

Академик АН КазССР М. И. УСАНОВИЧ, Е. Ф. МАКАРОВ,
Д. Х. КАМЫСБАЕВ, А. Ю. АЛЕКСАНДРОВ, Т. Н. СУМАРОКОВА,
И. И. АМЕЛИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕНШУТКИНА МЕТОДОМ
ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Выяснению структуры и природы связи в комплексах Меншуткина (1) посвящено значительное число публикаций, из которых с несомненностью вытекает, что галогениды Sb (III) образуют с ароматическими углеводородами π -комплексы. Гречишкин с сотрудниками (2-7) исследовал изменение электронной структуры Sb (III) в этих комплексах и пришел к следующим выводам: 1) акцептором электронов является атом сурьмы и 2) молекулы SbX_3 в комплексах $2SbX_3 \cdot ArH$ неэквивалентны. Неравноценность двух молекул SbX_3 в комплексах подтверждена в работах (8, 9). Однако авторы (9), в противоположность авторам (2-8), сделали заключение, что эти комплексы образуются за счет молекулы бензола с атомами хлора.

Образование такой связи с участием π -электронов бензола нам представляется маловероятным, так как у атома хлора имеются три свободных пары электронов, а центральный атом сурьмы координационно-ненасыщен и, следовательно, может принять на себя электроны. Здесь возникает вопрос, за счет каких (*s*- или *p*-) орбиталей сурьмы происходит взаимодействие с ароматическим кольцом? Желая получить дополнительную информацию о характере связи в комплексных соединениях $SbCl_3 \cdot ArH$, мы использовали гамма-резонансную спектроскопию, которая позволяет непосредственно оценить изменения электронной плотности на *s*- и *p*-орбиталях атома сурьмы.

Таблица 1

Величины изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений комплексных соединений Sb(III) с ароматическими углеводородами

Соединение	δ , мм/сек	Δ я.г.р.		Δ я.к.р. (7), Мгц	Потенциал ионизации аромат. углеводородов
		мм/сек	Мгц		
$SbCl_3$	--15,3	12,77	383	388,1	—
$SbCl_3 \cdot C_6H_5C_2H_5$	--15,4	11,65	333	379,2	8,76
$2SbCl_3 \cdot C_6H_5C_6H_5$	--15,3	12,17	365	362,9	8,23
$2SbCl_3 \cdot C_{10}H_8$	--15,1	13,80	414	396,4	8,11
$2SbCl_3 \cdot C_6H_5CH_3$	--15,1	13,42	402	—	8,83
$2SbCl_3 \cdot n-C_6H_4(CH_3)_2$	--14,9	14,70	423	—	8,40
$2SbCl_3 \cdot C_6H_5OCH_3$	--14,9	13,57	407	401,2 411,9	8,21
$2SbCl_3 \cdot C_6H_6$	--14,7	12,47	374	388,7	9,25
$SbCl_3 \cdot сим \cdot C_6H_3(CH_3)_3$	--14,7	14,12	423	—	8,40
$SbBr_3$	--15,0	12,47	374	—	—
$2SbBr_3 \cdot C_6H_6$	--14,5	11,85	355	323,4	9,25
$2SbBr_3 \cdot n-C_6H_4(CH_3)_2$	--14,2	15,82	474	—	8,40

Примечание. Среднеквадратичная ошибка $\delta \pm 0,2$ мм/сек; Δ я.г.р. $\pm 0,4$ мм/сек, ± 12 Мгц.

Синтез комплексов, а также приготовление образцов осуществлялись в боксе (P_2O_5).

Для получения более точных мёсбауэровских параметров была проведена математическая обработка экспериментальных спектров на ЭВМ БЭСМ-6 методом наименьших квадратов.

Результаты измерений гамма-резонансных спектров даны в табл. 1, в которой для сравнения приведены значения констант квадрупольного взаимодействия, полученные для некоторых комплексов методом я.к.р. (7). Эти значения находятся в довольно хорошем согласии с величинами квадрупольных расщеплений, вычисленными нами из гамма-резонансных

Таблица 2

Число несбалансированных p -электронов (n_p) и электронная плотность на ядрах Sb $\psi^2(0)/a_0^3$

Соединение	n_p	$\psi^2(0)/a_0^3$	Соединение	n_p	$\psi^2(0)/a_0^3$
SbCl ₃	1,35	33,0	2SbCl ₃ ·C ₆ H ₅ OCH ₃	1,53	32,6
2SbCl ₃ ·C ₆ H ₆	1,57	32,5	SbCl ₃ ·C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	1,30	33,1
2SbCl ₃ ·C ₆ H ₅ CH ₃	1,47	32,9	2SbCl ₃ ·C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	1,35	33,0
2SbCl ₃ · <i>n</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1,53	32,6	2SbCl ₃ ·C ₁₀ H ₈	1,50	32,8
SbCl ₃ ·сим.С ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	1,60	32,3			

спектров. Значения изомерных сдвигов для комплексов незначительно отличаются от изомерных сдвигов для SbX₃. Поскольку изомерные сдвиги почти всех комплексов меньше по абсолютной величине изомерных сдвигов для галогенидов сурьмы, то эти различия можно объяснить либо уменьшением s -электронной плотности на ядрах сурьмы, либо увеличением числа p -электронов за счет эффекта экранирования. Уменьшение изомерного сдвига может быть также следствием суперпозиции этих двух эффектов: передачи s -электронов сурьмы на лиганд и π -электронов бензольного кольца на SbX₃. Шкала изомерных сдвигов, предложенная в работе (10), показывает, что удаление одного s -электрона с ядра сурьмы вызывает уменьшение изомерного сдвига более чем на 10 мм/сек, в то время как для рассматриваемых комплексов это уменьшение даже в предельном случае не превышает 0,8 мм/сек. Следовательно, при образовании комплексов Меншуткина практически не происходит изменения s -электронной плотности на ядрах сурьмы, а уменьшение абсолютной величины изомерного сдвига вызвано увеличением числа p -электронов. В пользу того, что изменение величины изомерных сдвигов определяется переносом π -электронов с ароматического кольца на SbX₃ говорит также большая величина сдвигов у комплексов, в которых лигандами являются соединения, обладающие более высокой электронодонорной способностью, т. е. меньшими потенциалами ионизации.

Величины квадрупольного расщепления для большинства соединений больше, чем величина квадрупольного расщепления для свободных SbX₃, причем с уменьшением изомерного сдвига квадрупольное расщепление возрастает. Рост величины квадрупольного расщепления при образовании комплексов также свидетельствует о частичном переносе π -электронов с лиганда на SbX₃. Для комплексов с трехбромистой сурьмой уменьшение абсолютной величины изомерного сдвига более значительно, чем для комплексов с треххлористой сурьмой. Трехбромистая сурьма (11) является более сильной кислотой, чем треххлористая, в силу того, что Br⁻ как основание слабее, чем Cl⁻.

Из данных я.к.р. известно, что ионность связи в SbCl₃ ~ 0,48 (12). Отсюда можно рассчитать число s -электронов на Sb по уравнению (13): $N_s = 2 - 2\alpha - 3\alpha\beta$, где $\alpha = \cos \theta / \cos(\theta - 1) = 0,09$ (θ — угол между связями X—Sb—X), β — ионность связи. Число валентных s -электронов на ядрах Sb в SbCl₃ рав-

но: $N_s = 2 - 0,27 - 0,27\beta - 1,6$. Число s -электронов на сурьме в комплексах $SbCl_3$ с ArH , как мы показали, не меняется, поэтому на основании градуировочной шкалы изомерных сдвигов можно получить число несбалансированных p -электронов и электронную плотность $\psi^2(0)/a_0^3$ на ядрах сурьмы для каждого соединения. Эти величины приведены в табл. 2, из которой видно, что число p -электронов на сурьме за счет переноса π -электронов ароматического кольца возрастает примерно на 0,2–0,3.

Таким образом, мы приходим к заключению, что образование комплексов между SbX_3 и ArH идет в основном за счет переноса π -электронов ароматического кольца на Sb (III).

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
29 XII 1973

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Институт оптико-физических измерений
Алма-Ата

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Меншуткин, О влиянии заместителей на некоторые реакции бензола и его замещенных производных, СПб., 1912. ² В. С. Гречишкин, Ленингр. унив., т. 22, 19 (1959). ³ В. С. Гречишкин, УФН, т. 69, 189 (1959). ⁴ В. С. Гречишкин, Г. Б. Соيفер, ФТТ, т. 4, 2268 (1962). ⁵ А. Д. Гордеев, В. С. Гречишкин и др., В сборн. Радиоспектроскопия, Тр. Естественно-научн. инст. при Пермск. унив., т. 11, 5 (1962). ⁶ В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, ФТТ, т. 5, 948 (1963); Оптика и спектроскопия, т. 15, 832 (1963); т. 16, 961 (1964). ⁷ В. С. Гречишкин, М. З. Юсупов, ЖФХ, т. 44, 2933 (1970). ⁸ R. Corriu, C. Coste, A. Sournia, Bull. Soc. Chim. France, № 8–9, 2998 (1970); № 7, 2562, 2574 (1967); № 9, 3272 (1969). ⁹ T. Okuda, A. Nakao et al., Bull. Chem. Soc. Japan, v. 41, 61 (1964). ¹⁰ D. J. Baltrunas, S. P. Jonov et al., Chem. Phys. Lett., v. 14, 245 (1973). ¹¹ М. И. Усанович, Acta Physicochim. URSS, v. 2, 239 (1935). ЖФХ, т. 6, 923 (1935); ЖОХ, т. 9, 182 (1939). ¹² H. G. Robinson, H. G. Dehmelt, W. Gonty, J. Chem. Phys., v. 22, 511 (1954). ¹³ В. Кортекер, Б. З. Иофа и др., ЖЭТФ, т. 55 (1), 160 (1968).