимому, в данном случае второй эффект по величине превосходит первый и экспериментально наблюдается уменьшение энергии перехода ( $\sim 0,7$  эв).

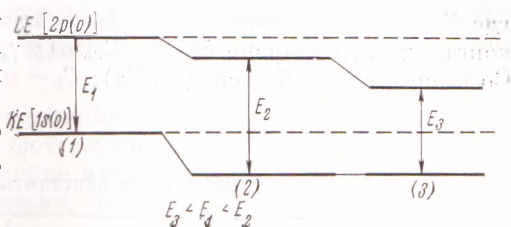


Рис. 3. Схема изменений энергии эмиссионного перехода при уменьшении электронной плотности на атоме (2), а также при образовании химической связи за счет электронов верхнего уровня (3)

Полученные из рентгеноспектральных данных закономерности качественно согласуются с выводами, сделанными в работе (<sup>10</sup>) на основе теоретических расчетов структур молекул  $(CH_3)_3PO$  и  $(CH_3)_3NO$ . В частности, в этой работе показано, что значение экспериментальных величин (длина связи  $X=O$ , дипольный момент) для молекулы  $R_3NO$  хорошо согласуются со значениями этих же величин, полученными из расчета, проведенного в  $sp$ -базисе. Однако для молекулы  $R_3PO$  для получения хорошего согласия между значениями тех же величин, полученными из экспериментальных данных или теоретических расчетов, необходимо при проведении расчетов включать в базис  $3d$ -а.о. фосфора. Приводимые в (<sup>10</sup>) величины заселенностей различных орбиталей также согласуются с выводами, полученными из рентгеноспектральных данных. В частности, на  $d_\pi$ -орбиталях фосфора в  $R_3PO$  проявляется электронная плотность  $\sim 1,03e$ , на  $p_\pi$ -орбиталях кислорода в  $R_3PO$  на  $0,8e$  меньше, чем в  $R_3NO$ . Проведенные исследования не позволяют сделать окончательный вывод о том, построена ли верхняя орбиталь  $2e$  в  $R_3NO$  и  $R_3AsO$  только из  $2p$ -а.о. кислорода, или в ней частично принимают участие другие вакантные орбитали центрального атома. Если для атомов третьего ряда периодической таблицы (P, S, Cl и др.) имеется ряд теоретических и экспериментальных работ (<sup>7, 10-13, 17-22</sup>), показывающих возможность участия вакантных орбиталей этих атомов при увеличении формальной валентности в связях, то для N и As таких работ мало (<sup>10</sup>). Возможность участия вакантных орбиталей в связях будет зависеть от формы этих орбиталей, от величины перекрытия их с  $2p$ -а.о. кислорода, а также от величины электронной плотности на центральном атоме. По-видимому, вероятность участия в связях вакантных орбиталей N и As будет меньше, чем в случае P.

Наличие взаимодействия  $2p$ -электронов кислорода с  $3d$ -а.о. фосфора в

R<sub>3</sub>PO приводит к уменьшению донорных свойств кислорода в R<sub>3</sub>PO по сравнению с R<sub>3</sub>NO и R<sub>3</sub>AsO, что должно вызывать снижение экстракционных свойств фосфиноксида. Это полностью согласуется с данными по экстракции CoCl<sub>2</sub> растворами (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NO, (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>AsO, (изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>PO в *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>. Извлечение кобальта этими экстрагентами обусловлено координацией R<sub>3</sub>XO к металлу через кислород и количественно описывается уравнением



где S — молекула экстрагента. Как видно из данных табл. 1, эффективная константа этого процесса  $\bar{K} = C_{\text{Co}}/4(m\gamma_{\pm})^3(C_S - 2C_{\text{Co}})^2$  ( $C_{\text{Co}}$  — концентрация Co в органической фазе (мол/л);  $C_S$  — исходная концентрация экстрагента

Таблица 1

Эффективные константы экстракции CoCl<sub>2</sub>

Экстрагент	$\bar{K}_{\text{C}_8\text{H}_{16}}$	$\bar{K}_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$\bar{K}_{\text{CCl}_4}$
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> NO	5,8 · 10 <sup>4</sup>	4,4 · 10 <sup>4</sup>	1,3 · 10 <sup>4</sup>
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> AsO	4,4 · 10 <sup>4</sup>	4,0 · 10 <sup>4</sup>	7,2 · 10 <sup>3</sup>
(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> PO	0,11	0,18	3,5 · 10 <sup>-2</sup>

(мол/л);  $m$  — моляльность CoCl<sub>2</sub> в водной фазе и  $\gamma_{\pm}$  — средний ионный моляльный коэффициент активности) независимо от природы разбавителя, уменьшается при переходе от (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NO и (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>AsO к (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>PO на пять порядков. Триоктиламин- и триоктиларсиноксиды близки по своей экстракционной способности.

Таким образом, проведенное исследование показало, что наличие взаимодействия  $p_{\pi} - d_{\pi}$  приводит к уменьшению донорных свойств кислорода при переходе от R<sub>3</sub>NO и R<sub>3</sub>AsO к R<sub>3</sub>PO. Этим можно объяснить сильное снижение экстракционных свойств фосфиноксида по сравнению с окисями амина и арсина.

Институт неорганической химии  
Сибирского филиала Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
8 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Николаев, Л. Н. Мазалов и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 12, в. 5 (1973). <sup>2</sup> А. В. Николаев, Л. Н. Мазалов и др., ДАН, т. 190, № 5, 1113 (1970). <sup>3</sup> А. В. Николаев, Л. Н. Мазалов и др., ДАН, т. 189, № 4, 784 (1969). <sup>4</sup> А. В. Николаев, В. Г. Торгов и др., ЖНХ, т. 15, 5, 1336 (1970). <sup>5</sup> А. В. Николаев, Н. И. Яковлева и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 14, в. 6, 118 (1972). <sup>6</sup> В. Г. Торгов, К. А. Бокосец и др., Тез. докл. IV конфер. по химии экстрагентов, Донецк, 1973. <sup>7</sup> Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский и др., ЖСХ, т. 14, 6, 1048 (1973). <sup>8</sup> H. K. Wang, Acta chem. scand., v. 19, 879 (1965). <sup>9</sup> L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances, The Chemical Society, London, 1958. <sup>10</sup> F. Choplin G. Kaufman, J. Mol. Structure, v. 11, 3, 381 (1972). <sup>11</sup> I. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc. A, 1970, 2475. <sup>12</sup> H. Marsmann, L. C. D. Groenweghe et al., J. Am. Chem. Soc., v. 92, 21, 6107 (1970). <sup>13</sup> R. M. Archibald, P. G. Perkins, Rev. Roum. Chim., v. 16, 8, 1137 (1971). <sup>14</sup> R. J. Liefeld, S. Haurely et al., Adv. in X-Ray, v. 13, 373 (1970). <sup>15</sup> Л. Н. Мазалов, А. П. Садовский и др., Изв. АН СССР, сер. физ., т. 38, 3, 45 (1974). <sup>16</sup> E. Clementi, J. Research and Development, v. 9, 2 (1965). <sup>17</sup> М. Е. Дяткина, Н. М. Клименко, ЖСХ, т. 14, 1, 172 (1973). <sup>18</sup> Г. Н. Доленко, А. П. Садовский и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 14, в. 6, 123 (1973). <sup>19</sup> А. В. Николаев, А. П. Садовский и др., ДАН, т. 212, № 5, 1149 (1973). <sup>20</sup> M. H. Jaffe, J. Phys. Chem., v. 58, 2, 485 (1954). <sup>21</sup> H. Marsmann, J. R. Van Wazer, J.-B. Robert, J. Chem. Soc., A, 1970, 1566. <sup>22</sup> D. Urch, J. Chem. Soc., A, 1969, 3026.