

Б. Я. Роге

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДENA ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Ю. Я. ХАРИТОНОВ

Спектрохимические
(колебательные спектры) исследования
координационных соединений

(070 — неорганическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
доктора химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1968

Тибоку възнесено ми
Евгению Яковлевичу Роге.

Ю. Харитонов.

11.XI. 1968.

Работа выполнена в лаборатории химии комплексных соединений платиновых металлов Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук Ю.А. Буслаев.
2. Доктор физико-математических наук профессор Л.А. Грибов.
3. Доктор химических наук А.А. Мальцев.

Ведущее учреждение – Ленинградский технологический институт им. Ленсовета.

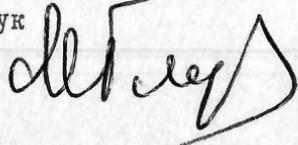
Автореферат разослан "29" октября 1968 г.

Зашита состоится 6 декабря 1968 г.
на заседании Ученого Совета Ордена Ленина Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Отзывы и замечания направляйте по адресу: Москва, В - 71,
Ленинский проспект, 31, ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР,
Ученому секретарю.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической
литературы АН СССР.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических
наук



(М.А.Глушкива)

Данная диссертация посвящена краткому изложению и обобщению систематических спектрохимических исследований инфракрасных (ИК) спектров поглощения координационных соединений металлов, проведённых в течение последних примерно десяти лет в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Основные задачи, поставленные в работе в целом, состояли в следующем.

Во-первых, получение достоверного и достаточно обширного экспериментального материала, который позволил бы охарактеризовать особенности ИК-спектров поглощения комплексов металлов с самыми различными лигандами, определить интервалы характеристических частот, особенно — частот преимущественно валентных колебаний металл-лиганд (в тех случаях, в которых это окажется возможным), выяснить влияние различных параметров на колебательные частоты лигандов, связь изменений колебательных частот с вариациями в строении комплексов.

Во-вторых, экспериментальное решение вопроса о связи между геометрией комплексов и их ИК-спектрами поглощения. Чисто теоретически установление соответствующей связи между строением комплекса, числом и активностью в спектрах основных колебательных частот не представляет никакого труда, если известна структура комплекса. Проблема состоит в том, какова величина расщепления между частотами близких по форме колебаний комплекса, когда последний содержит несколько одинаковых лигандов. На этот вопрос мог ответить только эксперимент. Решение упомянутого вопроса дало бы возможность, в частности, разработать простые и удобные спектроскопические методы идентификации геометрически изомерных комплексов.

В-третьих, решение методами преимущественно экспериментальной ИК-спектроскопии целого ряда вопросов строения координационных соединений: определение способов координирования лигандов в тех случаях, когда последние имеют несколько атомов, способных к образованию связей с центральным атомом металла, наличия тех или иных групп атомов в комплексе, выяснение природы изменений, претерпеваемых лигандами при входлении во внутреннюю сферу комплекса, связи между валентным состоянием (степенью окисления) центрального атома комплекса и ИК-спектрами поглощения и т. д.

В-четвёртых, теоретическое (полуэмпирическое) выяснение проблемы о природе смещений частот лигандов в разных комплексах, более или менее детальный анализ нормальных колебаний комплексов и их силового поля. При координировании лиганда возникают новые силовые коэффициенты, соответствующие трем новым степеням свободы. Частоты колебаний лиганда описываются теперь уже новыми вековыми уравнениями, содержащими вновь возникшие элементы матриц U и T^{-1} . Поэтому частоты внутренних колебаний лигандов могут изменяться при переходе от свободного лиганда к координированному даже и при неизменном силовом поле собственно лиганда. Само собой разумеется, что силовое поле лиганда при его координировании изменяется вследствие перераспределения электронного облака. Таким образом, изменения частот зависят от двух факторов. Чисто экспериментально выяснить преимущественную роль того или иного фактора практически невозможно. Без специального анализа нормальных колебаний ни в коем случае нельзя делать выводы об изменении силовых коэффициентов и (тем более!) об изменении связей, исходя лишь из экспериментально наблюдаемых смещений частот в спектрах. В данной работе сделана попытка на многих примерах продемонстрировать роль влияния изменения механики колебаний системы на частоты и формы колебаний различных лигандов. При этом мы надеялись, оценив количественно вклад первого фактора в изменения колебательных частот, получить сведения о характере изменения силового поля лигандов при их координировании.

Все четыре вышесформулированные задачи, объединённые единством метода, на практике чётко отделить друг от друга оказалось почти невозможным, т.к. решение каждой из них зависело от решения трёх остальных. Поэтому экспериментальные и теоретические исследования ИК-спектров поглощения координационных соединений проводились совместно.

Диссертация состоит из введения, краткой общей справки об использовавшихся экспериментальных и вычислительных методах, восьми глав с описанием результатов оригинальных исследований и списка цитированной литературы (528 наименований). В каждой главе вначале кратко охарактеризовывается состояние вопроса к началу исследований, затем излагаются оригинальные данные, после чего проводится корреляция с более поздними работами других авторов и даются основные выводы.

ГЛАВА I. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В начале главы рассмотрено современное состояние вопроса о природе химической связи в цианидных комплексах переходных металлов.

В работе проведён общий теоретический анализ колебаний моделей $M - C - N$ (I) и $M - C - N - M'$ (II) координированных цианогрупп, где M и M' – атомы металла. Исследовались лишь валентные (линейные) колебания. Влияние изменения силового поля собственно цианогруппы специально заведомо исключалось. Это достигалось тем, что силовая постоянная связи азот–углерод оставалась неизменной и принималась равной силовой постоянной цианид-иона: $K_{CN} = 16,47$ мдин/Å; её влияние на частоты легко оценить по значениям производных от частот по силовой постоянной. Массы атомов M и M' варьировались от 20 до 250 атомных единиц масс (а.е.м.), т.е. практически для всех металлов-комплексообразователей. Силовая постоянная связи металл–углерод варьировалась от 0,5 до 4,0 мдин/Å для модели I и от 1,0 до 4,0 мдин/Å для модели II. Силовая постоянная связи металл–азот варьировалась от 0,2 до 2,0 мдин/Å. Коэффициент взаимодействия связей азот–углерод и металл–углерод для модели I варьировался от -0,5 до +0,5 мдин/Å. Для модели II коэффициенты взаимодействия K_{MC} и K_{MN} полагались равными соответственно 0,1 и 0,05 мдин/Å. Влияние их на частоты оценивалось по производным от частот по этим коэффициентам. В качестве примера в табл. 1 и 2 дана зависимость колебательных частот модели I от ряда параметров (формы колебаний для краткости опущены).

Полученные результаты показывают следующее. 1. Координирование цианид-иона атомом металла M (образование группы $M - C - N$) приводит к росту частоты ν_1 даже при отсутствии увеличения силовой константы K_{CN} связи CN , т.е. даже при отсутствии какого-либо перераспределения электронной плотности внутри группы CN – за счёт изменения только лишь механики колебаний системы. Частота ν_1 растёт почти линейно с увеличением силовой постоянной K_{MC} . Увеличение частоты $\nu(CN)$ немостиковой цианогруппы при разумных значениях

Таблица 1

Зависимость колебательных частот ν_1 и ν_2 модели
 М - С - Н от K_{MC} и массы m атома М при
 $K_{CN} = 16,47$ мдин/Å и $K_{CN,MC} = 0$

m , а.е.м.	$K_{MC,0}$ мдин/Å	Частота, см ⁻¹		m , а.е.м.	$K_{MC,0}$ мдин/Å	Частота, см ⁻¹	
		ν_1	ν_2			ν_1	ν_2
20	0,5	2088,6	272,8	150	2,0	2116,8	384,6
50	0,5	2088,6	221,8	200	2,0	2116,8	377,4
100	0,5	2088,5	201,9	250	2,0	2116,8	373,1
150	0,5	2088,5	194,9	20	3,0	2139,3	652,4
200	0,5	2088,5	191,9	50	3,0	2137,3	530,7
250	0,5	2088,5	189,0	100	3,0	2136,4	484,2
20	1,0	2098,3	384,1	150	3,0	2136,0	467,7
50	1,0	2097,9	312,1	200	3,0	2135,9	459,2
100	1,0	2097,5	284,8	250	3,0	2135,9	453,4
150	1,0	2097,8	274,9	20	4,0	2161,6	745,5
200	1,0	2097,7	270,0	50	4,0	2157,9	606,9
250	1,0	2097,8	266,5	100	4,0	2156,4	553,9
20	2,0	2118,2	538,0	150	4,0	2155,8	535,0
50	2,0	2117,2	437,6	200	4,0	2155,6	525,3
100	2,0	2116,9	398,5	250	4,0	2155,6	518,7

Таблица 2

Зависимость колебательных частот ν_1 и ν_2 модели
 М - С - Н от $K_{CN,MC}$ при $m = 200$ а.е.м.,
 $K_{CN} = 16,47$ мдин/Å, $K_{MC} = 2,0$ мдин/Å

$K_{CN,MC}$, мдин/Å	Частота, см ⁻¹		$K_{CN,MC}$, мдин/Å	Частота, см ⁻¹	
	ν_1	ν_2		ν_1	ν_2
0,1	2112,4	378,2	-0,1	2121,2	376,6
0,2	2107,9	378,9	-0,2	2125,6	375,7
0,3	2103,5	379,6	-0,3	2130,0	374,8
0,4	2099,1	380,2	-0,4	2134,4	373,9
0,5	2094,7	380,8	-0,5	2138,9	372,9

силовых постоянных достигает величин, наблюдаемых в спектрах цианокомплексов металлов. Следовательно, на основании роста ν_{CN} немостиковых цианогрупп нельзя без специального анализа судить об изменении связи CN. Для мостиковых цианогрупп, наоборот, экспериментальные значения ν_{CN} превышают величины, ожидаемые только при влиянии механики колебаний. Следовательно, связь CN мостиковых цианогрупп более стабильна, чем связь CN немостиковых цианогрупп. 2. Частота ν_1 как мостиковой, так и немостиковой цианогруппы практически не зависит от масс атомов M и M'. 3. Оценка форм колебаний для мостиковой цианогруппы показывает, что при колебаниях с частотой около 2100 см^{-1} , обычно без оговорок относимой к валентным колебаниям связей CN, существенно изменяется и связь MC, т.е. в действительности это колебание нехарактеристично по форме для связи CN (Обычно частоты ν_1 обозначают как ν_{CN}), хотя, как это следует из анализа форм колебаний, такое обозначение нестрого и указывает лишь на связь, максимально изменяющуюся при колебании с данной частотой. Однако поскольку это обозначение общепринято, то мы везде пользуемся им, специально не оговаривая его условность. Аналогичные обозначения применяются и в других главах). При колебаниях с частотой ν_2 примерно одинаково деформируются связи MC и M'N и незначительно - связь CN. При колебаниях с частотой ν_3 в основном изменяется связь M'N. 4. Изменение коэффициентов взаимодействия $K_{\text{CN},\text{MC}}$ и $K_{\text{CN},\text{M}'\text{N}}$ несколько смещает частоту ν_1 и мало влияет на частоты ν_2 и ν_3 . Если предположить, что эти коэффициенты малы, то величина частот ν_1 , ν_2 и ν_3 будет в основном определяться силовыми константами K_{CN} , K_{MC} и $K_{\text{M}'\text{N}}$. 5. Изменение только лишь механики колебаний системы при переходе от модели M-C-N к модели M-C-N-M' относительно мало меняет частоту ν_1 . При изменении силовой константы $K_{\text{M}'\text{N}}$ от нуля (модель M-C-N) до 2,0 мдин/Å частота ν_1 возрастает всего лишь на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$.

Влияние константы K_{CN} на частоту ν_1 очевидно: чем выше K_{CN} , тем выше ν_1 и наоборот, причём, как показывает численная оценка, увеличение или уменьшение K_{CN} на 1 мдин/Å приводит соответственно к росту или падению частоты ν_1 на $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ для обеих моделей.

В реальных комплексах число цианогрупп может быть различным. В соответствии с этим и веkovые уравнения могут быть значительно сложнее. Однако качественно характер зависимостей остаётся примерно таким же, как и для моделей с одной цианогруппой, поэтому выводы, описанные выше, можно без особо существенных оговорок распространить на цианидные комплексы металлов с разным числом цианогрупп.

Сопоставление частот $\nu(CN)$ и отношения n координационного числа центрального атома металла к его степени окисления для большого числа комплексов, у которых трудно ожидать наличия прочных дополнительных мостиковых связей через атомы азота цианогрупп, показало, что с увеличением n наблюдается отчётливая тенденция к понижению $\nu(CN)$. Поскольку эта зависимость наблюдается у комплексов различного строения, то можно сделать вывод, что уменьшение $\nu(CN)$ с ростом n обусловлено не изменением механики колебаний системы, а уменьшением силовой константы K_{CN} . Это уменьшение силовой константы можно объяснить (предположительно), исходя из представлений о природе химической связи в цианидных комплексах: с ростом n , вероятно, становятся более благоприятными условия для π -дативного взаимодействия

$M \xrightarrow{\pi} CN$, приводящего к ослаблению связи CN и, по-видимому, к понижению K_{CN} .

Были исследованы ИК-спектры ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) 65 комплексов двух- и четырёхвалентной платины с цианогруппами (ди-, три-, тетра-, пента- и гексацианокомплексы), 65 ферроцианидов, 21 феррицианида в твёрдом состоянии и ИК-спектры водных растворов тетрацианокомплексов платины (в области $2000-2300 \text{ см}^{-1}$).

Для комплексов платины поглощение в области $\sim 2110-2240 \text{ см}^{-1}$ относится к преимущественно валентным колебаниям связей CN , хотя при колебаниях с этими частотами преимущественно деформируются не только связи CN , но и связи PtC . Полосы в области $\sim 400-420 \text{ см}^{-1}$ отнесены к деформационным колебаниям групп $PtCN$, а более высокочастотные полосы в области $\sim 440-500 \text{ см}^{-1}$ — к преимущественно валентным колебаниям связей PtC . Пока не существует единой точки зрения об отнесении частот около $400-500 \text{ см}^{-1}$ для цианокомплексов. Однако рассмотрение большого числа полученных нами спектров цианокомплексов платины показало,

что изменение валентного состояния центрального атома и переход от одного класса цианокомплексов платины к другим (в случае немостиковых цианогрупп) практически не изменяет частот около $\sim 400\text{--}420 \text{ см}^{-1}$, в то время как полосы около $\sim 450\text{--}550 \text{ см}^{-1}$ изменяются в более широких пределах. Можно думать, что с изменением характера связи платина-углерод частоты преимущественно валентных колебаний связей платина-углерод будут изменяться в большей степени, чем частоты деформационных колебаний. Далее, сравнение спектров цианокомплексов показало, что для соединений с прочными мостиковыми связями через атомы азота цианогрупп низкочастотные компоненты смещены из области $\sim 400\text{--}420 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, в длинноволновую область. Но уже из общих соображений понятно, что именно деформационные колебания групп PtCN особенно чувствительны к образованию связей через атом азота. Всё это, с учётом имеющихся данных по спектрам цианокомплексов других металлов, позволяет считать отнесение высокочастотных полос в области $\sim 400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ к преимущественно валентным колебаниям связей PtC более вероятным, чем отнесение их к деформационным колебаниям.

Замечательными оказались найденные соотношения между частотами $\nu(\text{CN})$ комплексов двух- и четырёхвалентной платины. У всех комплексов частоты $\nu(\text{CN})$ выше, чем у цианид-иона. У соединений, для которых предположение о наличии мостиковых цианогрупп с прочными связями через атом азота маловероятно, частоты $\nu(\text{CN})$ комплексов двух- и четырёхвалентной платины различны (табл.3). Этот экспериментальный факт существенен, т.к. он позволяет определять степень окисления платины по частотам $\nu(\text{CN})$. Для комплексов с мостиковыми цианогруппами $\nu(\text{CN})$ смещены в высокочастотную область на $\sim 30\text{--}70 \text{ см}^{-1}$. Наложение частотных интервалов мостиковых цианогрупп комплексов платины(II) и немостиковых цианогрупп комплексов платины(IV) не позволяет определять степень окисления платины по частотам $\nu(\text{CN})$ при неизвестной функции (мостиковые или немостиковые) цианогрупп. Последняя легко определяется по положению частот $\delta(\text{PtCN})$, которые в случае мостиковых цианогрупп значительно смещены, а для немостиковых цианогрупп сохраняют приблизительно постоянное значение, независимо от степени окисления платины. Таким образом, если известна степень окисления платины, то по частотам $\nu(\text{CN})$ можно определить функцию цианогрупп; если же неизвестна функция циано-

Таблица 3

Частотные интервалы $\nu(CN)$ цианидных комплексов платины, см⁻¹

	Интервал $\nu(CN)$, см ⁻¹	
	немостиковые	мостиковые
Pt (II)	~2120 - 2140	~2140 - 2210
Pt (IV)	~2160 - 2190	~2200 - 2240

групп, то по частотам $\nu(CN)$ можно определять степень окисления платины. Но если даже неизвестны ни степень окисления платины, ни функция цианогрупп, то по частотам $\nu(CN)$ и $\delta(PtCN)$ можно определить и то, и другое.

Поскольку частоты $\nu(CN)$ повышены во всех комплексах платины (IV) по сравнению с комплексами платины (II), независимо от их строения, то это означает, что относительный рост частот обусловлен изменениями силовых коэффициентов, а не кинематики систем. Эти изменения можно предположительно объяснить в свете современных представлений о природе химической связи в цианидных комплексах. При переходе от комплексов платины (II) (d^8) к комплексам платины (IV) (d^6) центральный атом теряет два d -электрона. Уменьшение числа d -электронов при одновременном повышении степени окисления уменьшает способность атома платины к дативному π -взаимодействию, но увеличивает его электроно-акцепторные свойства. Уменьшение роли дативной π -компоненты стабилизирует связь CN, что приводит к росту силовой константы связи CN и повышению $\nu(CN)$. Ослабление же связей PtC из-за уменьшения вклада π -дативной компоненты компенсируется упрочнением их вследствие роста б-донорно-акцепторной составляющей. В итоге частоты $\nu(PtC)$ изменяются менее существенно, чем частоты $\nu(CN)$.

Что касается природы увеличения $\nu(CN)$ мостиковых цианогрупп по сравнению с $\nu(CN)$ немостиковых цианогрупп, то это увеличение складывается как из влияния механики колебаний системы, так и из роста силовой константы связи CN, поскольку в данном случае рост $\nu(CN)$ больше простой поправки на влияние механики колебаний.

II

На основании полученных спектров транс-[PtA₂(CN)₂] и транс-[PtA₂(CN)₂X₂]⁺, где A - амиак или дейтероамиак, X = Cl, Br, J, OH, проведен приближённый анализ нормальных колебаний транс-дицианидов. В табл. 4 приведены вычисленные силовые константы для случая K_{CN,PtC} = 0. В действительности,

Таблица 4

Силовые константы транс-дицианокомплексов платины
(при K_{CN,PtC} = 0)

Соединение*	Частота, см ⁻¹		Силовая константа, мдин/Å	
	v ₁	v ₂	K _{CN}	K _{PtC} - K _{PtC,PtC}
транс-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂]	2123	458	16,35	2,67
транс-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ Cl ₂] ⁺	2174	473	17,13	2,85
транс-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ J ₂] ⁺	2160	467	16,92	2,78
транс-[Pt(NH ₃) ₂ (CN) ₂ (OH) ₂] ⁺	2164	478	16,95	2,92
CN ⁻	2080	-	16,47	-

* Для транс-[Pt(NH₃)₂(CN)₂Br₂]⁺ в пределах ошибки опыта частоты такие же, как и для хлоро-комплекса; следовательно, силовые константы те же самые.

По-видимому, K_{CN,PtC} ≠ 0. Например, согласно Джонсу для транс-дицианида золота K_{CN,AuC} ≈ 0,3 мдин/Å. Можно полагать, учитывая близость частот, что и для цианидов платины этот коэффициент будет того же порядка. Влияние K_{CN,PtC} на вычисленные значения силовых констант исследовалось варьированием в пределах -2,0 ≤ K_{CN,PtC} ≤ +2,0 (мдин/Å). Оказалось, что пренебрежение этим коэффициентом относительно мало сказывается на вычисленных значениях K_{PtC} - K_{PtC,PtC} и несколько больше - на значениях K_{CN}. Сравнение силовых констант связей CN для комплексов платины и цианид-иона показывает, что при переходе от ионного состояния к координированному силовая константа связи CN изменяется мало: в комплексах платины (II) она практически такая же, как в ионе; в комплексах платины (IV) - несколько увеличена. Можно предположить, что это обусловлено значительным вкладом π-дативной компоненты в связь Pt(II) - CN, разрыхляющей связь CN; в комплексах платины (IV) дативная π-компоненты более слабая, чем в комплексах плати-

ны (II). Вклад же донорно-акцепторной σ -компоненты в связь $Pt-C$, вероятно, для комплексов платины (IV) выше, чем для комплексов платины (II). В качестве примера в табл.5 приведены приближённые нормированные формы колебаний, вычисленные для транс- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$ и транс- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2Cl_2]$. Полученные данные показывают, что при колебаниях с частотой $\nu(CN)$ существенно деформируются не только связи CN , но и связи $Pt-C$; в колебаниях с частотой $\nu(PtC)$ преимущественно деформируются связи $Pt-C$. Этот результат согласуется с результатами общего теоретического анализа колебаний цианогруппы.

Таблица 5

Нормированные формы колебаний фрагментов транс- $Pt(CN)_2$ для типа A_{1g} (в координатах симметрии)

Соединение	Частота, см^{-1}	Формы	
		$q(A_{1g})$	$Q(A_{1g})$
транс- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$	2123	0,410	-0,232
	458	0,020	0,219
транс- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2Cl_2]$	2174	0,410	-0,232
	473	0,021	0,219

Изучение спектров дицианидов платины показало, что, в полном соответствии с теорией, в спектрах транс-дицианидов в ИК-поглощении активна одна частота $\nu(CN)$ (типа A_{1g}), а в спектрах цис-дицианидов – две (типа A_1 и B_1). Расщепление между частотами типов A_1 и B_1 составляет $\sim 6-15 \text{ см}^{-1}$ (табл.6).

Таблица 6

Найденные частоты $\nu(CN)$ цис-дицианокомплексов

Соединение	$\nu(CN), \text{см}^{-1}$	Соединение	$\nu(CN), \text{см}^{-1}$
цис- $[Pt(NH_3)_2(CN)_2]$	2123	цис- $[PtThO_2(CN)_2]$	2124
	2138		2138
цис- $[PtPy_2(CN)_2]$	2130	цис- $[Pten(CN)_2Bz_2]$	2172
	2141		2178
$[Pten(CN)_2]$	2128	цис- $[Pten(CN)_2(OH)_2]$	2181
	2140		2187

Таблица 7

Колебательные частоты (см^{-1}) ферро- и феррицианидов ($R = [\text{Fe}(\text{CN})_6]$)

Феррицианид	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{FeC})$	$\delta(\text{FeCN})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{FeC})$	$\delta(\text{FeCN})$
Li_4R	2017; 2077 (2025); 2050; 2067	585; (597?) 590	416	Li_3R Na_3R	2120; 2133 2125	510
K_4R	(~2024; 2028); 2042	587		K_3R	2115; 2118	<400
Rb_4R	2041	584	417	Rb_3R	2111; 2119	<400
Cs_4R	2039	577	408	Cs_3R	2109; 2115	<400
Ag_4R	2028; 2055	584	~455	Ag_3R	2170	559
Cu_2R	2103	597	448	Cu_3R_2	2100; 2184	550?
Mg_2R	2083	593	478	Mg_3R_2	2159	540?
Ca_2R	2060	595	447	Ca_3R_2	~2134	506
Sr_2R	~2050	587		Sr_3R_2	2113; 2127?	
Ba_2R	2037	596	~455	Ba_3R_2	2138	
Zn_2R	2097; 2105	602		Zn_3R_2	2122	
Cd_2R	2064	609	449; 458	Cd_3R_2	2187	54.8?
Sc_4R_3	2078	605	513	ScR	2154	53.0?
La_4R_3	2054			LaR	2140	42.3?
Al_4R_3	2078; 2128			AlR	2116; 2195	52.5?
In_4R_3	2101	600	492	InR	2188	41.1?
Pb_2R	2056			Pb_3R_2	2115; 2125	50.8?
Mn_2R	2068; 2078	593	455	Mn_3R_2	2149	53.4?
Co_2R	2095	597		Co_3R_2	2157	54.2?
Ni_2R	2063; 2100			Ni_3R_2	2166	54.0?

Характер спектров кристаллических тетрацианоплатинитов сильно зависит от природы внешнесферных катионов и степени гидратации. Данна качественная интерпретация этих спектров. Для гидратов тетрацианоплатинитов цезия, натрия и $[Pt(en)_2]$ характерно образование слабых связей атомами азота с молекулами воды или тетрамином. Спектры безводных тетрацианоплатинитов щелочных металлов и аммония, а также $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ и $(NH_4)_2[Pt(CN)_4] \cdot 2H_2O$ могут быть интерпретированы, исходя из предположения о более низкой локальной симметрии тетрацианоплатинит-ионов. В комплексе $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$ присутствует неискаженный тетрацианоплатинит-ион. Для тетрацианоплатинитов щелочноземельных металлов характерно наличие непрочных связей с катионами (рвущихся в водных растворах); в малорастворимых тетрацианоплатинитах атомы азота цианогрупп связаны прочными связями с катионами. ИК-спектры поглощения водных растворов всех растворимых тетрацианоплатинитов аналогичны: имеется лишь одна полоса $\nu(CN)$ около 2131 см^{-1} , относящаяся к $\nu_g(E_u)$ тетрацианоплатинит-иона (D_{4h}). Последний в растворах весьма устойчив и инертен в отношении образования ассоциатов.

При исследовании спектров ферро- и феррицианидов найдены закономерности, аналогичные обнаруженным для цианокомплексов. При этом оказалось, что существует определенный параллелизм между уменьшением растворимости феррицианидов и ростом $\nu(CN)$, объясняющийся, по-видимому, упрочнением мостиковых связей $M \leftarrow N$.

Независимо от влияния кристаллического состояния на колебания ферро- и феррицианидогрупп, частоты $\nu(CN)$ у феррицианидов всегда выше частот $\nu(CN)$ ферроцианидов; частоты $\nu(FeC)$ феррицианидов, напротив, систематически меньше частот ферроцианидов (табл.7). Предположительно это можно объяснить большей ролью π -дативных компонент в связях феррицианидогрупп, по сравнению со связями в ферроцианидогруппах.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С NCS- И NCSe-ГРУППАМИ

Известно, что группы XCN^- ($X = S$ или Se) образуют координационные связи различных типов: XCN^-M (I), $NCX-M$ (II), $M-NCX-M'$ (III), где M – атом металла. Различным структурам I-III соответствуют различные интервалы частот $\nu(CN)$ и $\nu(CX)$ валентных колебаний. Для иона SCN^- $\nu(CN) \approx 2050-2060 \text{ см}^{-1}$ и

$\nu(\text{CS}) \approx 750 \text{ см}^{-1}$, для иона SeCN^- $\nu(\text{CN}) \approx 2050-2100 \text{ см}^{-1}$, и $\nu(\text{CSe}) \approx 550-560 \text{ см}^{-1}$. Для структуры I частоты $\nu(\text{CX})$ повышенны: $\nu(\text{CS}) \approx 800 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CSe}) \approx 600-620 \text{ см}^{-1}$, для структуры II - понижены: $\nu(\text{CS}) \approx 700 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CSe}) \approx 520-540 \text{ см}^{-1}$. Частоты $\nu(\text{CN})$ для всех трёх структур, как правило, повышенны; максимальное возрастание их (на $\sim 70-120 \text{ см}^{-1}$) присуще для структуры III.

В работе исследованы ИК-спектры ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) 36 комплексов металлов с SCN^- -группами (соединения $\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Th}, \text{U}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$) и 22-х соединений с SeCN^- -группами (ионные сelenоцианаты, соединения $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). Идентифицированы частоты $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$ и $\delta(\text{NCS})$. На основании описанного выше спектроскопического критерия установлен способ координации XCN^- -групп в изученных соединениях. В качестве примера в табл. 8 приведены данные для ряда комплексов.

При анализе спектров комплексов металлов с XCN^- -группами возникают два вопроса: 1) Какова природа изменения частот при переходе от ионов к координированным группам? и 2) Какие изменения претерпевают группы XCN^- при координировании? Мы попытались выяснить эти вопросы путём приближённого анализа колебаний различных моделей, соответствующих разным структурам. Для простоты выбирались модели с одной группой XCN^- , т.к. закономерности в изменениях частот не зависят от числа групп XCN^- в комплексе. Рассчитывались частоты и формы колебаний. Влияние различных факторов исследовалось раздельно. Для этого вначале заведомо исключалось влияние перераспределения электронного облака при координировании благодаря тому, что внутренние силовые константы групп XCN^- принимались неизменными и равными константам ионов. Затем вычисленные частоты сравнивались с экспериментально найденными. Как и при анализе моделей цианидных комплексов, различные параметры (силовые коэффициенты и массы атомов металлов) варьировались в широких пределах. Основные результаты состоят в следующем.

I. Монодентатные группы со связью через атом азота. При координировании через атом азота частоты $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CX})$ возрастают даже при неизменных силовых константах связей CN и CX. Частоты $\nu(\text{CN})$ практически не зависят от массы атома M; $\nu(\text{CN})$

Таблица 8

Основные колебательные частоты некоторых комплексов с $MN\bar{X}$ -группами ($X = S$ или Se)

Соединение *	Частота, см ⁻¹			Связь
	$\nu(CN)$	$\nu(CX)$	$\delta(NCX)$	
транс- $Mn(NCS)_2A_4$	2030; 2076	788	477	$Mn - NCS$
транс- $Co(NCS)_2A_4$	~2035; 2045; 2060; 2093	791	476	$Co - NCS$
транс- $Ni(NCS)_2A_4$	2052; 2094; 2102	789	475	$Ni - NCS$
транс- $Mn(NCSe)_2A_4$	~2030; 2037; 2084	606	413?	$Mn - NCSe$
транс- $Co(NCSe)_2A_4$	2033; 2047; 2094	612	413? 427	$Co - NCSe$
транс- $Ni(NCSe)_2A_4$	2025; 2034; 2059; 2105	614	415; 430	$Ni - NCSe$
$ZnPy_2(NCSe)_2$	2079; 2095	>660	?	$Zn - NCSe$
транс- $MnPy_4(NCSe)_2$	2061	>660	?	$Mn - NCSe$
транс- $CoPy_4(NCSe)_2$	2073	>660	?	$Co - NCSe$
транс- $NiPy_4(NCSe)_2$	2082	>660	?	$Ni - NCSe$
$KAg(SeCN)_2$	2097; 2105	540	398; 419	$Ag - SeCN$
$CuHg(SeCN)_4$	2148	563; 597	405	$Hg - SeCN-Cu$
$ZnHg(SeCN)_4$	~2100; 2155	627	~407; 417	$Hg - SeCN-Zn$
$CdHg(SeCN)_4$	2109; 2126; 2141	606	407	$Hg - SeCN-Cd$
$Hg(SeCN)_2$	2145	537	<400	$Hg - SeCN-Hg$
$CoHg(SeCN)_4$	2146	637	403; 417	$Hg - SeCN-Co$

* А- диметилформамид; Ру - пиридин

незначительно понижаются с увеличением массы атома И. Увеличение коэффициента взаимодействия $K_{cx,CN}$ понижает $\nu(CN)$, но почти не влияет на $\nu(CX)$. Изменение коэффициента взаимодействия $K_{Mn,CN}$ мало влияет на $\nu(CN)$ и практически не оказывается на $\nu(CX)$. Следовательно, частоты $\nu(CX)$ меньше зависят от недиагональных силовых коэффициентов, чем частоты $\nu(CN)$. Во всех колебаниях деформируются все связи, хотя и в неодинаковой степени. В колебании с частотой $\nu(CN)$ связь CN деформируется больше двух других. В колебании с частотой $\nu(CX)$

преимущественно изменяются связи CX и MN, но максимально деформируется связь CX. В колебании с частотой $\nu(MN)$ больше всего деформируется связь MN, меньше – связь CX, еще меньше – связь CN. Формы колебаний почти не зависят от массы атома M, но несколько изменяются с изменением силовой константы связи MN. В валентных колебаниях ионов XCN^- существенно деформируются обе связи.

Таким образом, если бы внутренние силовые константы при координировании групп XCN^- через атом азота оставались неизменными, то частоты $\nu(CN)$ и $\nu(CX)$ возрастали бы; величина возрастания при допустимых значениях силовой константы связи MN примерно такая же, как и наблюдаемая на опыте. Следовательно, при координировании через атом азота увеличение силовых констант связей CN и CX не обязательно, несмотря на рост $\nu(CN)$ и $\nu(CX)$. Другими словами, при координировании групп XCN^- через атом азота почти не происходит изменения силового поля ионов XCN^- , а экспериментально наблюдаемый рост частот обусловлен в основном изменением механики колебаний системы.

2. Монодентатные группы со связью через атом серы или селена. При неизменных силовых постоянных лиганда координирование групп XCN^- через атом X не оказывается на частотах $\nu(CN)$, оставшихся практически неизменными. $\nu(CX)$ несколько возрастает при координировании, но меньше, чем при координации через атом азота; рост $\nu(CX)$ тем больше, чем больше угол CXM (в пределах 90–180°). Таким образом, если бы силовые константы лиганда оставались неизменными при координировании через атом серы или селена, то $\nu(CN)$ практически не изменилась бы, а $\nu(CX)$ могла возрасти. Эксперимент же показывает рост $\nu(CN)$ и падение (а не увеличение!) $\nu(CX)$. Это означает, что при координировании через атом серы или селена происходит изменение силовых констант, такое, что силовые константы связей CX понижаются (связь CX приближается к одинарной), а связей CN – несколько повышаются по сравнению с исходными ионами. (Нетрудно показать, что остальные варианты изменений силовых констант не удовлетворяют эксперименту).

3. Мостиковые группы. При неизменных внутренних силовых постоянных лигандов переход от ионов XCN^- к мостиковым группам приводит к почти такому же росту $\nu(CN)$, как и в структуре с координацией через атом азота; эта частота не

зависит от силовой константы связи МХ. Частота $\nu(\text{СX})$ возрастает при координировании. $\nu(\text{CN})$ не зависит, а $\nu(\text{СX})$ - слабо зависит от масс атомов металла. Во всех валентных колебаниях деформируются все связи, но не в одинаковой мере. Таким образом, если бы внутреннее силовое поле групп XCN^- при образовании мостиковой структуры оставалось неизменным, то $\nu(\text{CN})$ изменялась бы так же, как и при координации только через атом азота, а $\nu(\text{СX})$ возрастала бы. Эксперимент же показывает, что $\nu(\text{CN})$ возрастает значительно больше, а $\nu(\text{СX})$ иногда повышается, а иногда - понижается. Это становится понятным, если учесть, что структуре с мостиковой группой присущи одновременно свойства монодентатных групп с координацией по азоту и сере (или селену). Увеличение $\nu(\text{CN})$ в данном случае объясняется одновременным изменением механики колебаний системы и ростом силовой константы связи СN ; действие сбоих факторов суммарно выражается в наивысшем, по сравнению с монодентатными группами, возрастании $\nu(\text{CN})$. Частота $\nu(\text{СX})$ у мостиковых групп может или повышаться или понижаться, в зависимости от того, какой из двух противоположно действующих факторов - преобладает.

Резюмируя полученные результаты, можно сказать, что образование координационной связи через атом азота мало изменяет силовое поле группы XCN^- ; возникновение же координационных связей через атомы X приводит к росту силовой константы связей СN и уменьшению силовой константы связей СX, которые приближаются к ординарным. Эти изменения силовых констант можно предположительно объяснить, если учесть электронное строение цианогруппы. Сопоставим силовые константы ацетонитрила, цианид-иона, роданид-иона и сelenоцианат-иона:

	$K_{\text{СN}}$, мдин/Å	$K_{\text{СX}}$, мдин/Å
CH_3CN	18,85	4,96
CN^-	16,47	-
SCN^-	15,35	4,96
SeCN^-	15,10	3,88

Рост $K_{\text{СN}}$ при переходе от цианид-иона к ацетонитрилу понятен, т.к. при образовании только одной ковалентной σ -связи между атомом углерода цианогруппы и каким-либо другим атомом связь СN стабилизируется. Валентные возможности атома углерода метильной группы исчерпаны, поэтому нет никаких причин для

разрыхления связи CN за счет взаимодействия с π -орбитами цианогруппы. Иное дело — роданид- и селеноцианат-ионы. Атомы серы и селена имеют электроны, способные к взаимодействию с пустыми разрыхляющими π -орбитацами цианогруппы. Если бы связи CS и CSe были только ординарными σ -связями, то, согласно предыдущему, силовые константы связей CN были бы повышенны. Но они понижены. Следовательно, имеются какие-то факторы, разрыхляющие эти связи. Можно предположить, что разрыхление связей CN обусловлено участием в связях пустых разрыхляющих

π -орбит цианогрупп, т.е. порядок связей CS и CSe выше единицы. В образовании донорно-акцепторной σ -связи групп

XCN^- с атомом металла через атом азота в основном участвует, по-видимому, заполненная σ -орбита, локализованная преимущественно у атома азота; связь CX при этом затрагивается мало. При координировании же через атом X в связях металл-лиганд участвуют непосредственно электроны, локализованные около атомов серы и селена, что приводит к уменьшению π -взаимодействия атомов X с цианогруппой, к дестабилизации связи CX и, напротив, к стабилизации связи CN . Приведённые гипотезы, конечно, ни в коем случае нельзя считать окончательными; однако нельзя не отметить, что они удовлетворительно объясняют всю совокупность имеющихся экспериментальных данных.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С НИТРИЛАМИ

Для нитрилов в принципе мыслимо образование связей с металлом либо через атом азота, либо через тройную связь $C\equiv N$. Координирование через тройную связь предполагает, по-видимому, наличие двух компонент связи металл-лиганд: донорно-акцепторной — за счёт заполненных связывающих π -орбит цианогруппы и свободных орбит металла — и дативной — за счёт заполненных орбит металла и пустых разрыхляющих π -орбит цианогруппы. Обе компоненты дестабилизируют связь CN , так что можно ожидать, что если такие связи металл-лиганд осуществляются, то силовая константа связи CN и частота преимущественно валентного колебания этой связи понизятся. Аналогии подобным структурам можно видеть на примере комплексов металлов с ненасыщенными олефиновыми лигандами. Если же нитрил координируется через атом азота, т.е. главным образом, по-видимому, за счёт заполненной σ -разрыхляющей орбиты цианогруппы и соответ-

ствующих пустых орбит атома металла; то связь CN , напротив, может в принципе несколько стабилизироваться, так что силовая константа и частота $\nu(\text{CN})$ могут возрасти, хотя это в общем случае и не обязательно. Вопрос о способе координации нитрилов обсуждался в литературе. Появилось даже рентгеноструктурное исследование Гарриса и Стеффенсона (1957г.) для одного из комплексов двухвалентной платины, в котором авторы настаивали на координации ацетонитрила через тройную связь, а не через атом азота. Так как этот вопрос представлял принципиальный интерес, то были исследованы ИК-спектры (400–4000 cm^{-1}) 13 нитрильных комплексов двух- и четырёхвалентной платины (в твёрдом состоянии) и 26 нитрильных комплексов двухвалентного никеля (в твёрдом состоянии и в растворах соответствующих нитрилов). Оказалось, что у всех исследовавшихся соединений частоты $\nu(\text{CN})$ повышены, что исключает координирование через тройную связь CN и свидетельствует о координировании нитрилов через атом азота. В табл. 9 приведены в качестве примера частоты $\nu(\text{CN})$ для нитрильных комплексов платины.

Таблица 9

Частоты $\nu(\text{CN})$ нитрильных комплексов платины, cm^{-1}

Соединение	$\nu(\text{CN})$ в комплексе	$\nu(\text{CN})$ в нитриле	Δ
цис- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2300 ~2314 п.	2254	53
цис- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	2314	2254	60
транс- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2307	2254	53
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2303	2249	54
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Br}_2]$	2305	2249	56
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2311	2253	58
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2\text{Br}_2]$	2305	2253	52
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2305	2254	51
цис- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	2280	2230	50
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4]$	2319	2249	70
$[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2\text{Cl}_4]$	2312	2253	59
$[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{CN})_2\text{Cl}_4]$	2319	2254	65
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_4]$	2288	2230	58

Для выяснения природы изменения частот был проведён анализ колебаний моделей координированного ацетонитрила. Схема анализа примерно такая же, как и в рассмотренных выше случаях комплексов с циано-, родано- и сelenоцианатогруппами. Силовое поле ацетонитрила сохранялось неизменным, а остальные параметры варьировались в широких пределах.

Полученные результаты показали следующее. 1) Изменение массы m атома металла практически не влияет на частоты $\nu(CN)$ и $\nu(CC)$; частота $\nu(MM)$ падает с ростом m . 2) Изменение $K_{MM,CN}$ от 0 до 0,2 мдн/Å незначительно влияет на $\nu(CN)$ (в пределах 10 см⁻¹) и практически не влияет на другие частоты. 3) Координирование нитрила через атом азота приводит к росту $\nu(CN)$ и $\nu(CC)$ даже при неизменных силовых константах нитрила. При этом $\nu(CN)$ и $\nu(CC)$ увеличиваются почти линейно с ростом силовой константы связи MN , причём значения частот для свободного нитрила также укладываются на прямую. Частота $\nu(CN)$ увеличивается с ростом K_{MN} , но нелинейно. 4) При колебании с частотой $\nu(CN)$ существенно изменяются все три связи CC , CN и MN . При колебании с частотой $\nu(CC)$ деформируются в основном связи CC и MN ; связь CN изменяется меньше. При колебании с частотой $\nu(MN)$ преимущественно изменяется связь MN , хотя и изменение связи CC также существенно; с ростом K_{MN} в колебании с этой частотой всё более существенное участие принимают и две другие связи. Таким образом, ни одно из колебаний по форме не локализовано на какой-либо одной связи, так что обозначения $\nu(CN)$, $\nu(CC)$ и $\nu(MN)$ условны и указывают лишь на максимально изменяющуюся координату. Изменение массы металла мало влияет на формы колебаний.

На основании полученных результатов можно заключить, что наблюдаемое экспериментально возрастание $\nu(CN)$ может быть не всегда связано с увеличением силовой константы связи CN . Более того, если наблюдаемое увеличение $\nu(CN)$ мало, то не исключено даже понижение K_{CN} , как это осуществляется, по-видимому, у комплексов двухвалентного никеля с бензонитрилом. Оценка силовых констант показала, что у ацетонитильных комплексов платины и никеля возможно некоторое увеличение силовой константы связи CN по сравнению со свободным нитрилом.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ "АНОМАЛЬНЫХ"
АМИНОНИТРИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

"Аномальные" аминонитрильные комплексы платины (Π) получены впервые Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским в 1916 г. и имеют состав, соответствующий формулам $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{RCN})_n\text{A}_4]X_2$, где RCN - нитрил, A - амин (в частности - амиак), X - однозарядный анион, $n = 1$ или 2. В. В. Лебединский и В. А. Головня на основании изучения реакций "аномальных" соединений пришли к выводу, что "лишние" (сверх координационного числа 4 для двухвалентной платины) амины связаны не с атомом платины, а с нитрилами, так что координационное число двухвалентной платины равно 4. Развивая эту точку зрения А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель (1951 г.) предположили, что при взаимодействии "лишних" аминов с нитрилами образуются амидины. Однако Гаррис и Стефенсон (1957 г.) интерпретировали полученные ими результаты рентгеноструктурного исследования соединения состава $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в пользу такого строения комплексного катиона, при котором атом двухвалентной платины имеет координационное число 6, а 4 молекулы амиака и две молекулы ацетонитрила осуществляют октаэдрическую координацию, причем обе молекулы ацетонитрила находятся в транс-положении друг к другу и связаны с атомом платины через тройные связи $\text{C}\equiv\text{N}$, образуя типичный π -комплекс.

Для выяснения строения указанных соединений в работе были изучены ИК-спектры ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) 12-ти "аномальных" комплексов платины с амиаком (включая дейтеропроизводные), этилендиамином и метиламином.

Полученные спектры "аномальных" комплексов полностью согласуются с представлением об амидировании молекул нитрилов аминами во внутренней сфере. Во-первых, в спектрах всех изучавшихся "аномальных" соединений отсутствуют полосы $\nu(\text{CN})$, следовательно, в комплексах нет молекул координированных нитрилов. Во-вторых, в области 3000 см^{-1} в спектрах комплексов с исходными алифатическими нитрилами обнаружены интенсивные полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям связей NH некоординированных амино- или иминогрупп (полосы поглощения координированных амиака или аминогруппы лежат обычно в области $3100-3300 \text{ см}^{-1}$). Б-третьих, в спектрах недейтерированных комплексов обнаружены новые полосы - интенсивный дублет

около 1600 см^{-1} , высокочастотная компонента которого мало изменяет своё положение и интенсивность после дейтериирования аминобутиронитрильного комплекса. Поэтому она, без сомнения, должна быть отнесена к преимущественно валентным колебаниям двойных связей $\text{C}=\text{N}$. Найденная величина смещения частоты для дейтерированного аминобутиронитрильного комплекса ($\Delta = -25-27 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с недейтерированным комплексом находится в полном соответствии с оценённой величиной смещения этой частоты. В табл. 10 приведены частоты $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ для некоторых "аномальных" комплексов.

Таблица 10

Волновые числа (см^{-1}) максимумов некоторых полос в спектрах "аномальных" комплексов

Состав комплекса	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ розовый	$\sim 3170; 3290; 3412$	1638
$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ зелёный	$\sim 3237; 3300; 3409$	1635
$[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$	$\sim 3230 - 3430$	1640
$[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2(\text{ND}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$	-	$1613-1615$
$[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$	$\sim 3140 - 3240$	1629
$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{en}_2] [\text{PtCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\sim 3175; 3440$	1617
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2\text{en}_2] [\text{PtCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3126; 3236; 3450$	1607
$[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CN})_2\text{en}_2] [\text{PtCl}_4]$	$3126; 3238; 3470$	1602
$[\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_9\text{CN})_2\text{en}_2] [\text{PtCl}_4]$	$3126; 3241; 3430$	1605
$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{en}_3] [\text{PtCl}_4]$	$3120; 3213; 3279; 3470$	1623
$[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4] [\text{PtCl}_4]$	$3136; 3221; 3298; 3354$	1617
$[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4] [\text{PtCl}_4]$	$3131; 3220; 3287; 3460$	1623

Хотя прямого доказательства того, через какую группу – амино или имино – происходит координирование молекул амидинов, не было найдено, однако приведённые ниже доводы свидетельствовали в пользу координирования через атом азота иминогруппы. Если в рассматриваемом случае координирование амидинов происходит через иминогруппу, то частота $\nu(\text{NH})$ иминогруппы при координировании понизится, как это обычно наблюдается для частот $\nu(\text{NH})$ в других лигандах (аммиак, амины). Тогда частоты в области 3400 см^{-1} будут относиться к $\nu(\text{NH})$ свободной

(некоординированной) аминогруппы. Если бы для этих частот выполнялось соотношение Беллами-Уильямса ($\nu_s = 345,5 + 0,876 \nu_{as}$), то тем самым было бы получено серьёзное подтверждение того, что эти частоты действительно относятся к свободным аминогруппам. Однако для недейтерированных комплексов можно идентифицировать только одну, наибольшую частоту, остальные полосы перекрываются интенсивными полосами координированного аммиака и имногруппы. Можно было ожидать, что при частичном дейтерировании исходного аммиака интенсивность всех полос в этой области понизится, что приведёт к расщеплению общих широких полос и к возможности идентифицировать отдельные компоненты полос. И действительно, в спектре аммиачнобутиронитрильного комплекса с частично дейтерированным аммиаком полосы расщепились на отдельные компоненты, причём в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ обнаружены две полосы с максимумами при 3429 и 3395 см^{-1} . Если эти полосы отнести к $\nu_{as}(\text{NH}_2)$, то вычисленные по формуле Беллами-Уильямса частоты окажутся равны соответственно 3349 и 3320 см^{-1} . Экспериментально найдены частоты при 3359 и 3310 см^{-1} . Если их отнести к $\nu_s(\text{NH}_2)$, то отклонения $\nu_{s,\text{вычисл.}} - \nu_{s,\text{найд.}}$ будут равны -10 и $+10 \text{ см}^{-1}$, т.е. вполне удовлетворительные. Выполнимость соотношения Беллами-Уильямса, таким образом, является существенным доводом в пользу присутствия в рассматриваемых соединениях некоординированных аминогрупп и, следовательно, в пользу координирования амидинов через имногруппы.

Строение "аномальных" соединений было доказано в работе, опубликованной нами в 1961 г. В следующем году появилось сообщение Стеффенсона, посвящённое уточнению кристаллической структуры $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рентгеноструктурным методом). В этой работе автор отказался от предложенной первоначально структуры с молекулами координированных нитрилов. Полученные им окончательные результаты полностью совпали с результатами наших спектроскопических исследований (в том числе и вывод о координировании амидинов через атом азота имногруппы).

ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Строение и колебательные спектры координационных соединений, содержащих во внутренней сфере молекулы гидроксиламина, до

начала наших работ совершенно не исследовались, несмотря на то, что первые комплексы металлов с гидроксиламином были описаны Лоссеном и Александром ещё во второй половине прошлого столетия.

В работе изучены ИК-спектры ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) поглощения следующих комплексов металлов с гидроксиламином и их дейтеро-производных: транс- $[\text{Pt}(\text{Hx})_2\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pt}(\text{Dx})_2\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pt}(\text{Hx})_2\text{J}_2]$, транс- $[\text{Pt}(\text{Dx})_2\text{J}_2]$, цис- $[\text{Pt}(\text{Hx})_2\text{Cl}_2]$, транс- $[\text{Pt}(\text{Hx})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Hx})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Dx})_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{Hx})_4](\text{OH})_2$, $[\text{Pt}(\text{Dx})_4](\text{OD})_2$, $[\text{Co}(\text{Hx})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Coen}_2(\text{Hx})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Hx})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Dx})_4\text{Cl}_2$, $\text{Ni}(\text{Hx})_4\text{J}_2$, $\text{Ni}(\text{Dx})_4\text{J}_2$, $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{Hx}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$) и $\text{Zn} \cdot 2\text{Dx}$, где Hx – гидроксиламин, Dx – дейтерогидроксиламин. Указанные комплексы, с одной стороны, относительно устойчивы и, с другой стороны, охватывают металлы, резко различающиеся по комплексообразующим свойствам.

Предварительно был проведён теоретический анализ частот и форм колебаний различных изомеров молекулы свободного гидроксиламина. Элементы матрицы U оценивались методом вариаций, исходя из колебательных частот газообразного гидроксиламина с учётом соответствующих данных для родственных молекул (гидразина, метиламина, метилового спирта), и оказались равными (в 10^6 см^{-2} при единичной массе $m_0 = 1,088 \text{ а.с.м.}$ и единичной длине связи $s_0 = 1,014 \text{ \AA}$): $K_{\text{NN}} = 10,33$, $K_{\text{NO}} = 6,50$, $K_{\text{OH}} = 12,58$, $K_{\text{NHN}} = 1,14$, $K_{\text{HNO}} = 0,98$, $K_{\text{HON}} = 1,46$, $K_{\text{NHHN}} = 0,05$, $K_{\text{NN,NO}} = 0,25$, $K_{\text{NN,HNN}} = 0,61$, $K_{\text{NN,HNO}} = 0,83$, $K_{\text{NN,HNO}'} = -0,075$, $K_{\text{NO,NHN}} = 0,27$, $K_{\text{NO,HNO}} = 0,59$, $K_{\text{NO,MON}} = 0,43$, $K_{\text{ON,HNO}} = 0,38$, $K_{\text{ON,HON}} = 0,54$, $K_{\text{NNN,HNO}} = 0,10$, $K_{\text{HNO,HNO}} = 0,39$, $K_{\text{HNO,MON}} = 0,08$, $K_x = 0,11$ (x – неплоская координата). Частоты и формы колебаний, вычисленные с учётом и без учёта неплоской координаты, различаются несущественно. Валентные колебания аминогруппы и гидроксильной группы практически характеристичны для этих групп, все остальные колебания – сложные, включающие существенные изменения ряда координат. Сравнение результатов расчётов со спектром газообразного гидроксиламина позволяет предположить одновременное существование в газовой фазе смеси транс- и цис-изомеров; нельзя с достоверностью исключить и присутствие гош-изомеров.

Для выяснения влияния на колебательные частоты изменения механики колебаний системы при переходе от свободного гидроксиламина к координированному был проведён общий теоретический анализ частот и форм колебаний моделей гидроксиламина, координированного через атом азота. Силовая константа K_{MM} варьировалась в пределах $2-6(10^6 \text{ см}^{-2})$, а масса атома металла - от 20 до 250 а.е.м. Полученные результаты показали следующее. 1) Изменение массы атома М металла влияет только на две частоты - $\nu(MN)$ и $\delta(NMM)$; остальные частоты практически не зависят от массы атома М. 2) Пренебрежение неплоской координатой существенно сказывается лишь на частоте $\delta(NNM)$; порядок остальных частот сохраняется. 3) Кинематическое влияние изменения угла поворота связи OH вокруг связи NO заметно сказывается только на двух частотах - $\delta(OH)$ и $\delta_s(NNO)$. 4) Переход от свободного гидроксиламина к координированному при неизменном силовом поле собственно гидроксиламина неодинаково сказывается на различных частотах. В частности, частота $\nu_s(NH)$ может понизиться на $\sim 6-7 \text{ см}^{-1}$, частота $\nu_{\alpha_3}(NH)$ - на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, частота $\nu(OH)$ практически не изменяется. 5) Наиболее чувствительны к изменению природы атома металла частоты $\nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_7, \nu_{10}$ и ν_{11} ; в колебаниях с этими частотами заметен вклад изменений углов NHM и связи NM. Полученные при общем теоретическом анализе данные позволяют провести интерпретацию колебательных спектров комплексов металлов, содержащих гидроксиламин, координированный через атом азота. В работе даны примеры такой интерпретации.

Детальный анализ спектров комплексов транс- $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$, где A = Hx или Dx, показал, что спектры не согласуются со структурой Pt-OH₃, но могут быть интерпретированы без противоречий, если принять структуру Pt-NH₂OH. Спектры остальных комплексов платины, кобальта и никеля по характеру аналогичны спектру транс- $[\text{Pt}(\text{Hx})_2\text{Cl}_2]$, хотя и различаются отдельными деталями. На основе колебательных частот, найденных в спектрах двух вышеупомянутых комплексов платины, был проведен анализ частот и форм нормальных колебаний моделей Pt-NH₂OH (цик-, транс- и гош-изомеров). Силовые коэффициенты оценивались методом вариаций и оказались равными (в той же системе единиц, что и для свободного гидроксиламина): $K_{NN} = 9,90$, $K_{NO} = 7,38$, $K_{OH} = 10,93$, $K_{PtN} = 4,42$, $K_{NNH} = 0,98$, $K_{NNO} = 0,97$, $K_{HON} = 1,50$, $K_{PtNH} = 0,50$, $K_{NN,NH} = 0,11$, $K_{NN,NO} = 0,25$, $K_{NH,NNH} =$

$$\begin{aligned}
 &= 0,61, K_{NH_2HNO} = 0,83, K'_{NH_2HNO} = -0,075, K_{NH_2P_{tNH}} = 0,30, \\
 &K_{NO_{2}HNN} = 0,12, K_{NO_2HNO} = 0,90, K_{NO_2HON} = 0,65, K_{NO_2P_{tNH}} = \\
 &= 0,10, K_{OH_2HNO} = 0,38, K_{OH_2HON} = 0,54, K_{P_{tNH}HNN} = 0,10, K_{P_{tNH}HNO} = \\
 &= 0,05, K_{P_{tNH}P_{tNH}} = 0,20, K_{HNN_2HNO} = -0,03, K_{HNN_2HNN} = \\
 &= 0,05, K_{HNO_2HNO} = 0,40, K_{HNO_2HON} = 0,08, K_{HNO_2P_{tNH}} = 0,01, \\
 &K'_{HNO_2P_{tNH}} = 0,02, K_{ON_2P_{tNH}} = -0,05, K_{P_{tNH}P_{tNH}} = 0,25.
 \end{aligned}$$

Исследована характеристичность по частоте и форме всех колебаний. В частности, оказалось, что валентные колебания аминогруппы и гидроксильной группы практически характеристичны для этих групп; колебания, характеристичного по форме и частоте только для связи платина-азот, не существует. Силовые константы связей OH и NH при переходе от свободного гидроксиламина к координированному понижаются, а силовая константа связи NO — несколько возрастает.

С использованием результатов общего теоретического анализа было проведено исследование частот и форм нормальных колебаний модели транс- $Ni(NH_2)_2OH$. Оказалось, что, как и у комплексов платины, силовые константы связей OH и NH в комплексе никеля ($K_{OH} = 10,55$, $K_{NH} = 9,81$) понижены, по сравнению со свободным гидроксиламином, а силовая константа связи NO — слегка повышена ($K_{NO} = 6,69$). Силовая константа связи никель-азот найдена равной 3,23.

Спектры комплексов $MCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Ca, Ba, Zn, Cd, Mn$), близкие между собой, резко отличны от спектров комплексов платины, никеля и кобальта. Они не согласуются со структурой $M-NH_2OH$, но могут быть интерпретированы без противоречий при предположении структуры $M-ONH_3$ (присутствие гидроксиламина в форме N-окиси). Был проведён анализ частот и форм нормальных колебаний моделей (цис- и транс-) $ZnONX_3$ ($X = H$ или D), исходя из колебательных частот, найденных в спектрах $Zn \cdot 2ONX_3$, а также модели цис- $MnONH_3$. Для комплексов цинка методом вариаций оценены следующие значения силовых коэффициентов (в той же системе единиц, что и для свободного гидроксиламина): $K_{NH} = 7,67$, $K_{NO} = 7,76$, $K_{ZnO} = 2,86$, $K_{HNN} = 1,06$, $K_{HNO} = 1,31$, $K_{ZnON} = 0,48$, $K_{NH_2NH} = 0,06$, $K_{NH_2NO} = 0,25$, $K_{NH_2ZnO} = -0,06$, $K_{NH_2HNN} = 0,40$, $K'_{NH_2HNO} = -0,04$, $K_{NH_2HNO} = 0,65$, $K_{NO_2ZnO} = 0,25$, $K_{NO_2HNN} = 0,07$, $K_{NO_2HNO} = 0,89$, $K_{NO_2ZnON} = 0,35$, $K_{NO_2HNO} = 0,33$, $K_{ZnOZnON} = 0,38$, $K_{HNN_2HNN} = 0,10$, $K_{HNN_2HNO} = 0,06$, $K_{HNO_2HNO} = -0,09$, $K_{HNO_2ZnON} = 0,14$. Для комплекса марганца

силовые коэффициенты имеют приблизительно те же значения, за исключением силовой константы связи марганец-кислород, равной 2,52. Силовые константы связей CaO , BaO и CdO не вычислялись, однако сравнение найденных частот и масс атомов с учётом результатов анализа нормальных колебаний комплексов цинка и марганца показало, что $K_{\text{BaO}} > K_{\text{CdO}} > K_{\text{MnO}} > K_{\text{CaO}}$.

Был проведён также анализ частот и форм нормальных колебаний (цис-, транс- и гом-изомеров) катиона гидроксиламмония $[\text{X}_3\text{NOX}]^+$ ($\text{X} = \text{H}$ или D) на основе колебательных частот, описанных в литературе для солей гидроксиламмония и их дегидроизводных. Силовые коэффициенты оценивались методом вариаций и оказались равными (в той же системе единиц, что и у свободного гидроксиламина) для цис-изомера: $K_{\text{NH}_3} = 8,83$, $K_{\text{OH}} = 9,29$, $K_{\text{NO}} = 7,96$, $K_{\text{NHH}} = 0,97$, $K'_{\text{NHH}} = 1,02$, $K_{\text{HNO}} = 1,21$, $K_{\text{NOH}} = 1,23$, $K_{\text{NN},\text{NH}} = 0,06$, $K_{\text{NN},\text{NO}} = 0,25$, $K_{\text{NN},\text{NHH}} = 0,40$, $K_{\text{NN},\text{HNO}} = 0,65$, $K'_{\text{NN},\text{HNO}} = -0,04$, $K_{\text{NO},\text{NHH}} = 0,26$, $K_{\text{NO},\text{HNO}} = 0,84$, $K_{\text{ON},\text{NOH}} = 0,51$, $K_{\text{ON},\text{HNO}} = 0,33$, $K_{\text{NNH},\text{NHH}} = 0,10$, $K_{\text{NNH},\text{HNO}} = 0,08$, $K_{\text{HNO},\text{HNO}} = -0,07$, $K_{\text{HNO},\text{NOH}} = 0,9$. Для транс-изомера силовые коэффициенты — те же самые за исключением коэффициентов взаимодействия HNO с NOH , имеющих противоположный знак. Силовые постоянные связей NH и OH при переходе от свободного гидроксиламина к катиону гидроксиламмония уменьшаются, а силовая константа связи NO — увеличивается, т.е. наблюдается полная аналогия с гидроксиламмом, координированным в комплексах металлов. Как и у последних, валентные колебания связей OX и NX практически характеричны для этих связей; в остальных колебаниях существенно изменяется (по форме) целая совокупность координат. Полученные результаты позволили дать довольно детальную интерпретацию колебательных спектров катиона гидроксиламмония.

ГЛАВА VI. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С АМИНАМИ

Молекулы аминов, как и одна из форм гидроксиламина, координированы в комплексах металлов через атом азота аминогруппы. Несмотря на то, что комплексы металлов с аминами широко известны, их колебательные спектры изучены главным образом в области полос валентных колебаний аминогруппы.

... те изучены ИК-спектры ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) 62-х комплексов платины(II) и платины(IV) с метиламином (включая соединения со всеми четырьмя изотопозамещенными разновидностями метиламина: CH_3NH_2 , CD_3NH_2 , CH_3ND_2 и CD_3ND_2), пяти комплексов платины(II) с этиламином и пяти комплексов платины(II) с н.-пропиламином (в том числе с аминами, дейтерированными по аминогруппе). Анализ полученных спектров метиламиновых комплексов показал, что независимо от числа молекул (одна, две, четыре) координированного метиламина, их взаимного расположения (цик-, транс-), природы, числа и взаимного расположения остальных лигандов общий характер спектров сохраняется. Расщепление полос, обусловленное влиянием кристаллического состояния или присутствием нескольких молекул метиламина в комплексе, в целом невелико. В табл. II в качестве примера приведены колебательные частоты комплексов транс- $[\text{Pt}(\text{CX}_3\text{N}_2\text{X}_2)\text{Cl}_2]$, где X = H или D; отнесение по типам симметрии дано для модели транс- PtN_2CX_3 симметрии C_s . Это отнесение можно считать наиболее вероятным.

В области $\nu(\text{NH})$ в спектрах всех комплексов с аминами систематически присутствуют по три полосы вместо двух теоретически ожидаемых, что предположительно объяснено наличием полосы обертона $2\nu_4$, вступающего в резонанс Ферми с частотой ν_1 . Такое отнесение согласуется, в частности, с тем экспериментальным фактом, что для метиламиновых комплексов увеличение ν_4 сопровождается, как правило, ростом частоты, отнесённой к обертону. Спектры цис- $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$, где A - амин, X - однозарядный лиганд, систематически сложнее спектров соответствующих транс-изомеров, что позволяет спектроскопически идентифицировать геометрические изомеры платины(II) с двумя молекулами координированного амина. В этом отношении наиболее характерен контур полос поглощения, относящихся к преимущественно валентным колебаниям связей платина-азот: для транс-изомеров имеется одна почти симметричная полоса поглощения, а для цис-изомеров - несимметричная полоса с отчётливым перегибом с высокочастотной стороны. Такое различие в характере спектров можно объяснить изменением симметрии остова PtN_2Cl_2 при переходе от одного геометрического изомера к другому. В транс-изомере этот остов имеет симметрию D_{2h} , в соответствии с чем осуществляется альтернативный запрет и в ИК-поглощении активна только одна частота антисим-

Таблица II

Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос, найденные в спектрах транс-[$\text{Pt}(\text{CX}_3\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2$], и их отнесение*

	Форма координированного метиламина			
	CH_3NH_2	CD_3NH_2	CH_3ND_2	CD_3ND_2
$\nu_1(\text{A}') = \nu(\text{NX})$	3233	3234	2392	2390
$\nu_2(\text{A}') = \nu(\text{CX})$	2985	2239	2985	2241
$\nu_3(\text{A}') = \nu(\text{CX})$	2937	2123	2937	2124
$\nu_4(\text{A}') = \delta(\text{NX}_2)$	1596	1598	1193	1183
$\nu_5(\text{A}') = \delta(\text{CX}_3)$	1460	1059	~1455	1060
$\nu_6(\text{A}') = \delta(\text{CX}_3)$	1412	1103	1411	1098
$\nu_7(\text{A}') = \delta(\text{NX})$	1277	1253	1008	927
$\nu_8(\text{A}') = \nu(\text{CN})$	1038?	944?	969?	936?
$\nu_9(\text{A}') = \delta^{**}$	1000	882	838	770
$\nu_{10}(\text{A}'') = \nu(\text{PtN})$	513	492	485	468
$\nu_{12}(\text{A}'') = \nu(\text{NX})$	3265	3266	2445	2443
$\nu_{13}(\text{A}'') = \nu(\text{CX})$	3001	2253	3001	2256
$\nu_{14}(\text{A}'') = \delta(\text{CX}_3)$	1450	1051	1448	1037? 1048
$\nu_{15}(\text{A}'') = \delta^{**}$	1089	954	883	802
$\nu_{16}(\text{A}'') = \delta^{**}$	1048	909	857	780
$\nu_{17}(\text{A}'') = \delta(\text{NX}_2)$	748	688	587 608	587 607

* При отнесении по формам указана лишь максимальная изменяющаяся координата; частота $\nu_{11}(\text{A}')$ лежит ниже 400 см^{-1} .

** Сложные деформационные колебания.

метрических валентных колебаний. В цис-изомере остов обладает симметрией C_{2v} , поэтому в ИК-поглощении активны обе частоты преимущественно валентных колебаний связей платина-азот. Хотя вторая частота $\nu(\text{PtN})$ в спектре транс-изомера теоретически может быть активна в ИК-поглощении из-за более низкой симметрии всего комплекса по сравнению с симметрией фрагмента PtN_2Cl_2 , однако практически её интенсивность равна нулю.

На основе 64-х экспериментально найденных частот в спектрах транс-[$\text{Pt}(\text{CX}_3\text{NX}_2)_2\text{Cl}_2$] был проведён анализ частот и форм нормальных колебаний моделей транс- PtNX_2CX_3 (C_S).

Элементы матрицы U определялись методом вариаций, а затем уточнялись методом наименьших квадратов. Оказалось, что нельзя получить удовлетворительного совпадения всех найденных и вычисленных частот одновременно для 4-х комплексов при любых разумных вариациях силовых коэффициентов и углов или даже при изменении отнесения экспериментальных частот. Неудовлетворительное совпадение отдельных частот (ν_9 , ν_{15} , ν_{16} для транс-[Pt(NH₂CD₃)₂Cl₂]⁺ и транс-[Pt(ND₂CH₃)₂Cl₂]⁺) можно объяснить, по-видимому, некоторой неоднозначностью отнесения трёх частот сложных деформационных колебаний или смещением экспериментальных частот вследствие резонанса Ферми. Ниже приведён один из наиболее вероятных наборов силовых коэффициентов в независимых координатах (в 10^6 см^{-2} при $S_0 = 1,09 \text{ \AA}$ и $m_e = 1,088 \text{ а.е.м.}$): $K_{\text{CH}_3} = 8,29$, $K_{\text{HH}} = 9,87$, $K_{\text{CN}} = 7,65$, $K_{\text{PtN}} = 4,41$, $K_{\text{HCN}} = 1,85$, $K'_{\text{HCN}} = 1,55$, $K_{\text{HCN}} = 2,27$, $K_{\text{HNN}} = 1,25$, $K_{\text{HNC}} = 1,31$, $K_{\text{HNPe}} = 1,06$, $K_{\text{CH}_3, \text{CH}} = 0,05$, $K_{\text{CH}_3, \text{HCN}} = 0,35$, $K'_{\text{CH}_3, \text{HCN}} = -0,40$, $K''_{\text{CH}_3, \text{HCN}} = -0,05$, $K_{\text{CH}_3, \text{HNC}} = 0,40$, $K'_{\text{CH}_3, \text{HNC}} = -0,40$, $K_{\text{CN}, \text{HNC}} = -0,67$, $K_{\text{CN}, \text{HNN}} = -0,15$, $K_{\text{CN}, \text{HNC}} = 0,31$, $K_{\text{CN}, \text{HNPe}} = -0,15$, $K_{\text{NH}_3, \text{HNN}} = 0,40$, $K_{\text{NH}_3, \text{HNC}} = 0,47$, $K'_{\text{NH}_3, \text{HNC}} = 0,03$, $K_{\text{NH}_3, \text{HNPe}} = 0,30$, $K_{\text{HNPe}, \text{HNN}} = -0,40$, $K_{\text{HNPe}, \text{HNC}} = -0,40$, $K_{\text{HNPe}, \text{HNNP}} = -0,10$, $K'_{\text{HNC}, \text{HNC}} = 1,097$, $K_{\text{HNC}, \text{HCH}} = 1,25$, $K_{\text{HCH}, \text{HCN}} = 1,14$, $K'_{\text{HCH}, \text{HCN}} = 1,28$, $K''_{\text{HCH}, \text{HCN}} = 0,98$, $K_{\text{HCH}, \text{HNC}} = -0,06$, $K_{\text{HCH}, \text{HCN}} = 1,14$, $K_{\text{HCH}, \text{HNN}} = -0,03$, $K_{\text{HCH}, \text{HNC}} = -0,05$, $K_{\text{HNN}, \text{HNC}} = 0,49$, $K_{\text{HNN}, \text{HNPe}} = 0,37$, $K_{\text{HNC}, \text{HNC}} = 0,72$, $K_{\text{HNC}, \text{HNPe}} = 0,50$, $K_{\text{HNC}, \text{HNPe}} = 0,14$, $K_{\text{HNPe}, \text{HNPe}} = -0,07$. Валентные колебания метильной и аминогрупп практически характеристичны для этих групп; остальные колебания по форме нехарактеристичны для какого-либо одного рода эквивалентных координат. В частности, не существует колебания, характеристичного по форме только для связи CN. В колебании с частотой ν_{10} преимущественно по форме изменяется связь платина-азот, однако суммарный вклад изменений остальных координат также существенен; можно заключить, что существует не колебание платина-азот, а колебание платина-лиганд (в целом). Поэтому соответствующие частоты $\nu(\text{PtN})$ уменьшаются при дейтерировании как по связям азот-водород, так и по связям углерод-водород. Интересно сравнить эти частоты для транс- и цис-[Pt(NH₂CH₃)₂Y]⁺, где Y = C₆N₅O₂, Br⁻, SCN⁻.

Частоты антисимметричных колебаний для транс-изомеров

приблизительно постоянны ($507\text{--}513 \text{ см}^{-1}$); для цис-изомеров обе активные в ИК-поглощении частоты закономерно уменьшаются в указанной выше последовательности Y : ν_{s} 517, 512, 505, 494 и 483 см^{-1} ; ν_{as} 505, 506, 493, 472 и 469 см^{-1} . Следовательно, независимо от того, за счёт каких силовых коэффициентов происходят эти сдвиги частот, последние изменяются с изменением природы транс-лиганда и почти нечувствительны к изменению природы цис-лиганда. Другими словами, уже в самих комплексах проявляется транс-эффект — так же, как и в описанных в литературе гидридных комплексах платины(II). Поскольку причины наблюдаемого при реакциях замещения транс-эффекта складываются, вероятно, как из изменения прочностей связей в исходных комплексах, так и из влияния самого процесса взаимодействия с атакующими лигандами на ход реакции, то ряд изменения связей в исходных комплексах может и не совпадать полностью с известным рядом транс-влияния лигандов, выводимым на основании изучения реакций замещения.

Полученные результаты позволяют в какой-то мере проследить влияние изменения длины углеводородного радикала амина на характер связи платина-азот. Сравнение приближённых значений силовых констант связей платина-азот, вычисленных во всех случаях в предположении полной характеристичности колебаний $\nu(\text{PtN})$ для связей платина-азот, показывает (табл. I2 и I3), что при переходе от метиламиновых комплексов к этиламиновым силовые константы растут, тогда как при дальнейшем переходе к пропиламиновым комплексам изменение силовых констант незначительно. Если привлечь для сравнения силовую константу связи платина-азот в аналогичном комплексе с аммиаком, то она оказывается на $\sim 0,7$ мдин/ \AA меньше, чем в комплексе с метиламином. Таким образом, рост силовой константы связи платина-азот в комплексах платины(II) с аминами происходит в последовательности лигандов $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. Если эти изменения целиком отнести за счёт индукционного эффекта, то можно заключить, что последний в координированных аминах возрастает в обычном ряду R для $R\text{-NH}_2$: $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$, затухая уже на стадии этиламина.

Таблица 12

Частоты преимущественно валентных колебаний и приближённые значения силовых констант связей платина-азот цис-изомеров дихлородиалкиламинов платины(II)

Соединение	Частота, см ⁻¹		Силовая константа, мдин/Å	
	$\nu_{as}(PtN)$	$\nu_s(PtN)$	K_{PtN}	$K_{PtN, PtN}$
цис- $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$	505	517	~ 2,01	~ 0,05
цис- $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$	608	615	~ 2,88	~ 0,033
цис- $[Pt(n-C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$	612	~620	~ 2,92	~ 0,04

Таблица 13

Частоты преимущественно валентных колебаний и приближённые значения силовых констант связей платина-азот транс-изомеров дихлородиалкиламинов платины(II)

	$\nu_{as}(PtN), \text{ см}^{-1}$	$K_{PtN} = K_{PtN, PtN}, \text{ мдин/Å}$
транс- $[Pt(CH_3NH_2)_2Cl_2]$	513	~ 1,90
транс- $[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$	600	~ 2,60
транс- $[Pt(n-C_3H_7NH_2)_2Cl_2]$	602	~ 2,61

ГЛАВА УП. ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НЕКОТОРЫМИ АЦИДОЛИГАНДАМИ

Многие из полиятомных неорганических ионов, обладающих ярко выраженной способностью к комплексообразованию с атомами металлов, такие, как нитрит-, нитрат-, сульфит-, сульфат-, тиосульфат-ионов и т.д., изучены методами ИК-спектроскопии в настоящем времени довольно подробно, однако к началу описанных в работе исследований колебательные спектры и строение комплексных соединений с подобными ацидолигандами были изучены недостаточно, а для некоторых типов комплексов вообще не было никаких опубликованных работ. В работе предпринято изучение ИК-спектров комплексных соединений с рядом ацидолигандов указанного типа; наиболее подробно исследованы соеди-

нения с нитро-, сульфито- и - отчасти - тиосульфатогруппами.

Были изучены ИК-спектры (400–4000 см⁻¹) 59 комплексов платины(II), палладия(II), платины(IV), родия(II), иридия(III), никеля(II) и кобальта(III) с нитрогруппами. Спектры изученных соединений имеют полосы в нескольких узких областях, независимо от строения комплекса (квадрат, октаэдр, комплексный катион или анион, комплекс – неэлектролит), взаимного расположения нитрогрупп и других лигандов, природы остальных лигандов. Это – следующие основные четыре области (см⁻¹):

	$\nu_{as}(NO_2)$	$\nu_s(NO_2)$	$\delta(NO_2)$	$\rho(NO_2)$
Pt(II)	~1374–1434	~1322–1347	~828–846	~573–650
Pt(IV)	~1443–1516	~1300–1370	~815–852	~582–626
Pd(II)	~1270–1345	~1381–1428	~828–837	~547–605
Rh(III)	~1370–1430	~1328–1339	~832–849	~570–630
Ir(III)	~1368–1414	~1250–1333	~830–848	~632

Относительно малое изменение колебательных частот нитрогрупп при самых различных изменениях в составе и строении комплексов свидетельствует о том, что остальные координаты мало изменяются при колебаниях атомов нитрогруппы. На основании обширного материала, включающего спектры десятков соединений, можно заключить, что колебательные частоты нитрогруппы, лежащие в четырёх вышеуказанных интервалах, являются групповыми характеристическими частотами.

У комплексов, содержащих только две нитрогруппы во внутренней сфере (наряду с другими лигандами), эти нитрогруппы могут находиться или в транс- или в цис-положении по отношению друг к другу. Симметрия таких группировок различна, различно должно быть и число частот, активных в ИК-поглощении. Действительно, оказалось, что в спектрах комплексов октаэдрического строения (четырёхвалентная платина) имеются отчётливые и экспериментально легко уловимые закономерности: в спектрах комплексов, содержащих две нитрогруппы в цис-положении, проявляются две частоты, относящиеся к внутренним деформационным колебаниям нитрогрупп, тогда как в спектрах комплексов с двумя транс-расположенными нитрогруппами – одна частота. Эта закономерность особенно строго выполняется для комплексов неэлектролитов.

В работе сделана попытка провести детальную обработку известных данных по K_{NO} , $\nu(NO)$ и ρ_{NO} , где K_{NO} , $\nu(NO)$ и

r_{NO} - соответственно силовая константа, частота преимущественно валентных колебаний и длина связи NO в различных молекулах. Оказалось, что общая зависимость между K_{NO} и r_{NO} для различных молекул в аналитической форме (по участкам) имеет вид (K_{NO} - в эдин/Å, r_{NO} - в Å): при $1,06 \leq r_{NO} \leq 1,22$ и $9 \leq K_{NO} \leq 25$

$$r_{NO} = 1,30_9 - 0,01_0 K_{NO};$$

$$K_{NO} = 130_9 - 100 r_{NO};$$

при $1,20 \leq r_{NO} \leq 1,45$ и $4,3 \leq K_{NO} \leq 11$

$$r_{NO} = (5,26_7/K_{NO}^2) + 1,15_7;$$

$$K_{NO} = 2,29 / (r_{NO} - 1,15_7)^{1/2};$$

при $1,36 \leq r_{NO} \leq 1,48$ и $4 \leq K_{NO} \leq 5$

$$r_{NO} = 1,99_7 - 0,12_9 K_{NO};$$

$$K_{NO} = 15,4_8 - 7,7_5 r_{NO}.$$

Разность между вычисленными по вышеприведённым формулам и найденными значениями r_{NO} , как правило, не превышает $\pm 0,03$ Å (в большинстве случаев - меньше $\pm 0,01$ Å).

Для нитрогруппы была найдена зависимость между частотами валентных колебаний $\nu_s(NO_2)$ и $\nu_{as}(NO_2)$, которая в аналитической форме (если частоты выразить в см⁻¹, а r_{NO} - в Å) имеет вид:

$$\nu_{as}(NO_2) = 19630 - 14950 r_{NO};$$

$$r_{NO} = 1,31_5 - 0,67 \cdot 10^{-4} \nu_{as}(NO_2);$$

$$(\nu_s(NO_2) + \nu_{as}(NO_2))/2 = 11420 - 8290 r_{NO};$$

$$r_{NO} = 1,37_7 - 1,21 \cdot 10^{-4} (\nu_s(NO_2) + \nu_{as}(NO_2))/2.$$

Сравнение вычисленных по этим формулам и найденных экспериментально r_{NO} показывает, что разность между вычисленными и найденными значениями, как правило, не превышает $\pm 0,02$ Å. Таким образом, знание только $\nu_{as}(NO_2)$ позволяет приближённо, но, по-видимому, с удовлетворительной погрешностью определять как r_{NO} , так и K_{NO} . Используя эти соотношения, мы вычислили r_{NO} в нитрогруппах выше 100 комплексных соединений элементов VII группы периодической системы (в случаях с расщеплёнными частотами $\nu_{as}(NO_2)$ брались их усреднённые значения) и нашли $r_{NO} = 1,21 - 1,22$ Å.

В работе изучены ИК-спектры 38 комплексов кобальта(II), родия(III), иридия(III) и платины(II) с сульфитогруппами. На основании анализа изменений колебательных частот при координировании сульфит-иона и образовании монодентатной сульфито-группы был сделан вывод о том, что в изученных комплексах связь моно-

дентатной сульфитогруппы с атомом металла осуществляется через атом серы, а не через атомы кислорода. Эти выводы позднее были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями других авторов. В табл. I4 приведены частотные интервалы основных колебаний монодентатных сульфитогрупп /отнесение дано для симметрии C_{3v} /.

Таблица I4

Частотные интервалы для сульфит-иона и сульфитогруппы, в см^{-1} /симметрия C_{3v} /

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(E)$	$\nu_4(E)$
SO_3^{2-}	951-998 (960-970) ¹	616-655	897-972 (930-950) ¹	445-527
Co(III)	948-1009	618-665	1044-II2I ²	495-530
Rh(II)	949-977	628-665	1042-II06	515-525
Ir(II)^5	922-1012	612-682 ³	1024-II75 ⁴	501-530
Pt(II)	967-993	631-654	1054-III2	508-559

¹ В большинстве случаев; ² В одном случае обнаружен перегиб при $\sim 1179 \text{ см}^{-1}$; ³ В одном случае обнаружен перегиб при $\sim 717 \text{ см}^{-1}$; ⁴ В одном случае обнаружен перегиб при $\sim 1194 \text{ см}^{-1}$;

⁵ Для комплексов ириния даны общие частотные интервалы моно- и бидентатных сульфитогрупп.

В комплексах, содержащих две монодентатные сульфитогруппы, последние могут находиться или в цис- или в транс-положении. Было выяснено, что в спектрах соединений, содержащих только две сульфитогруппы в цис-положении, полосы, относящиеся к полносимметричным колебаниям, расщеплены на две компоненты, а в спектрах соединений, содержащих две сульфитогруппы в транс-положении, расщепление указанных полос на две компоненты не обнаружено. Таким образом, найден простой метод определения взаимного расположения двух сульфитогрупп во внутренней сфере комплексов.

В работе проведён анализ нормальных колебаний тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (C_{3v}) и изучены ИК-спектры /400-4000 см^{-1} / комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]\text{Cl}$ и $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_5\text{S}_2\text{O}_3]$. Силовые константы тиосульфат-иона оценивались методом вариаций. Важнейшие силовые константы имеют следующие значения

(в 10^6 см^{-2} при $m_0 = 1,088$ а.е.м. и $s_0 = 1,09 \text{ \AA}$): $K_{ss} = 4,18$, $K_{so} = 11,57$, $K_{oss} = 2,12$, $K_{oso} = 2,78$, $K_{so,so} = -0,39$, $K_{ss,so} = 0,30$. Колебание с частотой $\nu_3(A_1) = 446 \text{ см}^{-1}$ практически характеристично только для связи сера-серы. Оба "валентные" колебания связей сера-кислород с частотами $\nu_1(A_1)$ и

$\nu_4(E)$ не являются только валентными, но одновременно включают существенные деформации углов. Колебания с частотами $\nu_5(E)$ и

$\nu_6(E)$ – практически деформационные колебания, тогда как симметричное колебание с частотой $\nu_2(A_1)$ нельзя считать деформационным, поскольку в нём существенно изменяются связи сера-серы и сера-кислород. Одним из наиболее интересных результатов расчётов представляется найденное малое значение силовой константы связи сера-серы: $K_{ss} = 4,18$ ($2,68 \text{ мдин/\AA}$); это соответствует малому порядку связи (почти единице): оценённый по Зиберту порядок связи сера-серы, с учётом погрешности определения силовой константы K_{ss} , составляет $\sim 1 - 1,15$. Пониженное значение силовой константы связи сера-серы может быть сопоставлено с хорошо известной лёгкостью разложения тиосульфат-иона с выделением серы (разрыв связи сера-серы).

На основании анализа изменений основных колебательных частот при координировании тиосульфат-иона было показано, что монодентатная тиосульфатогруппа связана в комплексах с атомом кобальта через атом серы.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ УРАНИЛЬНЫХ И ОСМИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Связь между силовыми постоянными и частотами валентных колебаний изолированной симметричной уранильной группы выражается уравнениями $\nu_s^2 = \xi_o(K + H)$, $\nu_{as}^2 = (\xi_o + 2\xi_u)(K - H)$, где ξ_o и ξ_u – обратные массы атомов кислорода и урана соответственно, K – силовая постоянная связей уран-кислород, H – – коэффициент взаимодействия этих связей. В реальных комплексах уранильная группа никогда не бывает изолированной, она связана с четырьмя, пятью либо с шестью монодентатными лигандами или соответствующим числом мультидентатных лигандов. Колебательные частоты реальной уранильной группы зависят более сложным образом от целого ряда параметров.

В работе сделана попытка выяснить характер влияния всех возможных параметров на частоты и формы колебаний уранильной группы в одноядерных уранильных комплексах и получить соответ-

ствующие количественные характеристики. Для этого был проведен теоретический (полуэмпирический) анализ колебаний всех типов одноядерных уранильных комплексов. Полученные выводы теории применены для интерпретации ИК-спектров поглощения галогенидных комплексов уранила.

Комплексы с линейной симметричной группой ОМО (M – атом металла) могут содержать 4, 5 или 6 лигандов в экваториальной плоскости, причём лигандаe могут быть одинаковыми или различными. Ясно, что правила отбора для частот преимущественно валентных колебаний группы ОМО определяются точечной группой симметрии комплекса в целом. В работе показано, что мыслимы 52 возможных случая комплексов с различными вариациями монодентатных лигандов. Эти 52 модели по свойствам симметрии относятся к точечным группам D_{2h} , D_{4h} , D_{6h} , D_{3h} , D_{5h} , C_{2h} , C_{2v} и C_s . Для моделей точечных групп D_{nh} ($n = 2 - 6$) и C_{2h} частота ν_s активна только в спектрах комбинационного рассеяния, частота ν_{as} – только в ИК-поглощении. Таких "симметричных" моделей всего 7. Остальные 45 моделей относятся к точечным группам C_{2v} и C_s . Для этих 45 моделей обе частоты активны и в ИК-поглощении, и в спектрах комбинационного рассеяния. Следовательно, для 45 типов комплексов в принципе должны появляться в ИК-поглощении полосы ν_s даже при строгой линейности и симметричности групп ОМО. Поэтому из факта появления малоинтенсивной полосы

ν_s в ИК-спектрах поглощения не всегда можно делать вывод о нелинейности или несимметричности группы ОМО. Если к тому же иметь в виду, что необходимо учитывать симметрию комплекса в целом, принимая во внимание собственную симметрию лигандов и их ориентацию относительно друг друга, то это дополнительно уменьшает число комплексов, относящихся к 7-ти "симметричным" типам. Таким образом, условие активности ν_s в ИК-поглощении и ν_{as} – в спектрах комбинационного рассеяния является необходимым, но ещё не достаточным условием для вывода о нелинейности или несимметричности группы ОМО. Всё вышеизложенное не ограничивается комплексами с группами ОМО, но распространяется на любые молекулы или ионы билирамидального строения с выделенной симметричной линейной группой УХУ, оба атома У которой служат вершинами билирамиды.

Анализ влияния различных параметров на частоты и формы колебаний уранильной группы проводился следующим образом. Из ко-

дебатильных частот ν_s и ν_{as} , найденных в спектрах $Cs_2UO_2Cl_4$ и $Cs_2UO_2Br_4$, вычислялись силовые константы К и Н. Затем с неизменными значениями К и Н вычислялись частоты и формы колебаний уранильных комплексов при варьировании в широких пределах всех параметров, влияющих на частоты. Вначале анализировались модели UO_2X_4 , пис- $UO_2X_2Y_2$, транс- $UO_2X_2Y_2$, транс- UO_2X_2YZ и UO_2XYZL , относящиеся к точечным группам D_{4h} , C_{2v} , D_{2h} , C_{2v} и C_S , а также модель UO_2X_4 симметрии C_{2v} с нелинейной уранильной группой ($\angle UOO = 170^\circ$). Полученные результаты показывают следующее. Изменение симметрии комплексов и небольшие изменения угла OVO от 180° (по крайней мере на 10°) незначительно сказываются на частотах и формах валентных колебаний уранильной группы. Колебания с частотой ν_s для всех моделей практически характерны по частоте и по форме для уранильной группы (вклад за счёт изменения связей уран-лиганд и углов лиганд-уран-лиганд и кислород-уран-лиганд составляет от ~2,5 до ~10% от вклада за счёт изменения связей уран-кислород). Колебания с частотой ν_{as} для всех моделей практически характерны по частоте для уранильной группы, но не вполне характеристичны по форме, так как в этих колебаниях заметно деформируются углы кислород-уран-лиганд (вклад за счёт изменения этих углов составляет от ~18 до ~35% от вклада за счёт изменения связей уран-кислород). Частота ν_{as} практически не изменяется с изменением массы лиганда; частота изменяется всего на ~5 см^{-1} при изменении массы лигандов от 10 до 200 а.е.и.. Частота ν_{as} не зависит от длины связи уран-лиганд; частота также практически не зависит от длины этой связи. Изменение силового поля, связанного с лигандами, мало сказывается на частотах валентных колебаний уранильной группы. Хотя и трудно точно указать границы изменения частот за счёт влияния всех элементов кинематического и динамического взаимодействия лигандов, однако можно ожидать, что эти изменения вряд ли будут превышать ~10–15 см^{-1} . Следовательно, во-первых, силовые константы уранильной группы можно приблизённо вычислять, считая уранильную группу изолированной. Во-вторых, если неизвестна частота ν_s и поэтому обе силовые константы вычислить нельзя, то для сравнительного рассмотрения состояния связей в уранильной группе можно приблизённо использовать частоты ν_{as} , если различия между ними превы-

шает $\sim 15 \text{ см}^{-1}$; при меньших различиях в частотах выводы будут менее определёнными.

Полученные результаты использованы при рассмотрении ИК-спектров поглощения галогенидных комплексов уранила. Были изучены ИК-спектры поглощения галогенидных комплексов уранила состава $M_2UO_2X_nY_{4-n}$ и $M'_2UO_2X_nY_{4-n}\cdot 2H_2O$, где $M = Cs$ или катионы пиридиния и гуанидиния; $M' = K, Rb, NH_4$; $X = Cl$; $Y = Br$; $n = 0 - 4$. Соединения типа $M_2UO_2X_nY_{4-n}$ имеют квадратное расположение лигандов в экваториальной плоскости, поэтому к ним применимы описанные выше результаты. Полученные данные полностью соответствуют выводам теории. Для всех $M_2UO_2X_nY_{4-n}$, независимо от симметрии, при одном и том же M частоты близки: $\nu_{as} \approx 917-925 \text{ см}^{-1}$ для $M = Cs$, $924-935 \text{ см}^{-1}$ для $M = Rb$ и $920-923 \text{ см}^{-1}$ для $M = CN_3H_6$; $\nu_s \approx 836-838 \text{ см}^{-1}$ для $M = Cs$. Замена хлор-лигандов на бром-лиганды практически не оказывается на состоянии связей уран-кислород, т.е. оба лиганда оказывают почти одинаковое влияние на электронное состояние уранильной группы. Силовые константы K связей UO во всех исследованных соединениях близки и равны $\sim 6,6 - 6,8 \text{ мдик}/\text{\AA}$; следовательно, во всех изученных галогенидных комплексах уранила состояние уранильных групп практически одинаково. Длины связей уран-кислород, определенные из значений K по формуле Беджера,⁶ пределах точности вычислений для всех комплексов одинаковы и равны $\sim 1,74 \text{ \AA}$.

С использованием результата, полученных при анализе моделей уранильных комплексов с четырьмя лигандами в экваториальной плоскости, был проведён теоретический анализ колебаний моделей UO_2X_n ($n = 5$ или 6) уранильных комплексов с пятью и шестью монодентатными лигандами в экваториальной плоскости. Оказалось, что изменение силового поля, связанного с лигандами, в комплексах UO_2X_n ($n = 5$ или 6) может привести к изменению частот ν_s и ν_{as} максимально на $\sim 13 - 14 \text{ см}^{-1}$ для модели с $n = 5$ и на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ для модели с $n = 6$. Изменение коэффициентов кинематического взаимодействия, связанных с лигандами, в широких пределах, охватывающих практически все возможные случаи, приводит к вариациям ν_s и ν_{as} соответственно не более чем на ~ 6 и $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ для модели с $n = 5$ и ~ 7 и $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ для модели с $n = 6$.

Таким образом, максимальное изменение частот ν_s и ν_{as} , обусловленное изменением коэффициентов кинематического и

динамического взаимодействия, связанных с лигандами, не будет превышать $\sim 19 \text{ см}^{-1}$ (ν_s) и $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ (ν_{as}) у модели $m = 5$ и $\sim 22 \text{ см}^{-1}$ (ν_s) и $\sim 17 \text{ см}^{-1}$ (ν_{as}) у модели с $n = 6$. Реальные изменения частот, связанные только лишь с влиянием лигандов, при переходе от одного комплекса к другому, по-видимому, могут быть значительно меньшими. Следовательно, для комплексов UO_2X_n ($n = 5, 6$) так же, как и для комплексов UO_2X_4 , силовые постоянные уранильной группы можно приблизенно вычислять, считая эту группу изолированной. Правда, возможные ошибки могут быть больше, чем в случае комплексов UO_2X_4 . Если частота ν_s неизвестна (типичный случай), то для сравнительного рассмотрения связей в комплексах UO_2X_n ($n = 5, 6$) можно использовать частоты ν_{as} при условии, что различия между ними не менее $\sim 15\text{--}17 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты могут быть распространены на все уранильные комплексы с пятью и шестью лигандами в экваториальной плоскости, независимо от их симметрии, поскольку в тех случаях, когда лиганды неодинаковы, вековые уравнения хотя и становятся громоздкими по форме, но по существу изменяются мало.

В работе изучены ИК-спектры ($140 - 4000 \text{ см}^{-1}$) $K_3UO_2^{16}F_5$ и смеси $K_3UO_2^{16}F_5 + K_3UO^{16}O^{18}F_5 + K_3UO_2^{18}F_5$ и проведена оценка некоторых реальных силовых констант пентафторуранилат-иона. Силовые константы определялись непосредственным решением системы соответствующих уравнений для колебаний типа $A''_2(D_{5h})$. Вследствие неопределенности в отнесении некоторых частот получены два варианта силовых констант: I вариант: $K - H = 5,672 \text{ мдин}/\text{\AA}$, $K_\beta + 4m - X_\beta = 2,10 \text{ мдин}\cdot\text{\AA}$, $A = -0,544 \text{ мдин}$; II вариант: $K - H = 5,627 \text{ мдин}/\text{\AA}$, $K_\beta + 4m - X_\beta = 1,406 \text{ мдин}\cdot\text{\AA}$, $A = -0,626 \text{ мдин}$, где K_β — силовая постоянная деформации угла OUF , m и X_β — коэффициенты взаимодействия угла OUF с углом OUF' и угла OUF с углом $O'UF$ соответственно, A — коэффициент взаимодействия связи UO с углом OUF . В обоих вариантах различия $K - H$ и A невелики; вычисленные формы колебаний также отличаются мало. Относительная погрешность определения $K - H$ в предположении изолированной уранильной группы составляет 8,6% для варианта I и 9,3% для варианта II. Антисимметричные преимущественно валент-

ные колебания уранильной группы в пентафтороуранилате калия приближённо характеристичны по частоте для связей уран-кислород, но менее характеристичны по форме.

Для выяснения влияния природы металла на колебания групп ОМО был проведён теоретический анализ колебаний моделей осмильных комплексов OsO_2X_4 (Х - монодентатный лиганд), имеющих ту же геометрию, что и соответствующие уранильные комплексы. Анализ проводился точно так же, как и для уранильных комплексов. Оказалось, что частоты $\nu_s(\text{OsO}_2)$ и $\nu_{as}(\text{OsO}_2)$ являются характеристическими для осмильной группы. Характеристичность по форме колебания с частотой ν_s более строгая, чем колебания с частотой ν_{as} . Трудно указать точно границы изменения частот, обусловленные изменением коэффициентов кинематического и динамического взаимодействия лигандов, однако можно ожидать, что максимальные изменения не будут превышать $\sim 10-15 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, во-первых, силовые константы осмильной группы можно приблизённо вычислять, рассматривая осмильную группу как изолированную линейную симметричную трёхатомную молекулу. Во-вторых, если неизвестна частота ν_s , то для сравнительного рассмотрения состояния связей в осмильной группе можно приближённо использовать частоты ν_{as} , если различия между ними превышают $\sim 10 - 15 \text{ см}^{-1}$; при меньших различиях выводы будут менее определёнными. Полученные выводы теории были применены для интерпретации экспериментальных данных по осмильным комплексам, как описанных в литературе, так и полученных в работе (для комплексов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$). Силовая постоянная связи OsO_2 связана с частотой антисимметричных преимущественно валентных колебаний осмильной группы приближённым соотношением

$$K_{\text{OsO}} \approx 8,076 \cdot 10^{-6} \nu_{as}^2 + 0,27,$$

где K_{OsO} выражена в мдин/ \AA , а ν_{as} - в см^{-1} . Существенно, что для аналогичных комплексов силовые константы связи осмий-кислород систематически ниже силовых констант связи уран-кислород, что находится в согласии с высказанным в литературе мнением о невозможности участия "неподелённых" электронных пар атомов кислорода в связях осмильной группы, в отличие от уранильной группы.

В заключение главы рассмотрен спектроскопический критерий определения присутствия в соединениях двойных связей металла-

- кислород. Обычно этот критерий, введённый Барраклофом, Льюисом и Найхольмом, состоит в том, что в ИК-спектре комплекса со связью M=O всегда имеются интенсивные узкие полосы поглощения в области $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к преимущественно валентным колебаниям связей металла - кислород. Однако указанный критерий является необходимым, но ещё не достаточным условием для вывода о наличии групп MO, т.к. в области $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ могут лежать полосы деформационных колебаний гидроксильных групп. Поэтому для установления природы узких полос в области $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$ необходимо исследовать спектры дейтерированных соединений. Если обсуждаемые полосы практически не смещаются при дейтерировании, то они относятся к $\delta(M=O)$, если же они смешиваются в низкочастотную область с коэффициентом изотопного сдвига $\sim 1,2 - 1,3$, то ясно, что они относятся к деформационным колебаниям гидроксильных групп. Таким образом, для того, чтобы можно было сделать вывод о существовании "ильных" групп MO в соединении, исходя из спектральных данных, должны соблюдаться два условия:

- 1) Условие необходимости. В спектре должны иметься узкие и интенсивные полосы в области $\sim 800 - 1000 \text{ см}^{-1}$;
- 2) Условие достаточности. Полосы практически не должны смешиваться при дейтерировании соединения или же, наоборот, должны смешиваться в низкочастотную область при замене O^{16} на O^{18} . (Если в спектре нет полос $\delta(OH)$ поглощения воды или гидроксильной группы, то второе условие автоматически отпадает).

В работе показано, что в спектрах некоторых карбонатных соединений циркония и гафния полосы около $\sim 900 - 1000 \text{ см}^{-1}$ относятся к $\delta(OH)$, а не к $\delta(ZrO)$, т.к. интенсивность этих полос резко падает при дейтерировании. Особенно показательны ИК-спектры соединений состава $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 2D_2O$. Довольно узкая и интенсивная полоса около 861 см^{-1} в спектре недейтерированного соединения относится, как и в случае карбонатных соединений, не к $\delta(ZrO)$, а к $\delta(OH)$, т.к. в спектре дейтеропроизводного она смешена до 657 см^{-1} с коэффициентом изотопного сдвига, равным $861/657 \approx 1,31$.

В В О Д Ы

1. Проведён колебательный анализ моделей цианогрупп, координированных в комплексах металлов. Выяснено влияние основных факторов на колебания мостиковых и немостиковых цианогрупп. Изучены ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) 65 комплексов платины(II), платины(IV) и 76 комплексов железа(II) и железа(III) с цианогруппами и водных растворов тетрацианокомплексов платины. Идентифицированы основные колебательные частоты, выяснена их связь со степенью окисления центрального атома металла, геометрией комплекса, природой других лигандов и внешнесферных ионов. Разработан спектроскопический метод идентификации геометрических изомеров комплексов платины с двумя цианогруппами.

На основе гипотез, полностью согласующихся со всей совокупностью известных экспериментальных данных и современными теоретическими представлениями о природе химической связи в цианидных комплексах переходных металлов, дана интерпретация изменений характера силовых полей и связей в комплексах платины и железа с цианогруппами.

2. Исследованы ИК-спектры поглощения 58 соединений металлов с группами XCN^- ($\text{X} = \text{S}$ или Se) и установлены способы координации этих групп. Проведён колебательный анализ моделей групп XCN^- , координированных в комплексах металлов, и выяснена природа изменения колебательных частот и характер изменения силовых полей при различных способах координирования групп XCN^- . Высказана гипотеза, позволяющая удовлетворительно объяснить главнейшие закономерности колебательных спектров и изменения связей в ионах и координированных группах XCN^- .

3. Исследованы ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) 39 комплексов платины(II), платины(IV), никеля(II) с нитрилами (ацето-, пропио-, бутиро-, валеро-, бензо- и акрилнитрилом) и растворов галогенидов никеля(II) в нитрилах. Установлено, что молекулы нитрилов координируются через атомы азота.

Проведён колебательный анализ моделей координированного ацетонитрила и выяснена природа изменения колебательных частот при координировании молекул нитрилов.

4. Исследованы ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) 42 "аномальных" аминонитрильных комплексов платины(II) и доказано

их строение, подтвердившее представления В.В.Лебединского - В.А.Головин - А.А.Гринберга - Х.И.Гильденгернеля.

5. Проведён колебательный анализ свободного гидроксиламина, связанного в комплексах металлов гидроксиламина и иона гидроксиламмония. Установлен характер изменения колебательных частот и силового поля при переходе от свободного гидроксиламина к связанному в комплексах и в ионе гидроксиламмония.

Изучены ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) 22-х комплексов платины(II), кобальта(III), никеля(II), двухвалентных кальция, бария, цинка, кадмия, марганца и их дейтеропроизводных. Показано, что в комплексах платины, кобальта и никеля гидроксиламин связан с атомом металла через атом азота. Для комплексов остальных пяти металлов спектры могут быть интерпретированы без противоречий, если принять, что гидроксиламин присутствует в форме N -окси и связан с атомами металла через атом кислорода.

6. Изучены ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) 62-х комплексов платины(II) и платины(IV) с метиламином, включая комплексы с четырьмя разновидностями изотопзамещённых молекул метиламина (CH_3NH_2 , CD_3NH_2 , CH_3ND_2 и CD_3ND_2), пяти комплексов платины(II) с этиламином и дейтероэтиламином и пяти комплексов платины(II) с н.-пропиламином и дейтерированным (по аминогруппе) н.-пропиламином. Дано отнесение основных колебательных частот и проведён анализ нормальных колебаний координированного метиламина. Разработан спектроскопический метод идентификации геометрических изомеров комплексов платины с двумя молекулами аминов. Выяснено влияние природы амина на характер связи платина-азот. Найдено, что в комплексах платины(II) с метиламином частоты валентных колебаний платина-лиганд закономерно изменяются при вариации природы транс-лиганда и остаются практически неизменными при изменении природы лиганда в цис-положении.

7. Изучены ИК-спектры поглощения 59 комплексов платины(II), платины(IV), палладия(II), никеля(II), кобальта(III), родия(III), иридия(III) с нитрогруппами. Идентифицированы частотные интервалы основных колебаний. Разработан спектроскопический метод идентификации геометрических изомеров комплексов платины(IV) с двумя нитрогруппами.

Найдена эмпирическая зависимость между силовыми константами

и длинами связей азот-кислород, а также между частотами преимущественно валентных колебаний и длинами связей в нитрогруппах.

Изучены ИК-спектры поглощения 38 комплексов кобальта(II), родия(III), иридия(III) и платины(II) с сульфитогруппами. Идентифицированы частотные интервалы основных колебаний. Установлено, что в комплексах изученных металлов монодентатная сульфитогруппа координируется через атом серы. Разработан спектроскопический метод идентификации геометрических изомеров комплексов металлов с двумя монодентатными сульфитогруппами.

Проведён анализ нормальных колебаний тиосульфат-иона, оценено его силовое поле. Изучены ИК-спектры поглощения двух комплексов кобальта(II) с тиосульфатогруппами. Показано, что последние координированы через атом серы.

8. Разработаны элементы теории колебательных спектров уранильных и осмийных комплексов. Изучены ИК-спектры ($1400 - 4000 \text{ см}^{-1}$) $K_3UO_2^{16}F_5$ и смеси $K_3UO_2^{16}F_5 + K_3UO^{16}O^{18}F_5 + K_3UO_2^{18}F_5$, на основе которых дана оценка реального силового поля пентафтороуранилат-иона.

Рассмотрен спектроскопический критерий идентификации связей металл-кислород в соединениях с "ильными" группами.

Основное содержание диссертации изложено
в следующих работах:

1. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 5, II96 (1960).
2. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов, З.М.Новоженюк. Ж.неорган.химии, 6, 2263 (1961).
3. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов, З.М.Новоженюк. Ж.неорган.химии, 6, 2281 (1961).
4. Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 6, 2601 (1961).
5. Ю.Я.Харитонов, Ни Цзя-цзань, А.В.Бабаева. ДАН СССР, 141, 645 (1961).
6. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов. ДАН СССР, 144, 559 (1962).
7. А.В.Бабаева, О.Н.Евстафьева, Ю.Я.Харитонов. Сборник "Физические проблемы спектроскопии". Изд-во АН СССР, М., 1962, стр.415.
8. Ю.Я.Харитонов. Изв.АН СССР, отд.хим.н., 1953 (1962).
9. Ю.Я.Харитонов, Ни Цзя-цзань, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 7, 21 (1962).
10. А.В.Бабаева, О.Н.Евстафьева, Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 7, 34 (1962).

- II. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 7, 217 (1962).
12. Ю.Я.Харитонов, Ни Цзя-цзань, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 7, 997 (1962).
13. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов, И.Б.Барановский. Ж.неорган.химии, 7, 1247 (1962).
14. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов, Е.В.Шендерецкая. Ж.неорган.химии, 7, 1530 (1962).
15. Ю.Я.Харитонов, И.А.Розанов. Изв.АН СССР, отд.хим.н., 402 (1962).
16. Ю.Я.Харитонов, И.А.Розанов, И.В.Тананаев. Изв. АН СССР, отд.хим.н., 596 (1963).
17. Ю.Я.Харитонов, Ни Цзя-цзань, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 8, 34 (1963).
18. А.В.Бабаева, И.Б.Барановский, Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 8, 604 (1963).
19. Ю.Я.Харитонов, И.М.Шульгина, Е.Н.Траггейм, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 8, 767 (1963).
20. В.П.Марков, Ю.Я.Харитонов, З.М.Алиханова. Ж.неорган.химии, 8, 774 (1963).
21. Ю.Я.Харитонов, З.М.Алиханова, Радиохимия, 6, 702 (1964).
22. А.В.Бабаева, Ю.Я.Харитонов. Ж.неорган.химии, 9, 236 (1964).
23. Ю.Я.Харитонов, Х.У.Икрамов, А.В.Бабаева. ДАН СССР, 158, 1412 (1964).
24. Ю.Я.Харитонов, А.К.Молодкин, А.В.Бабаева. Изв.АН СССР, 618 (1964).
25. Ю.Я.Харитонов, Л.О.Атовмян. Изв. АН СССР, сер.хим., 257 (1965).
26. Ю.Я.Харитонов, М.А.Саруханов, И.Б.Барановский, Х.У.Икрамов. Оптика и спектроскопия, 19, 460 (1965).
27. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, М.А.Порай-Кошиц.ДАН СССР, 160, 1351 (1960).
28. Ю.Я.Харитонов, И.В.Прокофьева. ДАН СССР, 162, 829 (1965).
29. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе. Ж.неорган.химии, 10, 35 (1965).
30. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, М.А.Порай-Кошиц. Ж.неорган.химии, 10, 792 (1965).
31. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе. Ж.неорган.химии, 10, 1191 (1965).
32. Ю.Я.Харитонов, В.В.Скопенко. Ж.неорган.химии, 10, 1803 (1965).
33. Ю.Я.Харитонов, Х.У.Икрамов, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 10, 2424 (1965).

34. Д.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Изв.АН СССР, сер. хим., 2057 (1966).
35. Д.Я.Харитонов, Г.Б.Сейфер. Изв. АН СССР, сер.неорган. материалы, 2, 124 (1966).
36. Д.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьева, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, II, 1733 (1966).
37. Д.Я.Харитонов, М.А.Саруханов. Ж.неорган.химии, II, 2532 (1966).
38. Д.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьева, И.Б.Барановский. Ж.неорган. химии, II, 2524 (1966).
39. Д.Я.Харитонов, Н.А.Князева. Ж.неорган.химии, II, 2700 (1966).
40. Д.Я.Харитонов, Н.А.Князева. Ж.неорган.химии, II, 2713 (1966).
41. Yu.Ya.Kharitonow,O.N.Evstafjeva,I.B.Baranovskii,
G.Ya.Mazo,A.V.Babaeva. Proc. 9ICCC, 1966, p.144 - 146.
42. Д.Я.Харитонов, Н.А.Князева, В.В.Цалкин, Г.В.Эллерт. Радиохимия, 9, 322 (1967).
43. Д.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. ДАН СССР, I73, III3 (1967).
44. А.В.Бабаева, Т.И.Береснева, Д.Я.Харитонов, ДАН СССР, I75, 591 (1967).
45. Д.Я.Харитонов, М.А.Саруханов, И.Б.Барановский. Ж.неорган. химии, I2, 163 (1967).
46. Д.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Ж.неорган.химии, I2, 830 (1967).
47. Д.Я.Харитонов, Н.А.Князева. Ж.неорган.химии, I2 , 1592 (1967).
48. Д.Я.Харитонов, Т.И.Береснева, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, I2, 2600 (1967).
49. Д.Я.Харитонов, Л.А.Поспелова, Л.М.Зайцев. Ж.неорган.химии, I2, 2635 (1967).
50. Д.Я.Харитонов, М.А.Саруханов. Ж.неорган.химии, I2, 3257 (1967).
51. Д.Я.Харитонов, М.А.Саруханов. Ж.неорган. химии, I3, 71 (1968).
52. Д.Я.Харитонов, М.А.Саруханов. Ж.неорган.химии, I3, 359 (1968).
53. Д.Я.Харитонов, А.В.Бабаева, Т.И.Береснева, Г.Я.Мазо. Ж.неорган. химии, I3, 796 (1968).

54. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьева, И.Б.Барановский, Г.Я.Мазо. Ж.неорган.химии, 13, 827 (1968).
55. Ю.Я.Харитонов, Л.М.Зайцев. Ж.неорган.химии, 13, 902 (1968).
56. Ю.Я.Харитонов, Н.А.Князева, Л.В.Гоева. Оптика и спектроскопия, 24, 639 (1968).
57. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Ж.неорган. химии, 13, 1354 (1968).
58. Ю.Я.Харитонов, М.А.Саруханов. Ж.неорган.химии, 13, 1500 (1968).
59. Ю.Я.Харитонов, Т.И.Береснева, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Ж.неорган.химии, 13, 2184 (1968).
60. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Ж.неорган.химии, 13, 2205 (1968).
61. Ю.Я.Харитонов, Т.И.Береснева, Г.Я.Мазо, А.В.Бабаева. Ж. неорган.химии, 13, 2458 (1968).
62. Ю.Я.Харитонов, О.Н.Евстафьева. Ж.неорган.химии (в печати).
63. Ю.Я.Харитонов, Н.А.Князева. Ж.прикладной спектроскопии (в печати).
64. Ю.Я.Харитонов, И.К.Дымина, Т.Н.Леонова. Ж.неорган.химии (в печати).
65. Ю.Я.Харитонов, М.А.Саруханов, И.Б.Барановский. Ж.прикладной спектроскопии (в печати).

Отдельные разделы работы доложены на XIII Совещании по спектроскопии (Ленинград, 1960 г.), на Совещании по применению физических методов к исследованию комплексных соединений (Кишинёв, 1962г.), на Девятом Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Ташкент, 1963 г.), на Втором совещании по применению физических методов к исследованию комплексных соединений (Кишинёв, 1965 г.), на Совещании по проблемам современной химии координационных соединений (Ленинград, 1966 г.), на Втором Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений кобальта, никеля и марганца (Тбилиси, 1966 г.), на Всесоюзном совещании по фосфатам (Москва, 1967 г.), на ежегодных научных конференциях ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР, на научной конференции, посвящённой 50-летию ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР (Москва, май 1968 г.), на заседании секции строения неорганических соединений Научного Совета по неорганической химии отделения общей и технической химии АН СССР (Москва, май 1968 г.).