

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, В. В. НЕМОШКАЛЕНКО,
Ю. П. НАЗАРЕНКО, В. Г. АЛЕШИН, В. В. ЖИЛИНСКАЯ, Ю. Д. ТАЛДЕНКО

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПЕНТАЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

В последние годы заметно усилился интерес к пентацианидным комплексам железа типа $\text{Na}_n[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]$, вызванный тем, что в положение X могут быть координированы различные лиганды, в том числе и молекулярный азот. В настоящее время ведутся интенсивные работы по получению и исследованию комплексных соединений, содержащих молекулярный азот в качестве лиганда. Уже известны десятки подобных соединений⁽¹⁾. Координированная молекула азота в таких соединениях может рассматриваться как модель активированного азота в процессах его энзимной и химической фиксации. Особый интерес представляют комплексы железа с молекулярным азотом, так как до настоящего времени только железо используется в качестве катализатора при синтезе аммиака. Проявляется интерес и к другим соединениям железа, содержащим в качестве лигандов простейшие соединения азота. Надежными методами идентификации комплексов, содержащих координированный молекулярный азот, являются методы и.-к. спектроскопии и э.с.х.а. (электронной спектроскопии для химического анализа). В и.-к. спектре комплексов, содержащих молекулярный азот в качестве лиганда, появляется интенсивная полоса поглощения в области $1900\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию связи $\text{N}\equiv\text{N}$. В результате координации молекулы азота в рентгеноэлектронном спектре появляются два пика $1s$ -электронов атомов азота, если фрагмент $\text{M}\text{--}\text{N}\text{--}\text{N}$ в комплексе имеет линейную или близкую к линейной структуру⁽²⁾.

Одним из возможных методов получения комплексов, содержащих молекулярный азот и другие азотсодержащие лиганды (N_3^- , N_2O , NH_3), является восстановление нитрозильной группы или ее замещение в нитрозильных комплексах переходных металлов⁽³⁾. Нами изучались реакции взаимодействия пентацианонитрозильного комплекса железа (нитропруссид натрия) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ с гидразином, гидросиламином и аммиаком. В водных растворах эти реакции идут с бурным выделением азота, в то время как в спиртовых растворах выделения азота не наблюдается. Это дает возможность полагать, что в спиртовых растворах азот координируется ионом железа. Продукты взаимодействия нитропруссид натрия с гидразином, гидросиламином и аммиаком в водных и спиртовых растворах выделены нами в твердом состоянии. Согласно данным элементарного анализа и и.-к. спектроскопии, в водном растворе реакция взаимодействия нитропруссид натрия с гидразином и гидросиламином идет с образованием $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$, а с аммиаком получается $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$. В спиртовых растворах продуктом взаимодействия с гидразином является $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3]$, а с гидросиламином — $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{O}]$. Наибольший интерес представляет продукт взаимодействия нитропруссид натрия с аммиаком в спиртовом растворе. По данным элементарного анализа и и.-к. спектроскопии, этот продукт содержит координированный молекулярный азот, и состав его соответствует формуле $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$.

Полученные соединения исследованы методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Измерение спектров э.с.х.а. проводилось на электронном спектрометре IEE-15. В качестве источника фотонов использовалось

K_{α} -излучение Al (1486,6 эв). Напряжение на анализаторе составляло 40 в. Измерения проводились при вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ тор. Энергия связи электронов определялась относительно уровня Ферми материала спектрометра. Точность определения энергии связи для узких линий составляла 0,1—0,2 эв. Калибровка спектров проводилась по золоту, которое напылялось на поверхность образцов бомбардировкой ионами аргона. Для $^4f_{7/2}$ линии золота было принято значение энергии связи 83,8 эв. Получены спектры $1s$ -электронов атома азота для выделенных пентацианидных комплексов железа $Na_n[Fe(CN)_5X]$, где X — CN, NO, N_2O , N_3^- , N_2 , NH_3 , H_2O (табл. 1). Из литературных данных известно о наличии корреляции между измеренной

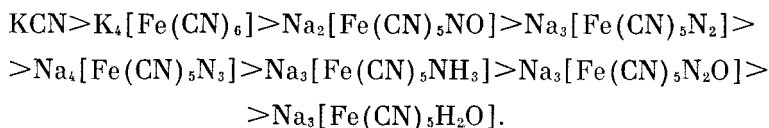
Таблица 1

Энергии связи $1s$ -электронов азота, эффективные заряды на атомах азота, частоты колебаний связи в лигандах пентацианидных комплексов железа

Соединение	Атом азота цианогруппы			Атом азота лиганда X		
	Энергия связи $1s$ -электронов азота, эв	Эффект. заряд на атоме азота	Частота валентных колебаний связи $C \equiv N$, cm^{-1}	Энергия связи $1s$ -электронов азота, эв	Эффект. заряд на атоме азота	Частота колебаний связи в лиганде X, cm^{-1}
KCN	398,1	—0,52	2088			
$K_4[Fe(CN)_6]$	397,6	—0,60	2094			
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	397,2	—0,66	2125	402,5	—0,07	1940
$Na_3[Fe(CN)_5N_2]$	397,1	—0,67	2070	399,1	—0,45	2120
				401,3	—0,21	
$Na_4[Fe(CN)_5N_3]$	396,9	—0,68	2065	398,9	—0,46	2115
				400,5	—0,29	
$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$	396,8	—0,69	2060	401,0	—0,23	1630, 3290, 3360, 3560
$Na_3[Fe(CN)_5N_2O]$	396,7	—0,71	2058	395,5	—0,85	1200, 2150
$Na_3[Fe(CN)_5H_2O]$	396,6	—0,73	2043			

величиной энергии связи $1s$ -электронов азота и величиной заряда на его атоме, вычисленной различными квантовохимическими методами (п.п.д.п., р.м.х.) (4). Эти корреляционные диаграммы использованы нами для определения заряда на атомах азота полученных пентацианидных комплексов.

Гексацианидный комплекс железа $K_4[Fe(CN)_6]$ содержит в спектре э.с.х.а. один интенсивный пик, относящийся к $1s$ -электронам азота цианогруппы. При замене одного из лигандов CN^- в этом комплексе на лиганд, не содержащий азота (например, на H_2O), в спектре $1s$ -электронов азота также наблюдается один интенсивный пик, относящийся к азоту цианогруппы. Если в качестве шестого лиганда используются азотсодержащие лиганды (NO , N_2O , N_3^- , N_2 , NH_3), в спектре э.с.х.а., кроме пика $1s$ -электронов азота цианогруппы, появляются дополнительные пики, относящиеся к $1s$ -электронам азота в шестом азотсодержащем лиганде. Энергия связи $1s$ -электронов азота в KCN составляет 398,1 эв. При координации цианида происходит уменьшение величины энергии связи $1s$ -электронов азота цианогруппы (в $K_4[Fe(CN)_6]$ она составляет 397,6 эв), что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атоме азота. Замена одного из лигандов CN^- в гексацианиде железа другим лигандом приводит к дальнейшему понижению энергии связи $1s$ -электронов азота цианогруппы, что позволяет расположить полученные соединения в следующий ряд по уменьшению величины энергии связи $1s$ -электронов азота цианогруппы:



Из данных и.-к. спектров цианидных комплексов железа следует, что замена одного из лигандов CN^- в гексацианиде железа на NO , NH_3 , H_2O приводит к смещению полосы валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ (5). Как видно из табл. 1, при уменьшении энергии связи $1s$ -электронов азота цианогруппы увеличивается электронная плотность на атоме азота, что приводит к уменьшению частоты валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Исключения составляют KCN и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полоса валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в KCN находится при 2088 см^{-1} , при координации происходит смещение этой полосы в область более низких частот (6), поэтому частота валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в KCN не согласуется с вышеупомянутым рядом. В $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ замена одного из лигандов приводит к смещению полосы валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$.

В нитропруссиде натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ кроме пика $1s$ -электронов азота цианогруппы наблюдается дополнительный пик, относящийся к азоту нитрозильной группы. Величина энергии $1s$ -электронов азота нитрозильной группы в этом соединении хорошо согласуется с представлением о том, что нитрозильная группа координируется как катион NO^+ , так как, согласно (6), в соединениях, содержащих координированный анион NO^- , величина энергии связи $1s$ -электронов азота меньше.

В рентгеноэлектронном спектре соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_3]$ кроме пика $1s$ -электронов азота цианогруппы наблюдаются еще два дополнительных пика, соответствующих атомам азота в азид-ионе. Согласно литературным данным, в спектре $1s$ -электронов азота азиды натрия обнаружены два пика, один при $403,0 \text{ эв}$, соответствующий положительно заряженному атому азота, и другой — вдвое интенсивнее первого, при $398,6 \text{ эв}$, соответствующий двум отрицательно заряженным атомам азота. В комплексе рутения, содержащем координированный азид-ион, также обнаружены два пика $1s$ -электронов азота (7).

В рентгеноэлектронном спектре соединения $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ наблюдаются два пика $1s$ -электронов азота, относящихся к атомам азота аммиака и цианогруппы. Значение энергии связи $1s$ -электронов азота в свободном аммиаке составляет $398,8 \text{ эв}$ (4). При координации аммиака происходит увеличение энергии связи $1s$ -электронов азота, что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атоме азота.

В соединении $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ один из атомов координированной молекулы азота по характеру связи близок к атому азота цианогруппы, вследствие чего энергии связи $1s$ -электронов азота этих атомов близки. Этим можно объяснить образование в спектре э.с.х.а. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ асимметричной полосы $1s$ -электронов азота цианогруппы, в отличие от спектров других пентацианидных комплексов железа, где эта полоса строго симметрична. Анализ асимметричной полосы в спектре $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ показал, что она состоит из двух полос, одной интенсивной полосы при $397,4 \text{ эв}$, относящейся к атому азота цианогруппы, и другой, менее интенсивной, при $399,4 \text{ эв}$, относящейся к атому координированной молекулы азота. В спектре этого соединения также обнаружен пик при $401,3 \text{ эв}$, обусловленный $1s$ -электронами второго атома координированной молекулы азота. Наличие двух дополнительных пиков $1s$ -электронов азота в $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ не только подтверждает присутствие координированного молекулярного азота в этом соединении, но и дает возможность полагать, что фрагмент $\text{M}-\text{N}-\text{N}$ в этом комплексе имеет линейную или близкую к линейной структуру. Сравнение данных и.-к. спектров и спектров э.с.х.а. соединения $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2]$ с литературными данными для других комплексов переходных металлов, содержащих молекулярный азот в качестве лиганда, показало, что с увеличением энергии связи $1s$ -электронов атомов азота уменьшается эффективный заряд на них и это влечет за собой увеличение частот валентных колебаний связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в этих соединениях.

Применение метода рентгеноэлектронной спектроскопии к изучению полученных пентацианидных комплексов железа не только позволило под-

твердить состав соединений, но и получить информацию о влиянии координации на распределение электронной плотности на атомах различных азотсодержащих лигандов, а также установить влияние замены одного из лигандов CN^- в гексацианиде железа другим лигандом на распределение заряда на азоте цианогруппы.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Институт металлофизики
Академии наук УССР
Киев

Поступило
26 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. D. Allen, R. Q. Harries *et al.*, Chem. Rev., v. 73, 11 (1973). ² B. Folkesson, Acta chem. Scand., v. 27, 287 (1973). ³ F. Bottomley, G. R. Craford, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 9092 (1972). ⁴ D. N. Hendrickson, J. M. Holander, W. J. Jolley, Inorg. Chem., v. 8, 2642 (1969). ⁵ E. F. Herington, W. Kynaston, J. Chem. Soc., 1965, 3555. ⁶ D. Hall, A. A. Taggert, J. Chem. Soc., 1965, 1359. ⁷ V. I. Nefedov, V. S. Lenenko *et al.*, Inorg. chim. acta, v. 7, 499 (1973).