

СПЕКТРЫ ЯКР КОМПЛЕКСОВ МЕНШУТКИНА НА ОСНОВЕ ТРЕХХЛОРИСТОГО МЫШЬЯКА

В. С. Гречишкин и М. Э. Юсупов

Исследованию спектров ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) комплексов Меншуткина¹ посвящен ряд работ [1-5]. Применение метода ЯКР для этих целей было сделано впервые в Советском Союзе [1], а затем аналогичные работы стали проводиться в США, ФРГ и Японии [2-5]. Метод ЯКР обладает одним очень ценным свойством — мультиплетность спектра ЯКР позволяет сделать однозначный вывод о числе неэквивалентных положений резонирующих атомов в решетке кристалла, что имеет большое значение для интерпретации спектров комбинационного рассеяния света в области валентных колебаний связей Y—X [6], а также при рентгеноструктурном анализе комплексов Меншуткина [7].

Цель настоящей работы — показать, что в ряде случаев комплексы одинакового состава, но с разными молекулами-акцепторами имеют совершенно различную структуру. В частности, сообщаются новые данные по спектрам ЯКР As⁷⁵ и Cl³⁵ ряда комплексов на основе AsCl₃. Результаты измерений частот поглощения при 77° К приведены в таблице. В скобках указаны интенсивности линий ЯКР при наблюдении на экране осциллографа.

Соединение	Ядро	Частота, мгц, 77° К	Соединение	Ядро	Частота, мгц, 77° К
2AsCl ₃ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	As ⁷⁵	79, 014 (15)	AsCl ₃ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ -1,3,5	As ⁷⁵	76, 609 (3)
		77, 948 (20)			76, 167 (3)
	Cl ³⁵	76, 349 (20)			75, 933 (3)
		75, 751 (20)			75, 772 (3)
		Серия слабых линий вблизи 25 мгц (12 линий)	AsCl ₃ C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ -1,2	As ⁷⁵	77, 860 (10)
					77, 077 (10)
2AsCl ₃ C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ -1,2	As ⁷⁵	77, 223 (20)		As ⁷⁵	77, 770 (15)
		76, 375 (20)			77, 168 (10)
		75, 452 (20)	AsCl ₃ C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ -1,3	Cl ³⁵	75, 082 (5)
		75, 254 (20)			Серия линий вблизи 25 мгц (9 линий)
2AsCl ₃ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ -1,3,5	As ⁷⁵	75, 972 (3)	AsCl ₃ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	As ⁷⁵	78, 000 (3)
2AsCl ₃ C ₆ H ₅ Cl	As ⁷⁵	78, 923 (30)			
		25, 405 (2)			
	Cl ³⁵	25, 060 (2)			
		24, 700 (2)			
2AsCl ₃ C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	As ⁷⁵	76, 986 (5)	AsCl ₃ C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	As ⁷⁵	75, 686 (50)
					75, 672 (5)
	78, 091 (3)		25, 105 (2)		
AsCl ₃ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ -1,3,5	As ⁷⁵	77, 636 (3)			24, 350 (2)
		77, 376 (3)			
		77, 155 (3)			
		76, 947 (3)			

Большие сдвиги частот ЯКР As⁷⁵ свидетельствуют о том, что этот атом является центром комплексообразования и выступает в роли акцептора π-электронов молекул углеводородов или свободных неподеленных пар гетероатомов. Частота ЯКР в комплексах AsCl₃ при 77° К всегда ниже, чем частота As⁷⁵ в чистом AsCl₃ (78.950 Мгц при 77° К). При этом сдвиги частот ЯКР As⁷⁵ коррелируют с донорными свойствами ароматических оснований. Уменьшение потенциала ионизации ароматического основания увеличивает сдвиг частоты ЯКР As⁷⁵ в комплексе в сторону низких частот. Паразитальной является сложная мультиплетность спектров ЯКР As⁷⁵, которая во многих случаях значительно превосходит число линий ЯКР Sb¹²¹ и Sb¹²³ в комплексах треххлористой и трехбромистой сурьмы [1-5]. Такие различия обнаружены в комплексах 2AsCl₃C₆H₅C₆H₅; 2AsCl₃C₆H₄(CH₃)₂-1, 2; 2AsCl₃C₆H₅Cl; AsCl₃C₆H₃(CH₃)₃-1,3,5;

¹ Комплексы состава 2YX₃ArH (где Y=Sb; As; Bi; X=Cl; Br; J; Ar=Aryl) и YX₃ArH.

$\text{AsCl}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -1,2; $\text{AsCl}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ -1,3. Например, в комплексе $\text{AsCl}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 1,3,5 обнаружено 9 неэквивалентных положений атомов мышьяка в элементарной ячейке кристалла, тогда как в аналогичном соединении треххлористой сурьмы наблюдается лишь одно неэквивалентное положение атома сурьмы. Наличие большого числа неэквивалентных положений молекул AsCl_3 в элементарной ячейке должно привести к увеличению мультиплетности спектров комбинационного рассеяния света в комплексах AsCl_3 в области валентных колебаний связи As—Cl по сравнению с аналогичными комплексами SbCl_3 и SbBr_3 [8, 9].

Литература

- [1] В. С. Гречешкин, И. А. Кюнцель. *Опт. и спектр.*, 15, 832, 1963; 16, 161, 1964; 18, 172, 1965; 21, 517, 1966; *ЖСХ*, 5, 53, 1964; 7, 205, 1966; сб. «Радиоспектроскопия». Тр. Естественно-научного инст. при Пермском унив., № 2, 11, 119, 1964; № 3, 11, 9, 1966; № 4, 12, 15, 1966.
- [2] D. Biedenkarр, A. Weiss. *Zs. Naturforsch.*, 19a, 1518, 1964; 23b, 174, 1968.
- [3] H. Negita, T. Okuda, M. Kashima. *J. Chem. Phys.*, 45, 1076, 1966; 46, 2450, 1967.
- [4] M. T. Rogers, J. A. Ryan. *J. Phys. Chem.*, 72, 1340, 1968.
- [5] T. Okuda, A. Nakaо, M. Shiroyan, H. Negita. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 61, 1968.
- [6] А. Т. Козулин. *Опт. и спектр.*, 18, 337, 1965.
- [7] R. Hulme, J. C. Scruton. *J. Chem. Soc. A*, 2448, 1968.
- [8] Ш. Ш. Раскин. *Опт. и спектр.*, 1, 516, 1956.
- [9] Е. Ф. Гросс, И. М. Гинзбург. *Опт. и спектр.*, 1, 710, 1956.

Поступило в Редакцию 16 декабря 1969 г.

УДК 539.184

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ЧИСТОЙ СЕРЫ

А. В. Иванов и Л. Д. Тимакова

Нами было проведено исследование ультрамягких рентгеновских L_{23} -спектров испускания, полученных методом первичного возбуждения, и L_{23} -спектров квантового выхода внешнего фотоэффекта для чистой серы в области энергий квантов от 130 до 190 эв. Исследования производились на рентгеновском вакуумном спектрометре с дифракционной решеткой [1]. Регистрация спектров производилась вторично-электронным умножителем открытого типа.

При исследовании спектров испускания сера наносилась в виде спиртовой суспензии на мишень из нержавеющей стали, охлаждаемую жидким азотом, а в качестве фотокатода приемника использовался фтористый литий. При исследовании спектров квантового выхода источником непрерывного спектра служила сильно накаленная вольфрамовая мишень, а сера наносилась в виде спиртовой суспензии на плоский фотокатод из платины.

Точная градуировка спектрометра по длинам волн производилась с помощью M_{α} -линий испускания циркония и молибдена [2]. Величина аппаратного искажения оценивалась в 0,2 эв и при исправлении экспериментальных кривых не учитывалась. Экспериментальные кривые спектров испускания исправлялись с учетом предварительно определенной спектральной эффективности прибора, а кривые спектров квантового выхода — с учетом предварительно определенного по эталонному фотокатоду спектрального распределения интенсивности падающего на фотокатод излучения. Затем производилась нормировка исправленных кривых по частоте.

На рис. 1 (кривая 1) представлен полученный нами L_{23} -спектр испускания чистой серы, несколько отличающийся от спектров, полученных ранее в [3-5]. Искажения L_{23} -спектра с длинноволновой стороны в [3-5], по-видимому, были вызваны наложением высших порядков K_{α} -линий углерода, кислорода и азота. В нашем случае фильтрация коротковолнового излучения производилась с помощью установленного перед входной щелью под скользящим углом 7° к пучку вогнутого зеркала с титановым покрытием.

L_{23} -спектр испускания разложен нами графически на две полосы, описывающие распределение s -электронов в M_1 - и M_{23} -зоне серы. Функция распределения электронов для M_1 -зоны представляет собой кривую типа дисперсионной (кривая 2), а для