

С. В. ЗЕМСКОВ, Ю. И. НИКОНОВ, В. А. ШИПАЧЕВ,
С. П. ГАБУДА, В. Н. МИТЬКИН

КОНФИГУРАЦИОННЫЕ ИСКАЖЕНИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ
ФТОРОКОМПЛЕКСОВ Ni^{IV} В КРИСТАЛЛАХ
КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

(Представлено академиком А. В. Николаевым 3 IX 1974)

Анализ спектров я.м.р. F^{19} в поликристаллических образцах $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{NiF}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$ приводит к выводу о наличии тетрагонального искажения комплексов $[\text{NiF}_6]^{2-}$ в их структуре. Предложена модель динамического разупорядочения искажений, позволяющая согласовать данные я.м.р. с наблюдаемой высокой симметрией комплексов $[\text{NiF}_6]^{2-}$ в кристаллах кубической сингонии.

Обсуждается механизм возникновения химических сдвигов я.м.р. F^{19} в гексафторокомплексах Ni^{IV} и отмечается единая природа их в рядах комплексных соединений Ni^{IV} , Pd^{IV} и Pt^{IV} .

Ранее (1) были изучены спектры я.м.р. гексафторокомплексов. В данной работе мы изучили спектры я.м.р. в поликристаллических $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{NiF}_6]$ и $\text{Cs}_2[\text{NiF}_6]$, в которых электронная конфигурация центрального иона (d^6) такая же, как и в соответствующих солях $\text{Me}_2[\text{PdF}_6]$. Синтез солей $\text{Me}_2[\text{NiF}_6]$ осуществляется по методике (2).

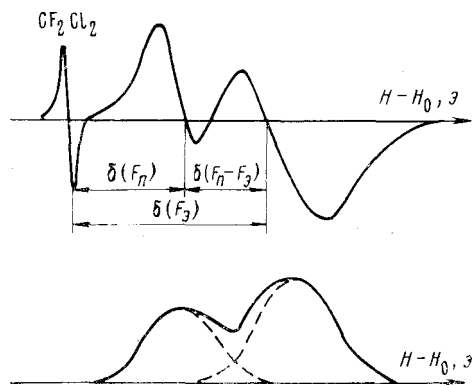


Рис. 1. Интегральный и дифференциальный вид спектра поглощения я.м.р. F^{19} $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ относительно CF_2Cl_2

Методика съемки спектров я.м.р. описана в (1), характерный спектр для соединений типа $\text{Me}_2[\text{NiF}_6]$ приведен на рис. 1. Для всех трех солей полоса поглощения я.м.р. F^{19} имеет вид двухкомпонентной линии с отношением интенсивностей компонент $\sim 1:2$. Учитывая, что рассматриваемые соли относятся к кубической сингонии и все анионы в них размещаются в структурно эквивалентных позициях, можно сделать вывод о неравноценности шести связей $\text{Ni}-\text{F}$ в анионах $[\text{NiF}_6]^{2-}$. Из соотношения интенсивностей и проводившегося ранее анализа для d^6 -конфигурации (1) можно допустить, что две из шести связей $\text{Ni}-\text{F}$ более длинные, чем остальные четыре связи. Таким образом, по данным я.м.р. симметрия октаэдров $[\text{NiF}_6]^{2-}$ понижается по крайней мере до тетрагональной.

Химические сдвиги компонент спектров поглощения определялись как сдвиги их вершин относительно жидкого стандарта CCl_2F_2 . Слабую линию, как и ранее (1), мы относили к полярным атомам F_Π и сильную — к экваториальным — F_3 . В табл. 1 приведены полученные значения вместе со значениями изотропного среднего для солей и, для сравнения, значение химического сдвига жидкого раствора $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ в HF , полученное в (3). Все сдвиги отнесены к абсолютной шкале химических сдвигов фтора, в которой

за нуль принято значение сдвига для F_2 . Как и для солей гексафторпалладиевой кислоты, химические сдвиги возрастают при переходе от калиевой к рубидиевой соли. Однако переход к цезиевой соли приводит к уменьшению сдвига как F_{II} , так и F_{Σ} , в то время как в случае $Cs_2[PdF_6]$ для F_{II} тенденция к росту химического сдвига сохранялась.

Обнаруживающиеся тонкие различия могут быть связаны как с эффектами полиморфизма солей гексафторпалладиевой кислоты и вытекающими отсюда различными эффектами перекрывания одновалентных катионов

Таблица 1

Вещество	δ_{II}	δ_{Σ}	$\langle \delta \rangle$
$K_2[NiF_6]$	640 ± 15	825 ± 15	765 ± 20
$Rb_2[NiF_6]$	650 ± 15	860 ± 15	789 ± 20
$Cs_2[NiF_6]$	610 ± 15	830 ± 15	756 ± 20
Раствор $K_2[NiF_6]$ в HF	—	—	$745 \pm 2,0$

и понов фтора, так и степенью ковалентности связи одновалентный катион — комплексный анион и вытекающими отсюда малыми изменениями зарядности центрального комплексобразующего иона.

Представляет интерес сравнение результатов экспериментов по измерению химических сдвигов я.м.р. F^{19} в ряду твердых гексафторокомплексов Ni^{IV} , Pd^{IV} и Pt^{IV} , начатое нами в работах (1, 2, 7). Несмотря на значительную величину дипольного уширения, изучение твердых солей позволило выявить основные закономерности химических сдвигов я.м.р. фтора гексафторокомплексов платиновых металлов.

Основным и наиболее резко выделяющим рассматриваемую группу соединений свойством является аномально большая величина химических сдвигов. Близкие значения величины химических сдвигов в ряду соединений $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов указывают на наличие единого механизма экранирования ядер фтора и на сходство общей картины строения и химической связи в анионах $[XF_6]^{2-}$. По модели Карплуса и Даса (4) предельная величина химического сдвига достигается для идеально ионных соединений (ионность связи 100%) и для фтора составляет ~ 715 м.д. Как средние значения, так и сдвиги отдельных компонент рассматриваемых нами рядов соединений превышают это значение, что формально соответствует выводу о ионностях связи, превышающих не только значения, ожидаемые на основании разниц электроотрицательностей элементов, но и превышающих даже 100%.

Объяснение наблюдаемого противоречия может быть получено, по-видимому, на пути отказа от приближения средней энергии (4) в модели Карплуса и Даса, как это впервые было показано Корнуэллом (5) на примере ClF .

Основное выражение для константы экранирования ядер, выведенное Рэмзи (6), Корнуэлл представляет в виде

$$\sigma_A = \sigma_A^0 - A \sum_{j=1}^N \sum_{K=N+1}^{\infty} \frac{R^A(jk)R(jk)}{E_{jk}^0 - E_0^0}, \quad (1)$$

где $j=1, 2, \dots, N$ — номера заполненных в основном состоянии молекулярных орбиталей, $K=N+1$ — номера незаполненных орбиталей. Величина $E_{jk}^0 - E_0^0$ — энергия возбуждения электрона из состояния j в состояние k . Физическим экранирование ядра связано с возбуждением в молекулах под действием внешнего магнитного поля орбитальных токов, описываемых в рамках теории возмущений матричными элементами $R^A(jk)R(jk)$

как примешивание возбужденных состояний k к основным j . Основной вклад в экранирование будет давать, прежде всего, примешивание тех возбужденных состояний k к основным j , для которых минимальна величина $E_{jk} - E_0$. Для низкоспиновых октаэдрических комплексов, находящихся в конфигурации d^6 , в наинизшем из незаполненных состояний, является разрыхляющее дважды вырожденное e_g^* .

Ниже по энергии размещаются заполненные трижды вырожденные разрыхляющее t_{2g}^* и связывающее t_{2g} состояния. Рассмотрение показывает, что знак числителя в (1) положителен для смешения $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ и отрицателен для $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$. Поскольку энергия возбуждения $\Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g^*)$ меньше, чем $\Delta E(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*)$, соответствующее слагаемое в (1) будет доминирующим. Отсюда следует, что аномальная величина химического сдвига в гексафторокомплексных соединениях металлов платиновой группы связана с тем, что у них заполнено разрыхляющее состояние t_{2g}^* . Точная величина константы экранирования при этом определяется не только величиной энергии возбуждения, но и величиной матричного элемента $R^A(jk)R(jk)$. Для расчета $R^A(jk)R(jk)$ необходимо знать вид молекулярных орбиталей, описывающих состояния j и k . Эта проблема будет нами рассмотрена в другом месте.

Другая особенность спектров рассматриваемых соединений — их двухкомпонентная структура, может найти объяснение в рамках той же модели, но в предположении наличия тетрагонального искажения октаэдра. Малая структурная неэквивалентность атомов фтора влечет за собой небольшое различие матричных элементов и энергий возбуждения, и, как следствие этого, появление двух сигналов я.м.р.

Представляет интерес обсудить структурный аспект эффекта искажения октаэдрических комплексов. Все три рассмотренные соединения кристаллизуются в структурном типе антифлюорита, т. е. анионы $[\text{NiF}_6]^{2-}$ занимают позиции Ca^{2+} в структуре CaF_2 , и катионы — позиции F^- в CaF_2 [9].

Пространственная группа $Oh^5 - Fm^3$. Таким образом, по данным рентгенографии, атомы Ni окружены в первой координационной сфере шестью анионами F^- , расположенными в вершинах правильного октаэдра, и во второй координационной сфере — восемью катионами (K^+ , Rb^+ или Cs^+), расположенными в вершинах куба. Наличие двух сигналов я.м.р. F^{19} свидетельствует о том, что в действительности октаэдр из шести атомов фтора искажен, а сами атомы фтора химически неэквивалентны. Наблюдаемой разнице химических сдвигов (~ 200 м.д.) может соответствовать различие в расстояниях Ni—F около $0,1 \text{ \AA}$ (в ClF_3 различие в расстояниях Cl—F, Cl—F₂, составляющее $0,1 \text{ \AA}$, приводит к разнице химических сдвигов в 110 м.д. (10)). Статическое искажение октаэдров $[\text{NiF}_6]^{2-}$ с неизбежностью должно повлечь за собой и понижение симметрии кристаллов по крайней мере до тетрагональной. Однако проведенное нами исследование подтверждает равенство трех параметров кубических ячеек с точностью не ниже $0,01 \text{ \AA}$. Отсюда следует, что обнаруженное методом я.м.р. искажение октаэдрических комплексов $[\text{NiF}_6]^{2-}$ не может носить статического характера. Иными словами, необходимо допускать наличие равной вероятности искажения октаэдра вдоль любой из трех его осей c_4 с конечным временем жизни в каждом из трех состояний.

Частота переходов из одного состояния в другое должна быть не выше ширины линий я.м.р. F^{19} , т. е. не более $\sim 10^4$ гц*. Таким образом, мы приходим к модели динамического разупорядочения искажений октаэдрических комплексов $[\text{NiF}_6]$, позволяющей согласовать наблюдаемую эффективную кубическую симметрию кристаллов с фактом наличия двух неэквивалентных атомов фтора.

* Исследование влияния высоких давлений (до 10 кбар) на характер изменения спектров гексафторокомплексов подтверждает правильность выдвинутой гипотезы (8).

В заключение можно высказать предположение, что факт тетрагонального искажения октаэдрического комплекса в поле кубической симметрии, по-видимому, связан с тонкими особенностями координационного взаимодействия переходных металлов с шестью ионами фтора.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
29 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. В. Земсков, С. П. Габуда и др., ДАН, т. 216, № 1, 123 (1974). ² С. В. Земсков, Ю. И. Никоноров и др., Тез. докл. III Всесоюзн. совещ. по химии координационных соединений кобальта, никеля, марганца, Тбилиси, 1974. ³ N. A. Matwigoff et al., Inorg. Chem., v. 8, 750 (1969). ⁴ M. Karplus, T. P. Das, J. Chem. Phys., v. 34, 1683 (1961). ⁵ C. D. Cornwell, J. Chem. Phys., v. 44, 874 (1966). ⁶ N. F. Ramsey, Phys. Rev., v. 78, 699 (1950); v. 86, 243 (1962). ⁷ С. В. Земсков, С. П. Габуда и др., Тез. докл. V Всесоюзн. совещания по применению физических и математических методов в координационной химии, Кишинев, 1974. ⁸ Б. И. Обмоин, С. П. Габуда и др., Тез. докл. V Всесоюзн. совещания по применению физических и математических методов в координационной химии, Кишинев, 6–8 июня 1974. ⁹ R. D. Allen, Am. Mineral., v. 37, 910 (1952). ¹⁰ С. П. Габуда, Ю. В. Гагаринский, С. А. Полищук, Тез. докл. III Всесоюзн. симпозиума по химии неорганических фторидов, 20–22 сентября, Одесса, 1972.