

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

На правах рукописи

А.Ю.ЦИВАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ
МЕТАЛЛОВ С ГРУППАМИ XCN (X=O, S, Se)

(070 - неорганическая химия)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кан-
дидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук
Ю.Я.ХАРИТОНОВ,
кандидат химических наук
Г.В.ЦИЦИАДЗЕ

Москва - 1970

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

Научные руководители:

доктор химических наук Ю.Я.Харитонов,
кандидат химических наук Г.В.Цинцадзе

Официальные оппоненты:

1. Доктор физико-математических наук профессор
М.А.Порай-Кошиц
2. Кандидат химических наук Г.А.Козлов

Ведущее учреждение:

Университет дружбы народов им.Патриса Лумумбы

Автореферат разослан 8 апреля 1970 г.

Защита состоится 6 мая 1970г.

на заседании Секции строения простых и комплексных неорганических соединений Ученого Совета ИОНХ АН СССР

Отзывы и замечания направляйте по адресу:

Москва, В-7Г, 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.Глушкова

(М.А.Глушкова)

Комплексные соединения металлов с роданогруппами являются предметом широкого и разностороннего изучения. Сведения же по селеноцианатам и еще в большей степени по цианатам и фульминатам ограничены. Между тем, соединения с указанными псевдогалогенидными группами представляют большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Интерес к тио- и селеноцианатам особенно возрос со времени широкого применения методов ИК-спектроскопии и разработки спектроскопических критериев определения способов координирования групп XCN ($X=S$ или Se) в комплексных соединениях металлов. Использование этих критериев в большом числе экспериментальных работ позволило распространить сведения о преимущественном способе присоединения XCN-групп на комплексы целого ряда металлов, выявить специфические особенности взаимного влияния лигандов. Особенно перспективны методы ИК-спектроскопии при изучении комплексов металлов с цианатогруппами (NCO) и фульминатогруппами (CNO), так как определение способа координирования NCO- и CNO-групп рентгеноструктурным методом затруднительно.

Для объяснения структурного многообразия координационных соединений с XCN-группами был выдвинут целый ряд гипотез, которые, решили, пожалуй, меньше вопросов, чем создали новых. Анализ литературного материала показывает, что в настоящее время пока нельзя дать последовательную теоретическую интерпретацию структурной химии координационных соединений с XCN-группами без введения различных предположений.

В данной работе сделана попытка провести сравнительное спектрохимическое исследование координационных соединений целого ряда металлов с группами XCN ($X=O, S, Se$) на основании анализа

ИК-спектров поглощения. Выбор конкретных объектов исследования определялся, исходя из особенностей комплексообразующих свойств металлов в соответствии со степенью изученности тиоцианатов, с одной стороны, и цианатов, селеноцианатов и фульминатов, с другой стороны.

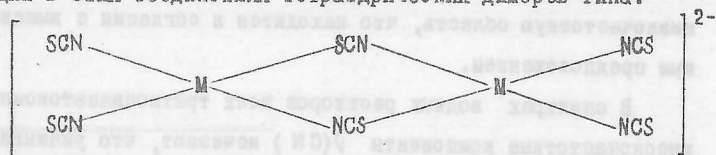
Были изучены ИК-спектры поглощения комплексов цинка, кадмия, ртути, самария, кобальта и никеля с группами SCN, комплексы кадмия и ртути с группами SeCN, комплексы меди, серебра, цинка, кадмия, ртути и кобальта с группами NCO в кристаллическом состоянии и в водных и неводных растворах. На основе имеющихся экспериментальных данных проведен теоретический (полуэмпирический) анализ колебаний координированных групп NCO и CNO.

ИК-спектры поглощения тритиоцианаток комплексов
цинка, кадмия, кобальта и никеля

Исследованы ИК-спектры поглощения тритиоцианаток комплексов $M^{II} (NCS)_3 \cdot nH_2O$, где $M = Na, K, Cs, NH_4, [C(NH_2)_3], I/2Ba$, $M^{II} = Zn, Cd, Co, Ni$, а $n=0-4$, для кристаллического состояния ($400-4000\text{см}^{-1}$) водных и ацетоновых растворов ($2000-2400\text{см}^{-1}$).

В спектрах всех кристаллических комплексов, за исключением цезиевых солей комплексов кадмия и кобальта, а также трироданокобальтата аммония, высокочастотные компоненты $\nu(CN)$ обнаруживаются в области $2150-2170\text{см}^{-1}$, что указывает на наличие роданидных мостиков. Кроме мостиковых компонент $\nu(CN)$ в спектрах обнаруживаются низкочастотные компоненты $\nu(CN)$ в области $2080-2120\text{см}^{-1}$, причем для комплексов цинка, кобальта и никеля эти полосы широкие, а для комплексов кадмия — относительно резкие. Остальные частоты SCN-групп также расщеплены, что позво-

ляет высказать предположение о наличии, кроме роданидных мостиков, также и монодентатных NCS - групп. Полосы $\nu(\text{CS})$ в спектрах комплексов цинка, кобальта и никеля лежат около 770 и 820см^{-1} , а в спектрах комплексов кадмия - около 720 и 750см^{-1} . Поэтому можно заключить, что в первом случае монодентатные SCN - группы координированы через атомы азота, а во втором - через атомы серы, с чем согласуется ширина полосы $\nu(\text{CN})$, положение и относительные интенсивности полос деформационных колебаний $\delta(\text{NCS})$ около 440 и 470см^{-1} и первого обертона $2\delta(\text{NCS})$ - около 890 и 960см^{-1} . На основании полученных данных кажется вероятным предположение о реализации в этих соединениях тетраэдрических димеров типа:



где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ и Ni . Для комплексов кадмия предполагается аналогичная структура с той разницей, что монодентатные NCS - группы связаны с атомами кадмия через атомы серы.

В спектрах цезиевых солей комплексов кадмия и кобальта, а также тритиоцианатокобальтоата аммония высокочастотные компоненты $\nu(\text{CN})$ не обнаружены, что предполагает отсутствие роданидных мостиков. Спектр трироданокадмата цезия наилучшим образом интерпретируется, если рассматривать это соединение в качестве двойной соли $\text{Cs NCS} \cdot \text{Cd}(\text{SCN})_2$, так как можно выделить частоты, характерные для иона SCN^- ($\nu(\text{CN}) \approx 2060$ и $\nu(\text{CS}) \approx 750\text{см}^{-1}$) и для монодентатных, координированных через атомы серы родано групп ($\nu(\text{CN}) \approx 2100$ и $\nu(\text{CS}) \approx 720\text{см}^{-1}$). Синий цвет цезиевой и аммонийной солей комплексов кобальта предположительно указывает на тетраэдрическое окружение атомов кобальта. Так как монодентатные NCS - группы в этих соединениях координированы через атомы азота

($\nu(\text{CS}) \approx 780-830\text{см}^{-1}$), а мостиковые группы отсутствуют, то тетраэдрическая координация кобальта, вероятно, достраивается за счет координирования одной молекулы воды.

В спектрах натриевых солей исследованных тритиоцианатоккомплексов частоты, относящиеся к валентным колебаниям молекул воды, расщеплены и лежат около 8450 и 3590см^{-1} , тогда как в спектрах калиевых солей обнаруживаются преимущественно синглетные полосы около 3590см^{-1} . Цезиевые же соли чаще всего безводны, а в спектре $\text{CsCo}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где предполагается координирование одной молекулы воды, синглетная полоса $\nu(\text{H}_2\text{O})$ заметно смещена в низкочастотную область, что находится в согласии с вышевысказанным предположением.

В спектрах водных растворов всех тритиоцианатоккомплексов высокочастотные компоненты $\nu(\text{CN})$ исчезают, что указывает на разрыв роданидных мостиков при растворении комплексов. Полосы $\nu(\text{CN})$ в спектрах водных растворов комплексов цинка и кадмия обнаруживаются в форме асимметричного дублета с компонентами около 2070 и 2100см^{-1} . Дублет в спектрах водных растворов комплексов кобальта и никеля более выразителен и лежит около 2070 и $2110\text{см}^{-1} / \text{Co} /$ и 2070 и $2120\text{см}^{-1} / \text{Ni} /$, причем в отличие от соединений цинка и кадмия, относительная интенсивность компонент дублета практически не зависит от концентрации растворов. В спектрах разбавленных растворов комплексов цинка и кадмия обнаруживаются преимущественно низкочастотные компоненты с перегибом с высокочастотной стороны. С увеличением концентрации интенсивность низкочастотной компоненты уменьшается, в то время как интенсивность высокочастотной компоненты увеличивается, причем в спектрах концентрированных растворов наблюдаются синглетные полосы около 2100см^{-1} .

Была предпринята попытка охарактеризовать изменения интенсивностей полос указанного дублета в зависимости от концентрации на примере спектров растворов $Cs_2Zn(NCS)_3 \cdot nH_2O$. Полученные оценочные данные показали, что значения произведения коэффициентов экстинкции на полуширину полосы для обеих компонент дублета лежат в пределах, ожидаемых для изороданидов ($Zn-NCS$). Положение низкочастотной компоненты $\nu(CN)$ и зависимость ее интенсивности от концентрации раствора не исключают возможности частичной диссоциации комплекса. Однако в таком случае интенсивность каждой компоненты $\nu(CN)$ должна быть еще выше рассчитанной, поскольку действительная концентрация комплексов будет меньше исходной. Таким образом, в водных растворах комплексных трироданидов цинка, во-первых, разрываются роданидные мостики, имевшиеся в кристаллах, и, во-вторых, монодентатные SCN -группы связаны с атомами цинка через атомы азота. Освободившие места около атома цинка занимают-ся, очевидно, молекулами растворителя.

В спектрах ацетоновых растворов трироданокомплексов кадмия обнаруживается отчетливый дублет около 2070 и 2110 см^{-1} , что предполагает отсутствие роданидных мостиков и наличие как родано-, так и изороданогрупп, поскольку в спектре ацетонового раствора тетрароданокадмата калия (где по данным Траме присутствуют равнофункциональные группы $Cd-SCN$ и $Cd-NCS$) обнаруживается аналогичный дублет.

ИК-спектры поглощения тетратиоцианаток комплексов
цинка, кадмия, ртути, кобальта, никеля и самария

Исследованы ИК-спектры поглощения комплексов $M_2[\text{Э}(\text{NCS})_4]$.
 nH_2O , $\text{мм}^1[\text{Э}(\text{NCS})_4] \cdot nH_2O$, где M и $M' = Na, K, Cs, NH_4,$
 $[C(NH_2)_3], I/2Ba, I/2Mg, I/2Ca, I/2Sr, \text{Э} = Zn, Cd, Co, Ni,$

$n=0-8$, а также $Cs_2 [Hg(SCN)_4]$ и $KSm(NCS)_4 \cdot 4C_2H_5OH$ для кристаллического состояния ($400-4000cm^{-1}$), ацетоновых ($400-4000cm^{-1}$) метанолильных и водных ($2000-2400cm^{-1}$) растворов.

Рассмотрение спектров всех исследованных тетратиоцианатоккомплексов показывает, что в соединениях цинка, кобальта, никеля и самария присутствуют монодентатные, координированные через атомы азота NCS - группы ($\nu(CN) \approx 2080-2120$, $\nu(CS) \approx 780-820cm^{-1}$), а в соединениях кадмия и ртути - координированные через атомы серы роданогруппы ($\nu(CS) \approx 720cm^{-1}$). В отличие от комплексов кобальта, в спектрах комплексов цинка, кадмия и никеля кроме немостиковых частот, в зависимости от природы катиона, обнаруживаются высокочастотные компоненты $\nu(CN)$ в области $2150-2170cm^{-1}$. Интенсивность этих полос уменьшается при переходе от комплексов никеля к комплексам кадмия и далее к соединениям цинка, что указывает на уменьшение прочности роданидных мостиков в той же последовательности. С этим согласуется изменение интенсивности полосы около $440cm^{-1}$, отнесенной к $\delta(NCS)$ мостиковых NCS - групп.

На основании полученных данных можно предположить, что в целеевых солях тетраизороданоникелатов никель имеет тетраэдрическую координацию, а в остальных солях - октаэдрическую. Стереохимическое различие цинка и кадмия особенно наглядно демонстрируется спектральными данными по тетрароданоцинкатам и тетрароданокадматам щелочноземельных элементов. В спектрах всех тетрароданокадматов обнаруживаются высокочастотные компоненты $\nu(CN)$ мостиковых групп, тогда как для аналогичных комплексов цинка - только в спектре соли магния. Таким образом, различие в стремлении металлов к более высоким координационным числам как в три- так и тетратиоцианатоккомплексах проявляется весьма специфично, т.е. группа NCS может служить индикатором тонких стереохимических особенностей

центрального атома.

Спектры водных растворов три- и тетрароданокомплексов идентичны. Значения произведения полуширины полосы на коэффициент экстинкции для обеих компонент дублета $\nu(\text{CN})$ в спектре водного раствора $\text{KCs}[\text{Cd}(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ лежат в пределах, ожидаемых для координированных через атомы серы роданогрупп. Однако в спектре метанольного раствора этого соединения обнаруживается не изменяющаяся с концентрацией симметричная синглетная полоса около 2060см^{-1} , что позволяет надежно определить ее интегральную интенсивность. Последняя найдена равной $20,56 \cdot 10^4 \text{л/моль} \cdot \text{см}^2$, что характерно для изороданогрупп. Иными словами, в зависимости от природы растворителя происходит изомеризация ($\text{Cd} - \text{SCN}$ в водных растворах и $\text{Cd} - \text{NCS}$ - в метанольных).

При растворении в воде как три- так и тетратиоцианатоккомплексов кобальта меняется цвет от синего к розовому, что с учетом расщепления полосы $\nu(\text{CN})$ позволяет предположить наличие конфигурационных равновесий типа



В спектрах ацетоновых растворов тетратиоцианатоккомплексов цинка обнаруживаются синглетные полосы около 470, 820, 975 и 2095см^{-1} отвечающие частотам $\delta(\text{NCS})$, $\nu(\text{CS})$, $2\delta(\text{NCS})$ и $\nu(\text{CN})$ соответственно, что хорошо интерпретируется на основе симметрии T_d ; положение полос указывает на координацию групп NCS через атомы азота.

ИК-спектры поглощения гексатиоцианатоккомплексов

цинка, кадмия и никеля

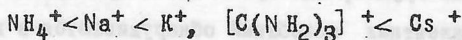
Исследованы ИК-спектры поглощения комплексов $M_4[\text{Э}(\text{NCS})_6]$. $n\text{H}_2\text{O}$, $M_3M^1[\text{Э}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $M_2M^1M^2[\text{Э}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где

M и M' = Na, K, Cs, NH_4 , $[C(NH_2)_3]$, $I/2Ba$; β = Zn, Cd и Ni, а $n = 0-6$.

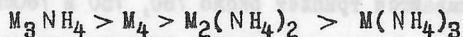
Все гексатиоцианатоккомплексы цинка по характеру их ИК-спектров поглощения можно разделить на три группы. В спектрах комплексов первой группы, где преобладают соединения с катионами натрия и аммония, частоты валентных и деформационных колебаний чаще всего не расщеплены ($\nu(CN) \approx 2080-2100 \text{ см}^{-1}$, $\nu(CS) \approx 820 \text{ см}^{-1}$). В спектрах комплексов второй и третьей группы, где преобладают калиевые и цезиевые соли соответственно, полосы $\nu(CN)$ обнаруживаются в виде хорошо расщепленного дублета в области $2075-2100 \text{ см}^{-1}$. В области частот $\nu(CS)$ кроме полосы около 820 см^{-1} имеется более интенсивная и резкая полоса около 750 см^{-1} .

Положение частот $\nu(CN)$ и $\nu(CS)$, ширина полосы $\nu(CN)$, положение и относительные интенсивности высокочастотных компонент частот $\delta(NCS)$ и первого обертона $2\delta(NCS)$ позволяют сделать заключение о том, что во всех гексатиоцианатоккомплексах цинка присутствует координированные через атомы азота изороданогруппы. Относительная простота спектров комплексов первой группы, вероятно, обуславливается наличием в них одинаковых NCS-групп. Расщепление частоты $\nu(CS)$ примерно на 70 см^{-1} в спектрах комплексов второй группы едва ли можно объяснить влиянием кристаллического состояния. Хотя полоса около 750 см^{-1} характерна для свободного тиоцианатного иона, о наличии в соединениях внешнесферных SCN^- -ионов с уверенностью можно судить только тогда, когда в спектрах обнаруживаются одновременно и полоса около 2050 см^{-1} . Так как в спектрах комплексов второй группы обнаруживается только дублет в области $2075-2100 \text{ см}^{-1}$, что весьма характерно для изороданидов цинка, то наличие внешнесферных SCN^- -ионов в этих соединениях исключается. И хотя в спектрах комплексов третьей группы обнару-

живается полоса $\nu(\text{CN})$ около 2050см^{-1} , однако она обладает незначительной интенсивностью, тогда как роданид-ион обычно характеризуется интенсивной полосой в этой области. Вероятно, все исследованные комплексы можно рассматривать как гексаизотиоцианатоцинкаты. В комплексах второй и третьей групп часть SCN -групп (вероятно - две) связана, по-видимому, с атомами цинка более ионно, чем остальные изороданогруппы, заметно искажая координационный полиэдр цинка. По силе искажающего влияния на симметрию комплексов $[\text{Zn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ катионы предположительно можно расположить в следующий ряд:



При переходе от натриевых солей к калиевым и цезиевым солям $\nu(\text{CN})$ постепенно понижается. Графики зависимостей изменения $\nu(\text{CN})$ с изменением потенциала ионизации внешнесферного катиона для комплексов с катионами 1) $\text{Na}_3(\text{NH}_4)$, K_3NH_4 , Cs_3NH_4 ; 2) Na_4 , K_4 , Cs_4 ; 3) $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_2$, $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2$, $\text{Cs}_2(\text{NH}_4)_2$; 4) $\text{Na}(\text{NH}_4)_3$, $\text{K}(\text{NH}_4)_3$, $\text{Cs}(\text{NH}_4)_3$ оказались линейными. Наклон прямых к оси абсцисс уменьшается в последовательности:



Следовательно, различие в силе влияния катионов уменьшается в том же ряду. Характерно, что усложнение спектров от натриевых солей к цезиевым становится все более незначительным слева направо в том же ряду.

В спектрах ацетоновых растворов всех гексаизороданоцианатов обнаруживаются синглетные полосы $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CS})$, $\delta(\text{NCS})$ и $2\delta(\text{NCS})$ соответственно около 2095 , 825 , 480 и 965см^{-1} , т.е. в ацетоновых растворах все шесть NCS -группы координированы через атомы азота, образуя симметричные октаэдрические комплексы, так как спектры хорошо интерпретируются на основе симметрии O_h . Лю-

бопытно, что при переходе от натриевых к калиевым и далее цезиевым солям $\nu(\text{CN})$ незначительно уменьшается. Возможно, это вызвано перераспределением электронного облака, приводящего к изменениям силовых констант, так как в данном случае механика колебаний мало влияет на частоты.

Все гексароданокадматы по характеру их ИК-спектров поглощения также можно разделить на три группы. В спектрах комплексов первой группы, где преобладают натриевые соли, частоты валентных колебаний не расщеплены ($\nu(\text{CN}) \approx 2100$ и $\nu(\text{CS}) \approx 750 \text{ см}^{-1}$). В спектрах комплексов второй группы, где преобладают преимущественно калиевые соли, частоты валентных колебаний обнаруживаются в виде дублета ($\nu(\text{CN}) \approx 2070$ и 2100 , $\nu(\text{CS}) \approx 730$ и 750 см^{-1}). Резкость полосы $\nu(\text{CN})$, пониженное значение $\nu(\text{CS})$, положение и относительные интенсивности полос $\delta(\text{NCS})$ и $2\delta(\text{NCS})$ указывают на координирование NCS - группы через атомы серы в комплексах первой и второй групп. В спектрах комплексов третьей группы, где преобладают цезиевые соли, в области частот $\nu(\text{CN})$ обнаруживаются широкие полосы около 2050 см^{-1} и резкие полосы около 2100 см^{-1} , а в области частот $\nu(\text{CS})$ обнаруживается триплет около 730 , 750 и 780 см^{-1} , причем высокочастотная компонента интенсивнее низкочастотных. Указанные данные позволяют предположить наличие в комплексах третьей группы как роданогрупп $\text{Cd} - \text{SCN}$, так и изороданогрупп $\text{Cd} - \text{NCS}$, с чем согласуется положение и относительные интенсивности полос $\delta(\text{NCS})$ и $2\delta(\text{NCS})$.

Рассмотрение спектров гексатиоцианатоккомплексов никеля показывает, что во всех случаях NCS - группы координированы через атомы азота ($\nu(\text{CN}) \approx 2100-2120$ и $\nu(\text{CS}) \approx 770-820 \text{ см}^{-1}$). Судя по расщеплению полос, спектры цезиевых солей и в этом случае наиболее сложны, однако закономерности, отмеченные для комплексов цинка, нехарактер-

ны для комплексов никеля.

Спектры водных растворов три-, тетра- и гексатиоцианато-комплексов металлов аналогичны.

В спектре ацетонового раствора $Cs_4 [Cd(SCN)_6] \cdot H_2O$ обнаружены синглетные полосы $\nu(CN)$, $\nu(CS)$ и $2\delta(NCS)$ около 2060, 790 и 920cm^{-1} соответственно. Интегральная интенсивность полосы $\nu(CN)$ также имеет значения, характерное для изороданогрупп. Таким образом, в комплексах кадмия на функцию SCN -групп влияют число SCN -групп, природа катиона и растворителя, что, вероятно, обуславливается преимущественно граничным положением кадмия между металлами классов "а" и "в" (по классификации Арланда, Чатта и Девиса). Несмотря на то, что координационное число кадмия при переходе от тетрароданидов к гексароданидам не возрастает, по крайней мере электронная плотность на металле, по-видимому, повышается, что стабилизирует связь через атом серы за счет π -дативного взаимодействия $Cd \xrightarrow{\pi} SCN$ в комплексах первой и второй групп. Однако при увеличении числа SCN -групп, связанных через атомы серы, увеличиваются стерические затруднения. При координировании через атомы азота стерические затруднения меньше из-за меньших размеров атомов азота и линейности группы $MNCS$. Неудивительно, что большие катионы цезия, характеризующиеся большей силой искажающего влияния, вносят дополнительные стерические затруднения, чем перекрывается возможность стабилизации связи $Cd-SCN$ за счет π -дативной компоненты. Переход от S -связи в водном растворе к N -связи в метанольном растворе $KCs [Cd(SCN)_4] \cdot H_2O$, возможно, объясняется меньшей полярностью растворителя. По-видимому, малополярный растворитель делает кадмий склонным к более полярной связи с атомом азота NCS -группы. Однако переход к N -связи в ацетоновом растворе гексароданокадмата цезия обуславливается, по-видимому, одновременным

влиянием стерических и стереохимических эффектов и природы растворителя.

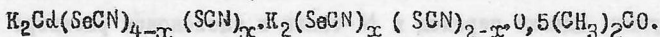
ИК-спектры поглощения некоторых неорганических

селеноцианатов

Исследованы ИК-спектры поглощения комплексов состава $K_2Cd(SeCN)_2X_2$ ($X=Cl, Br$ и SCN), $K_4Cd(SeCN)_4X_{2 \cdot 0,5}(CH_3)_2CO$ ($X=J$ и SCN), $K_2Cd(SeCN)_3I$, $(CH_3)_2CO$, $KCd(SeCN)_3$, $KHg(SeCN)_3$ и $Pb [Hg(SeCN)_3]_2$ для кристаллического состояния ($400-4000cm^{-1}$) водных ($2000-2400cm^{-1}$) и ацетоновых растворов ($700-2400cm^{-1}$). Рассмотрение спектров соединений $K_2Cd(SeCN)_2X_2$, где $X=Cl, Br, SCN$, показывает, что в этих комплексах, как и в триселеноцианатоконкомплексах кадмия и ртути, присутствуют как селеноцианатные мостики, ($\nu(CN) \approx 2130-2150$, $\nu(CSe) \approx 550cm^{-1}$), так и монодентатные, координированные через атомы селена $NCSe$ - группы ($\nu(CN) \approx 2110$, $\nu(CSe) \approx 530cm^{-1}$). Однако интенсивность высокочастотной компоненты $\nu(CN)$ мостиковых групп заметно понижается при переходе от дихлорокомплекса к дибромидокомплексу и еще значительнее - при переходе к дибромидокомплексу, что предположительно объясняется соответствующим уменьшением прочности селеноцианатных мостиков.

Роданогруппа в $K_2Cd(SeCN)_2(SCN)_2$ связана с атомом кадмия, по-видимому, через атом серы ($\nu(CN) \approx 2090$, $\nu(CS) \approx 720cm^{-1}$). Однако при переходе к $K_4Cd(SeCN)_4(SCN)_{2 \cdot 0,5}(CH_3)_2CO$ характер спектра практически не меняется и только дополнительно появляются полосы при 2050 и $750cm^{-1}$, отнесенные к $\nu(CN)$ и $\nu(CS)$ SCN^- -иона.

По-видимому, это соединение представляет собой двойную соль типа



В соединении $K_2Cd(SeCN)_3J \cdot (CH_3)_2CO$ также возможно присутст-

вие как формально мостиковых ($\nu(\text{CN}) \approx 2132$, $\nu(\text{CSe}) \approx 534\text{см}^{-1}$), так и немостиковых ($\nu(\text{CN}) \approx 2090$, $\nu(\text{CSe}) \approx 632\text{см}^{-1}$) NCSe - групп. Однако в данном случае монодентатные NCSe - группы, по-видимому, координированы через атомы азота.

Родано- и селеноцианатогруппы в рассматриваемых соединениях могут находиться в цис- или транс-положении. Так как величина расщепления частот $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{CS})$ в спектрах этих соединений составляет $9-10\text{см}^{-1}$, то можно предположить цис-расположение как двух NCSe -групп, как и двух SCN - групп.

В спектрах ацетоновых растворов исследованных селеноцианатов обнаруживается отчетливый дублет около 2070 и 2115см^{-1} . Интегральная интенсивность обеих компонент $\nu(\text{CN})$ в спектре $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_2\text{Br}_2$ имеет значения, ожидаемые для координированных через атомы селена NCSe -групп. Однако в спектре $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ интегральная интенсивность низкочастотной компоненты $\nu(\text{CN})$, в отличие от высокочастотной компоненты, имеет значение, ожидаемое для изоселеноцианатогрупп. Аналогично в спектре $\text{K}_2\text{Cd}(\text{SeCN})_2(\text{SCN})_2$ интегральная интенсивность низкочастотной компоненты значительно выше по сравнению с высокочастотной компонентой. Однако в этом случае низкочастотную компоненту следует отнести к $\nu(\text{CN})$ изороданогрупп, так как одновременно обнаруживается соответствующая полоса $\nu(\text{CS})$ около 790см^{-1} .

π -акцепторные свойства у SeCN - групп выражены более ярко, чем у SCN - групп. Однако эта разница, по-видимому, не настолько значительна, чтобы π -акцепторная конкуренция обоих лигандов вызвала обращение NCS - групп в кристаллическом состоянии. В ацетоновом же растворе π -акцепторная конкуренция NCSe - и NCS - групп приобретает, вероятно, более острый характер, в связи с чем кадмий предпочитает более полярную связь с атомом азота NCS - групп.

Упрочнение сленцианатных мостиков в дихлорокомплексе объясняется, по-видимому, меньшими стерическими затруднениями. При переходе же к йодиду повышается одновременно ν -дативные возможности кадмия и увеличивается стерическое напряжение, вызванное большими размерами иода. В результате создаются благоприятные условия для обращения части NCSe -групп. В ацетоновом растворе этому способствует и природа растворителя. Следовательно, часть NCSe -групп предпочитает связь с атомом кадмия через атомы азота.

ИК-Спектры поглощения некоторых неорганических
цианатов

Исследованы ИК-спектры поглощения ($250-4000\text{см}^{-1}$) комплексов $\text{K}_2\text{M}(\text{NCO})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Hg}$), $\text{KM}(\text{NCO})_3$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg}$), $\alpha\text{-KAg}(\text{NCO})_2$, $\beta\text{-KAg}(\text{NCO})_2$, $\text{Cd}(\text{NCO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Критерием для определения способа координирования NCO -групп можно считать смещение $\nu(\text{CO})$ при переходе от иона NCO^- к координированным группам. Однако вследствие резонанса Ферми между $\nu(\text{CO})$ и $2\delta(\text{NCO})$ оба энергетических уровня смещаются и смешиваются, так что и $\nu(\text{CO})$ и $2\delta(\text{NCO})$ вносят соизмеримый вклад в обе компоненты дублета. Поэтому кажется более целесообразным судить о способе координирования NCO -групп по смещениям дублета Ферми в целом.

Рассмотрение спектров $\text{K}_2\text{Zn}(\text{NCO})_4$ и $\text{K}_2\text{Co}(\text{NCO})_4$ показывает, что NCO -группы в этих соединениях координированы через атомы азота ($\nu(\text{CO})$ и $2\delta(\text{NCO}) \approx 1240$ и 1330см^{-1} , $\nu(\text{CN}) \approx 2100-2230\text{см}^{-1}$). Следует отметить, что частоты валентных и деформационных колебаний в спектрах этих комплексов аномально расщеплены, что, по-видимому, объясняется взаимодействием катионов калия с атомами кислорода изоцианатогрупп, заметно искажающим координационные полиэдры цинка и кобальта. В $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{OCN})_4]$, вероятно, NCO -группы связаны с ато-

мами ртути через атомы кислорода, так как дублет Ферми и полоса $\delta(\text{NCO})$ смещены в низкочастотную область (1162, 1210 см^{-1} и 590 см^{-1}). С этим согласуется и тот факт, что в области частот $\nu(\text{CN})$ обнаружена синглетная полоса около 2150 см^{-1} ; взаимодействие катионов калия с атомами кислорода исключается, так как атомы кислорода связаны с атомами ртути.

Для трицианатокомплексов можно ожидать, что по аналогии с тиоцианатами и селеноцианатами в них функционируют и мостиковые и монодентатные NCO-группы. Однако соответствующее повышение $\nu(\text{CN})$ не обнаружено. С другой стороны, в спектре соли Ag_2NCO , в которой ранее было установлено наличие мостиков типа $\text{Ag} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NCO}$, $\nu(\text{CN})$ несколько понижается по сравнению с $\nu(\text{CN})$ иона NCO^- , до 2145 см^{-1} . Поэтому по положению этой частоты можно предположительно судить о наличии такого типа мостиков в исследованных соединениях. В спектрах трицианатокомплексов и $\text{Cd}(\text{NCO})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ можно отчетливо выделить частоты, соответствующие изоцианатогруппам (1250, 1340 и 2200 см^{-1}) и изоцианатным мостикам типа $\text{M} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NCO}$ (1210, 1300 и 2130-2150 см^{-1}). Частоты преимущественно валентных колебаний связей металл-азот в спектрах $\text{KCu}(\text{NCO})_3$ (320, 340, 355, 400) и $\text{K}_2\text{Cd}(\text{NCO})_3$ (280, 290 см^{-1}) также расщеплены.

Спектр соединения $\text{KAg}(\text{NCO})_2$, полученного из ацетонового раствора, заметно отличается от спектра соединения того же состава, но полученного из диметилформамидного раствора. Спектр последнего аналогичен спектрам трицианатокомплексов, что позволяет предположить наличие групп $\text{Ag}-\text{NCO}$ и $\text{Ag} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NCO}$. Однако в спектре $\text{KAg}(\text{NCO})_2$, полученного из ацетонового раствора, полосы $\nu(\text{CN})$ смещены в низкочастотную область (2070 и 2175 см^{-1}), а дублет Ферми и $\delta(\text{NCO})$ вовсе не обнаруживаются. Вероятно, это соединение является фульминатом, так как в спектре обнаруживаются все частоты, характерные

для фульминатов ($\nu(\text{NO}) \approx 1145$ и 1182 см^{-1} , $\delta(\text{CNO}) \approx 460-480 \text{ см}^{-1}$, $2\delta(\text{CNO})$ $918-970 \text{ см}^{-1}$).

В спектре ацетонового раствора $\text{K}_2 \text{Zn}(\text{NCO})_4$ найдены синглетные полосы $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$, $2\delta(\text{NCO})$, $\delta(\text{NCO})$ около 2210 см^{-1} , 1220 , 1355 и 627 см^{-1} соответственно, что указывает на координирование NCO -групп через атомы азота; спектр в целом хорошо интерпретируется на основе симметрии T_d .

Спектры водных растворов цианатов более сложны, чем спектры ацетоновых растворов: в спектрах водных растворов обнаруживается асимметричный дублет около 2170 и 2210 см^{-1} .

Таким образом, NCO -группы координируются через атомы азота как с металлами класса "а", так и с металлами класса "б" (по классификации Арланда, Чатта и Дэвиса). Вообще говоря, разделение металлов на классы и не должно быть симбатным распределению предпочтительных способов координации в цианатоконплексах металлов, в отличие от тисо- и селеноцианатов. По расчетным литературным данным отрицательный заряд на атоме азота в цианат-ионе больше, чем в ионах SCN^- и NCS_2^- , что позволяет, вероятно, NCO -группе выступать в качестве σ - и π -донора одновременно. Такую функцию имеют атомы азота NCO -групп в мостиках типа $\begin{matrix} \text{M} \\ \diagdown \\ \text{NCO} \\ \diagup \\ \text{M} \end{matrix}$, где образование нелинейных групп $\text{M}-\text{NCO}$ (несвойственное для NCS - и NCS_2 -групп), по-видимому, обусловлено участием π -орбиталей лиганда в связях с атомами металла.

Приближенный теоретический (полуэмпирический)

анализ колебаний координированных NCO - и CNO - групп

Экспериментально наблюдаемые изменения частот при переходе от ионов NCO^- и CNO^- к координированным группам могут быть вызваны разными причинами. Неясно, вызваны ли эти изменения частот

вариациями силовых констант или же они обусловлены преимущественно влиянием других параметров. Для выяснения указанных вопросов нами был проведен приближенный анализ колебаний различных моделей, соответствующих структурам: OCN -м (I), NCO -м (II), ONC - м (III), CNO -м (IV). Исследовались модели только с одной группой NCO и CNO , так как закономерности в характере изменений частот не зависят от числа групп в комплексе. Рассчитывались частоты и формы колебаний. Вначале влияние перераспределения электронного облака при координировании заведомо исключалось: внутренние силовые константы групп NCO и CNO принимались неизменными и равными константам ионов. Об изменении силового поля самих NCO и CNO - групп вывод делался из сравнения рассчитанных и экспериментально наблюдаемых частот. Силовые константы K_{MN} , K_{MO} и K_{MC} варьировались от 0,5 до 5,0 в 10^6см^{-2} . Масса атома M варьировалась от 50 до 250 атомных единиц масс (а.е.м.). В общей сложности было составлено и решено около 200 вековых уравнений. Полученные результаты показывают следующее.

Структура I. При координировании OCN - групп через атом азота происходит возрастание $\nu(CN)$ и $\nu(CO)$ даже при неизменных силовых константах связей CN и CO . Однако для экспериментально наблюдаемых частот потребовались бы значения $K_{MN} \sim 5 \cdot 10^6 \text{см}^{-2}$, что кажется маловероятным. Поэтому для наблюдаемых экспериментально изменений частот требуется одновременное влияние механики колебаний и небольшие изменения K_{CO} и K_{CN} . Масса атома M практически не влияет на частоты $\nu(CN)$ и $\nu(CO)$.

При колебаниях с частотой $\nu_1(A) = \nu(CN)$ максимально деформируется связь CN , а связи CO и MN изменяются меньше (табл. I). В колебании с частотой $\nu_2(A) = \nu(CO)$ преимущественно изменяются связи CO и CN , причем больше связь CO . При колебании с частотой

Таблица I

Приближенные нормированные формы колебаний
(относительные изменения связей CO , CN и MN) линейной
модели $O-C-N-M$

m , а.е.м.	K_{MN} , 10^6см^{-2}	Частота, см^{-1}	MN	CN	CO
50	0,5	2174,4	-0,141	0,389	-0,314
		1250,3	-0,184	0,129	0,245
		199,1	0,280	0,004	0,003
200	0,5	2174,4	-0,140	0,389	-0,314
		1250,2	-0,181	0,129	0,245
		124,3	0,175	0,002	0,002
50	2,0	2181,6	-0,147	0,391	-0,311
		1271,8	-0,197	0,124	0,249
		390,2	0,268	0,015	0,012
200	2,0	2181,4	-0,144	0,391	-0,311
		1270,1	-0,185	0,124	0,249
		243,9	0,168	0,009	0,007
50	4,0	2192,0	-0,156	0,393	-0,306
		1304,4	-0,213	0,114	0,253
		535,4	0,251	0,031	0,025
200	4,0	2191,2	-0,149	0,393	-0,307
		1297,3	-0,189	0,117	0,254
		336,2	0,159	0,018	0,013

$\nu_3(A) = \nu(MN)$ больше всего деформируется связь MN , меньше всего -
связь CO . Формы колебаний почти не зависят от массы атома M , но
несколько изменяются с изменением K_{MN} .

Структура II. Координирование NCO -групп через атом кислорода
при неизменных силовых константах K_{CN} и K_{CO} не сказывается на час-
тоте $\nu(CN)$. Частота $\nu(CO)$ возрастает по сравнению с ионом NCO^-

в большей степени, чем для структуры I. Поэтому экспериментально наблюдаемое понижение $\nu(\text{CO})$ и повышение $\nu(\text{CN})$ обусловлены, по-видимому, существенным изменением силовых констант связей CO и CN по сравнению с ионом. Иными словами, при переходе от цианат-иона к координированной цианатогруппе происходит существенное перераспределение электронного облака, причем порядок связи CO понижается, а порядок связи CN - несколько возрастает.

Структура II. Сравнивая вычисленные и экспериментально наблюдаемые значения частот для структуры II, можно заключить, что, по аналогии со структурой I, повышение частот при переходе от фульминат-иона к координированной CNO - группе обуславливается одновременным влиянием двух причин: изменением механики колебаний и изменением силовых констант.

Структура IV. Подобное же рассмотрение экспериментальных и расчетных данных для структуры IV показывает, что при координировании CNO - группы через атом кислорода происходит изменение ее силового поля в значительно большей степени, чем в структуре III.

Сравнивая полученные результаты с результатами анализа колебаний координированных NCS - и NCS_e - групп, проведенного ранее, можно заметить, что силовое поле ионов SCN⁻ и NCS_e⁻ при координировании через атом азота изменяется меньше по сравнению с изменением силового поля NCO - и CNO - групп при координировании через атом азота и углерода.

Основные выводы

I) Изучены ИК-спектры поглощения 23 тритиоцианатоккомплексов цинка, кадмия, кобальта и никеля для кристаллического состояния и растворов в воде и органических растворителях. Дано отношение найденных частот. Установлен способ координирования SCN- групп.

Выявлены стереохимические особенности центральных атомов и функциональные изменения SCN - групп в зависимости от природы катиона, числа SCN - групп и природы растворителя.

2. Исследованы ИК-спектры поглощения 63 тетрататиоцианатоккомплексов цинка, кадмия, ртути, кобальта, никеля и самария. Проведено отнесение найденных частот. Установлен способ координирования SCN - групп. Обсуждено влияние природы катиона, числа SCN - групп и природы растворителя на стереохимию комплексов и функцию SCN - групп. Показано, что роданогруппа может служить индикатором тонких стереохимических особенностей центрального атома. Подтверждены факты изомеризации групп SCN под влиянием природы растворителя (Cd-SCN в водном растворе и Cd - NCS - в метанольном растворе).

3. Изучены ИК-спектры поглощения 104 гексатиоцианатоккомплексов цинка, кадмия и никеля. Дано отнесение найденных частот. Установлен способ координирования SCN - групп. Обсуждено влияние катионов на симметрию комплексов. Высказаны гипотезы, удовлетворительно объясняющие обращение SCN - групп под влиянием внешнесферного катиона и растворителя.

4. Исследованы ИК-спектры поглощения 9 селеноцианатоккомплексов кадмия и ртути. Дано отнесение найденных частот и установлен способ координирования NCS₂ - групп в этих комплексах. Выявлены специфические особенности взаимного влияния галогенидов и псевдогалогенидов в этих комплексах в кристаллическом состоянии и в растворах. Дано объяснение этого влияния.

5. Изучены ИК-спектры поглощения 9 неорганических цианатов цинка, кадмия, ртути, меди, серебра и кобальта. Дано отнесение найденных частот. Обсужден критерий определения способа координирования NCS-групп. Показано, что природа растворителя играет важную роль в преобразовании цианатов в фульминаты.

6. Проведен теоретический полуэмпирический анализ колебаний координированных NCO и CNO - групп. Вычислены частоты и формы колебаний. Выяснена зависимость частот и форм колебаний от механики колебаний системы. Дано теоретическое объяснение изменений частот валентных колебаний при координировании NCO- и CNO - групп.

Основное содержание диссертации изложено

в следующих работах:

1. Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе, Ц.Л.Махатадзе. Сообщ.АН Груз.ССР, 56, № 2, 301 (1969).
2. Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе, А.Н.Борщ. Сообщ.АН Груз.ССР, 56, № 3, 565 (1969).
3. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе. Ж.неорган.химии, 15, № 2, 390 (1970).
4. Yu.Ya.Kharitonov, G.V.Tsintsadze, A.Yu.Tsivadze. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, N 2, 197 (1970).
5. Yu.Ya.Kharitonov, G.V.Tsintsadze, A.Yu.Tsivadze. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, N 2, 201 (1970).
6. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе. Ж.неорган.химии, 15, № 3, 710 (1970).
7. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе. Ж.неорган.химии, 15, № 4, 949 (1970).
8. Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе. Ж.неорган.химии, 15, № 5, 1196 (1970).
9. Ю.Я.Харитонов, Н.А.Князева, Г.В.Цинцадзе, А.Ю.Цивадзе. Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений. Изд-во "Наукова думка", Киев, 1969, стр.140.
10. А.Ю.Цивадзе, Ю.Я.Харитонов, Г.В.Цинцадзе. Изв.АН СССР, сер.хим. (в печати)

II. А.Ю.Цивадае, Ю.Н.Харитонов, Г.В.Цинцадзе. И.физ.химии
(в печати).

Работа доложена на X Всесоюзном совещании по
химии комплексных соединений (Киев, июнь, 1969г.)

ОБЩАЯ ХИМИЯ

И.физ.химии

1. Т.В.Данилова, А.В.Лаврова, И.А.Михайлова. Сов.Хим. Прогр.
20, в 2, 301 (1969).
2. Т.В.Данилова, А.В.Лаврова, А.Н.Борисова. Сов.Хим. Прогр.
20, в 2, 352 (1969).
3. Ю.Н.Харитонов, Т.В.Данилова, И.В.Лаврова. И.физ.химии
12, в 2, 300 (1970).
4. Ю.Н.Харитонов, В.В.Ткаченко, А.Ю.Цивадае. И.физ.химии
Russ. Chem. Letters, в 2, в 2, 197 (1970).
5. Ю.Н.Харитонов, В.В.Ткаченко, А.Ю.Цивадае. И.физ.химии
Russ. Chem. Letters, в 2, в 2, 301 (1970).
6. Ю.Н.Харитонов, Т.В.Данилова, А.В.Лаврова. И.физ.химии
12, в 2, 310 (1970).
7. Ю.Н.Харитонов, Т.В.Данилова, А.В.Лаврова. И.физ.химии
12, в 2, 302 (1970).
8. Ю.Н.Харитонов, Т.В.Данилова, А.В.Лаврова. И.физ.химии
12, в 2, 312 (1970).
9. Ю.Н.Харитонов, И.А.Михайлова, Т.В.Данилова, А.В.Лаврова.

Работа доложена на X Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Киев, июнь, 1969г.)

Д-04499 от 3/11-1970г. Зак. 1234 Тир. 300

Типография Минхиммаша

(в печати)