

№15.
С-16

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

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

На правах рукописи

САЛЫНЬ Ян Вильгельмович

УДК 541.49:542.85

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.04-физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1982

Работа выполнена в Ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научный руководитель —доктор химических наук В.И.НЕФЕДОВ

Официальные оппоненты —доктор химических наук Е.Г.Ильин,
кандидат физико-математических наук
Ю.А.Тетерин

Ведущая организация —Институт физической химии АН СССР

Защита состоится "29" декабря 1982 г. в 10 часов
на заседании Специализированного Совета по присуждению ученой
степени кандидата наук (К 002.87.01) в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П17071,
г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "29" ноября 1982 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук *Ирина Ильина* И.Ф.АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из главных задач координационной химии является изучение электронного и пространственного строения координационных соединений. Решение этой задачи осуществляется с помощью различных физических и физико-химических методов исследования. Одним из таких методов, прочно утвердившемся в ряду спектральных методов исследования структуры вещества в последнее десятилетие, является метод рентгеноэлектронной спектроскопии, основанный на определении энергий связей электронов, выбитых из вещества рентгеновским излучением известной энергии.

Применение этого метода в координационной химии базируется на существовании прямой зависимости между энергией связи и эффективным зарядом атома, что позволяет изучать распределение электронной плотности в молекуле, т.е. определять степень окисления центрального атома, исследовать донорно-акцепторные свойства лигандов, способ их координации, устанавливать внутри- и внешнесферный характер анионов.

В настоящей работе эти возможности рентгеноэлектронной спектроскопии применены для исследования трех групп соединений: нитрозокомплексов некоторых переходных металлов, соединений Rh, Re, Pt и Pd со связью металл-металл и ряда азотсодержащих молекул. Выбор этих групп соединений ^{определялся} тем практическим и теоретическим интересом, который они вызывают в настоящее время. Так, одной из интенсивно обсуждаемых проблем химии нитрозосоединений переходных элементов в течение уже нескольких десятилетий является вопрос о знаке заряда молекулы NO в комплексе. Бинарные соединения со связью металл-металл вызывают особый интерес в связи с природой связи металл-металл, ее влиянием на связь с лигандами.

Цель работы заключалась в:

- 1) проведении систематического исследования координационных соединений Rh, Re и Pd со связью металл-металл для выяснения проявления транс-влияния связи металл-металл в рентгеноэлектронных спектрах, изучения строения ацетамидных комплексов Pt и решении вопроса о кратности связи Rh-Rh в соединениях с конфигурацией d^7-d^7 ,
- 2) установлении знака заряда молекулы NO в комплексах переходных металлов и
- 3) определении способа координации ряда азотсодержащих лигандов.

Научная новизна. С помощью рентгеноэлектронных данных проанализировано транс-влияние связи металл-металл в комплексах Rh и Re и впервые экспериментально показано, что на атомах, находящихся в аксиальном положении к связи металл-металл, накапливается большой отрицательный заряд.

На основе анализа энергий связей в ацетамидных комплексах Pt и аналогии их свойств со свойствами карбоксилатных комплексов Rh установлено, что степень окисления атомов Pt в ацетамидных комплексах равна 3 и существует связь металл-металл.

Сопоставлением рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров $(C_6H_5)_2[Rh_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ показано, что структура $Cl - Rh - Rh - Cl$ с простой связью $Rh - Rh$ лучше соответствует экспериментальным данным, чем структура $Cl \dots Rh \equiv Rh \dots Cl$ с кратной связью $Rh - Rh$.

В результате изучения внутренних уровней центрального атома и энергий связей N1s молекулы NO однозначно установлено, что в комплексах переходных металлов молекула NO несет отрицательный заряд.

Определен способ координации ряда азотсодержащих лигандов, изучен характер их взаимодействия с металлами.

Практическая ценность работы. Выявленные в рентгеноэлектронных спектрах соединений со связью металл-металл закономерности позволяют проводить в ряде случаев идентификацию связи металл-металл, как это показано на примере ацетамидных комплексов Pt.

Полученные при исследовании азотсодержащих соединений сведения по энергиям связей N1s могут быть использованы для определения функциональных групп во вновь синтезированных соединениях, а также для качественного анализа состава поверхности при изучении таких процессов как катализ, адсорбция, флотация и ряда других.

Апробация работы и публикации. Основные результаты и положения, изложенные в диссертационной работе, докладывались на ежегодных конференциях научных сотрудников ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР (1973-1980 гг.), на Всесоюзных совещаниях: "Физические и математические методы в координационной химии" (Кишинев, 1974 г.), "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь" (Новосибирск, 1974 г., Ростов-на-Дону, 1977 г.), "Рентгеноэлектронные и рентгеновские спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений" (Свердловск, 1976 г., Ижевск, 1979 г.), на XI (Алма-Ата, 1975 г.) и XII (Баку, 1981 г.) Менделеевском съезде

по общей и прикладной химии, на XII (Новосибирск, 1975 г.) и XIII (Москва, 1978 г.) Всесоюзном Чугаевском совещаниях по химии комплексных соединений.

По теме диссертации опубликовано 22 печатные работы.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 158 страницах машинписного текста, содержит 43 таблицы, 40 рисунков и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитированной литературы, включающего 164 наименования.

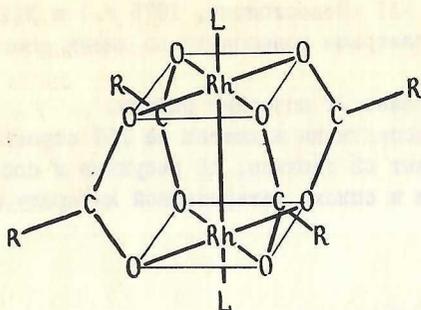
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации-литературном обзоре-сформулированы основные закономерности рентгеноэлектронной спектроскопии, лежащие в основе ее применения к координационной химии, на многочисленных примерах показаны используемые методы определения степеней окисления, донорно-акцепторных характеристик лигандов, внутри- и внешне-сферных лигандов и способа их координации.

Во второй главе дана характеристика рентгеноэлектронного спектрометра УБЕ-15, примененного в данной работе для получения рентгеноэлектронных спектров, описаны условия съемки рентгеноэлектронных спектров, методика количественного анализа состава исследуемых соединений и разложения сложных спектров на составляющие кривые. В связи с особой важностью учета эффектов зарядки образцов при определении энергий связей здесь же рассмотрены результаты работы по учету эффекта зарядки с использованием двух стандартов: C_{1s} линии углеводородов, оседающих на поверхности образцов вследствие адсорбции паров диффузионных масел, и линии $Au_{4f_{7/2}}$ напыленного золота.

Третья глава посвящена рассмотрению результатов рентгеноэлектронного исследования соединений со связью металл-металл. Изученный ряд соединений со связью металл-металл включает: карбоксилаты и тиокарбоксилаты Rh состава $Rh_2(RCOO)_4L_2$ ($R = H, CH_3, C_6H_5, CF_3, CCl_3$) и $Rh_2(RCOS)_4L_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) (рис. 1), карбоксилаты Re состава $Re_2(CH_3COO)_4NaL_2$ и $Re_2(CH_3COO)_2NaL_4L_2$ ($NaL = Cl$ или Br, L -нейтральная молекула или соль типа $CsCl$) (рис.2) и комплексы Pt и Pd состава $[M_2(PR_3)_2(\mu-EPR'_2)_2]$ ($M = Pt, Pd; E = S, Se; R, R' = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$).

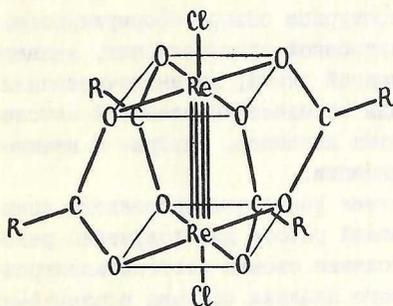
Анализ энергий связей $Rh_{3d_{5/2}}$ в карбоксилатных и тиокарбоксилатных комплексах Rh указывает на то, что углеводородный радикал R



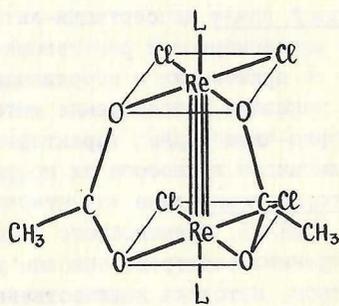
для $L = MCl$ ($M = K, Cs, GuH$)

$Cl2p = 198,2 \text{ эВ}$.

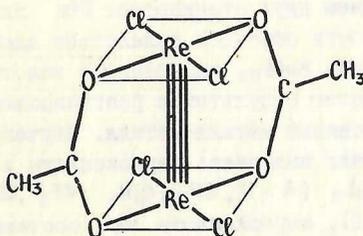
Рис.1. Структура комплексов Rh типа $Rh_2(RCOO)_4 L_2$.



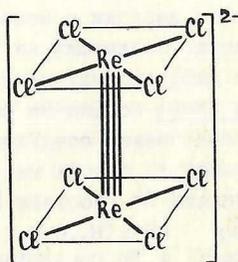
$Re_2(RCOO)_4 Cl_2$; $Cl2p = 198,3 \text{ эВ}$,
 $r(Re-Cl) = 2,52 \text{ \AA}$



$цис-Re_2(CH_3COO)_2 Cl_4$; $Cl2p = 199,0 \text{ эВ}$,
 $r(Re-Cl) = 2,31 \text{ \AA}$.



транс- $Re_2(CH_3COO)_2 Cl_4$; $Cl2p = 199,3 \text{ эВ}$,
 $r(Re-Cl) = 2,31 \text{ \AA}$.



$[Re_2Cl_8]^{2-}$; $Cl2p = 199,0 \text{ эВ}$,
 $r(Re-Cl) = 2,33 \text{ \AA}$.

Рис.2. Структуры комплексов Re со связью Re-Re.

не оказывает существенного влияния на величину $Rh3d_{5/2}$, тогда как галогидзамещенные радикалы весьма сильно оттягивают электронную плотность от атома Rh , и в случае трифторацетата энергия связи $Rh3d_{5/2}$ приближается к 310 эв, т.е. к значениям, характерным для соединений $Rh(III)$.

Энергии связей $Rh3d_{5/2}$ карбоксилатных комплексов Rh с углеводородным радикалом лежат в основном в диапазоне $309,1-309,4$ эв, т.е. попадают в область, промежуточную между значениями $Rh3d_{5/2}$, характерными для соединений $Rh(I)$ и $Rh(III)$, поэтому степень окисления атомов Rh в карбоксилатных комплексах равна 2 . В тиокарбоксилатных комплексах Rh значения $Rh3d_{5/2}$ в среднем на $0,6$ эв меньше, чем в соответствующих карбоксилатных комплексах. Это уменьшение величины $Rh3d_{5/2}$ является следствием меньшей акцепторной способности атомов S по сравнению с атомами O и хорошо согласуется количественно с разницей в парциальных параметрах сдвига уровня $Rh3d_{5/2}$ для атомов O и S , составляющей $0,3$ эв. Поэтому в тиокарбоксилатных комплексах Rh степень окисления атомов Rh также равна 2 .

Рассмотрение энергий связей нейтральных лигандов L , находящихся в аксиальном положении к связи $Rh-Rh$ (табл. I, рис. I), показывает, что, хотя в рассматриваемых комплексах $Rh(II)$ связь $Rh-L$ имеет место, она заметно слабее, чем в соединениях $Rh(III)$.

Таблица I.

Энергии связей (эв) нейтральных лигандов в соединениях Rh .

Соединение	Py	ΔMCO	Thio
	N1s	S2p	S2p
не координированный	399	165,7	162,3
координированный в комплексах $Rh(II)$	400,2	167,1	163,1
$Rh_2(HCOO)_4L_2$	399,7	166,5	162,4
$Rh_2(CH_3COO)_4L_2$	399,8	166,5	162,4
$Rh_2(CH_3COS)_4L_2$	399,7	166,2	-
$Rh_2(C_6H_5COO)_4L_2$	399,7	166,5	162,6
$Rh_2(C_6H_5COS)_4L_2$	399,8	166,4	-
$Rh_2(CF_3COO)_4L_2$	399,7	166,7	-

Действительно, энергии связей N1s и S2p молекул Py, ΔMCO и Thio в комплексах $Rh(II)$ выше, чем в свободном лиганде, но ни-

же, чем в комплексах Rh (III), что свидетельствует об уменьшении переноса электронной плотности от лиганда к металлу, т.е. ослаблении взаимодействия металл-лиганд.

Еще резче выражено ослабление взаимодействия атомов Rh (II) с анионами, расположенными вдоль связи Rh-Rh. Средние значения $\text{Cl}2p$, $\text{Br}3d$ и $\text{N}1s$ координированных в комплексах Rh (III) атомов Cl, Br и нитрогруппы равны приблизительно 198,8, 69,4 и 404,3 эв соответственно, что значительно больше соответствующих значений в изученных соединениях Rh (II) (табл.2). Фактически, энергии связей

Таблица 2.

Энергии связей (эв) анионов в соединениях Rh.

Соединение	$\text{Cl}2p$ $\text{Br}3d$	Соединение	$\text{Br}3d$ $\text{N}1s$
$(\text{GuH})_2[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$	198,2	$\text{Cs}_2[\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4\text{Br}_2]$	68,9
$\text{Cs}_2[\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4\text{Cl}_2]$	198,1	Cs Br	68,5
$\text{Cs}_2[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$	198,1	GuHBr	68,9
Cs Cl	198,1	Br коорд. в компл. Rh(III)	69,4
GuHCl	198,5	$\text{K}_2[\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4(\text{NO}_2)_2]$	403,5
Cl коорд. в компл. Rh(III)	198,8	$\text{K}_2[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NO}_2)_2]$	403,7
$(\text{GuH})_2[\text{Rh}_2(\text{HCOO})_4\text{Br}_2]$	68,9	KNO_2	403,9
$(\text{GuH})_2[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Br}_2]$	69,0	NO_2 коорд. в компл. Rh(III)	404,3

$\text{Cl}2p$, $\text{Br}3d$ и $\text{N}1s$ в рассматриваемых комплексах Rh (II) оказываются такими же, как и в типично ионных соединениях, что означает, что взаимодействие Rh-анион в комплексах Rh (II) носит существенно ионный характер.

Таким образом, сравнение энергий связей лигандов L в комплексах Rh (II) и Rh (III) обнаруживает заметное транс-влияние связи Rh-Rh в карбоксилатных комплексах Rh (II), проявляющееся в уменьшении энергий связей нейтральных молекул и анионов и ослаблении взаимодействия металл-лиганд по сравнению с соединениями Rh, в которых связь металл-металл отсутствует.

Подобное ослабление взаимодействия металл-аксиальный лиганд наблюдается и в карбоксилатных комплексах Re (табл.3). Среди этих соединений Re наряду с соединениями, имеющими полностью аналогичную анионам $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Hal}_2]^{2-}$ структуру, имеются также соединения, отличающиеся от них наличием экваториальных галогенид-ионов (рис.2).

Энергии связей экваториальных галогенид-ионов заметно больше, чем аксиальных ионов и совпадают со значениями $C\ell 2p$ и $Br 3d$ в комплексах $Re (IV)$, не содержащих связи металл-металл (табл.3).

Таблица 3.

Энергии связей (эв) и межатомные расстояния (Å) в комплексах Re .

Соединение	$Re 4f_{7/2}$	$C\ell 2p$	$N 1s$	$r(Re-C\ell)$ $r(Re-Br)$
		$Br 3d$	$S 2p$ $P 2p$	
$Re_2 (HCOO)_4 C\ell_2$	44,4	198,5 (ax)		
$Re_2 (CH_3COO)_4 C\ell_2$	44,0	198,2 (ax)		2,52
$tr-Re_2 (CH_3COO)_2 C\ell_4$	44,1	199,3 (eq.)		2,28; 2,35
$cis-Re_2 (CH_3COO)_2 C\ell_4 (H_2O)_2$	43,7	199,0 (eq.)		2,28-2,32
$cis-Re_2 (CH_3COO)_2 C\ell_4 (Py)_2$	43,5	198,9 (eq.)	399,4	
$cis-Re_2 (CH_3COO)_2 C\ell_4 (DMSO)_2$	43,7	199,0 (eq.)	I66,7	2,31
$eis-Re_2 (CH_3COO)_2 C\ell_4 (OPPh_3)_2$	43,6	198,9 (eq.)	I32,9	2,35
$(NH_4)_2 [Re_2 C\ell_8] \cdot 2H_2O$	43,5	199,0 (eq.)	402,0	2,31-2,35
$(NH_4)_2 [Re_2 C\ell_6 (HCOO)_2]$	43,8	198,9 (eq.)	101,9	2,31
$Re_2 (CH_3COO)_4 Br_2$	44,0	68,8 (ax)		
$tr-Re_2 (CH_3COO)_2 Br_4$	43,7	69,5 (eq.)		2,48; 2,45
$cis-Re_2 (CH_3COO)_2 Br_4 (H_2O)_2$	43,7	69,5 (eq.)		
$cis-Re_2 (CH_3COO)_2 Br_4 (DMSO)_2$	43,5	69,4 (eq.)	I66,5	
$OPPh_3$			I32,7	
$K_2 [ReC\ell_6]$	44,2	199,2		
$K_2 [ReBr_6]$	43,7	69,6		

Таким образом, рентгеноэлектронные спектры карбоксилатов Re также обнаруживают транс-влияние связи $M-M$ и одновременно показывают, что cis -влияние этой связи отсутствует. Транс-влияние связи $M-M$ в карбоксилатах Re , а также в карбоксилатах Rh , проявляется также в легкости обмена аксиальных лигандов, увеличении межатомных расстояний $M-L$ (табл.3) и объясняет, почему природа лиганда L практически не влияет на энергии связей $Re 4f_{7/2}$ и $Rh 3d_{5/2}$ в этих соединениях.

Другим классом рассмотренных в главе 3 соединений являются ацетиламидные комплексы Pt состава $Pt_2(CH_3CONH)_4 X_2$ ($X=NO_3, NO_2, C\ell, Br, I$). Эти соединения первоначально описывались формулой $[Pt(CH_3CONH)_2(CH_3CONH)X]$ с атомами $Pt(II)$, которая не позволяла, однако, объяснить исключи-

тельно высокую устойчивость этих соединений к действию сильных окислителей и подвижность кислотного остатка X.

Рентгеноэлектронное исследование ацетамидных комплексов Pt показывает, что степень окисления атомов Pt в них равна 3, так как энергия связи $Pt4f_{7/2} \approx 75$ эв (табл.4), а спектр $Pt4f$ содержит обычный дублет $Pt4f$, исключающий наличие атомов Pt (II) и Pt (IV) в соотношении I:I (рис.3). С учетом того, что рассматриваемые сое-

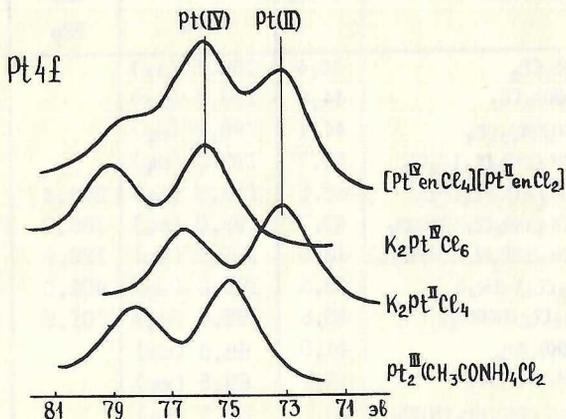


Рис.3. Спектр $Pt4f$ в соединениях с разными степенями окисления Pt .

Таблица 4.

Энергии связей (эв) в соединениях Pt .

Соединение	$Pt4f_{7/2}$	N1s	Hal nI
$Pt_2(CH_3CONH)_4(NO_3)_2$	75,2	399,6 407,0	-
$Pt_2(CH_3CONH)_4(NO_2)_2$	75,2	399,6 403,7	-
$Pt_2(CH_3CONH)_4Cl_2$	75,0	399,5	198,2
$Pt_2(CH_3CONH)_4Br_2$	75,1	399,7	68,9
$Pt_2(CH_3CONH)_4I_2$	74,8	399,6	619,8
$Pt(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	73,8	399,5	-
NO_3 , координирован. в компл. Pt(II) и (IV)		407,6	-
NO_2 , ---"		404,7	-
Cl, ---"		-	199,1
Br, ---"		-	69,6

динения Pt диамагнитны, откуда вытекает существование в ацетамидных комплексах Pt связи Pt - Pt.

Подобно карбоксилатным комплексам Rh и Re, энергии связей анионов X в ацетамидных комплексах Pt заметно понижены по сравнению с их значениями для координированных ионов в соединениях Pt(II) и Pt(IV), не содержащих связи металл-металл (табл.4).

Существование в ацетамидных комплексах Pt связи металл-металл и наличие указанной аналогии в значениях энергий связей анионов, проявляющейся также в легкости замещения анионов X, позволяет предположить в качестве наиболее простого и вероятного варианта для ацетамидных комплексов Pt строение, аналогичное карбоксилатам Rh и Re, в соответствии с которым каждая пара атомов Pt помимо связи Pt - Pt скреплена также четырьмя мостиковыми ацетамидными группами $\text{CH}_3\text{CONH}-$, а анионы X расположены вдоль связи Pt - Pt. Такое строение ацетамидных комплексов дает возможность объяснить как высокую устойчивость ацетамидных комплексов Pt к действию сильных окислителей, так и подвижность кислотного остатка X: первое является в этом случае следствием существования прочной связи Pt - Pt, а второе - следствием транс-влияния связи Pt - Pt, приводящего к ослаблению связи атомов Pt с анионами.

Наконец, в третьей главе на примере комплекса Rh состава $(\text{CuH})_2[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$ рассмотрен также вопрос о кратности связи Rh - Rh в комплексах d^7-d^7 . В случае симметрии D_{4h} аниона $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ в зависимости от взаимного расположения разрыхляющего уровня e_g^* с одной стороны и уровней a_{1g}^* и a_{2u}^* с другой можно представить две электронные схемы аниона $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ (рис.4). Заполнение уровня e_g^* , соответствующего в основном Rh4d электронам и описывающего π -связи Rh - Rh, понижает кратность связи Rh - Rh до единицы, так что формально формулу аниона можно записать в виде $[\text{Cl}-\text{Rh}-\text{Rh}-\text{Cl}]^{2-}$ (I). Заполнение уровней a_{1g}^* и a_{2u}^* может приводить к различным степеням ослабления σ -связей Rh - Rh, Rh - Cl и Rh - O в зависимости от характера волновых функций этих уровней. Электронная структура $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ в этом случае может быть представлена в виде $[\text{Cl} \dots \text{Rh} \equiv \text{Rh} \dots \text{Cl}]^{2-}$ (II).

Схемы (I) и (II) являются лишь двумя крайними случаями, поскольку, вследствие влияния групп CH_3 в CH_3COO и вхождения комплекса в кристалл, его симметрия должна быть понижена, и в действительности между схемами (I) и (II) возможен плавный переход в зависимости от характера волновых функций двух верхних занятых уровней.

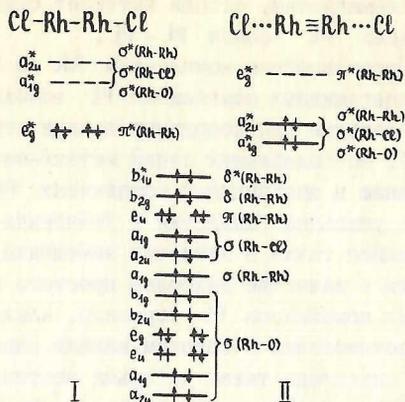


Рис. 4. Схемы электронных уровней $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$.

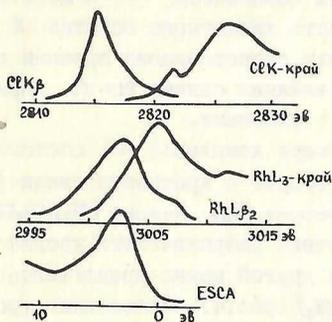


Рис. 5. Спектры $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$.

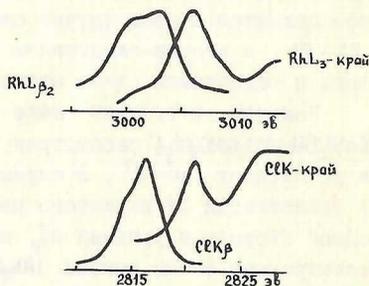


Рис. 6. Спектры $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

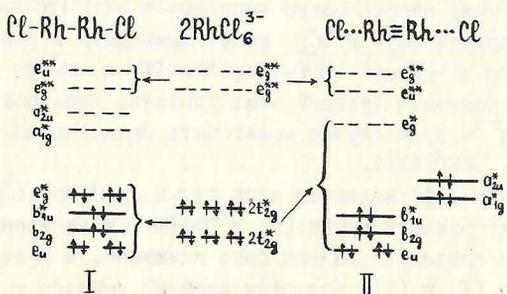


Рис. 7. Корреляция уровней $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$.

Для решения вопроса о близости реальной электронной структуры $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ к одной из граничных структур (I) или (II) были сняты рентгеноэлектронный спектр $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ и рентгеновские RhL_{β_2} -, RhL_3 -край, $\text{ClK}\beta$ - и ClK -край спектры $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (рис.5 и 6).

Из корреляционной диаграммы верхних занятых и нижних свободных уровней для двух групп $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и аниона $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ (рис.7) следует, что в случае правильности схемы (I) между спектрами RhL_{β_2} - и RhL_3 -края анионов $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ должна наблюдаться далеко идущая аналогия. Если справедлива схема (II), то высокоэнергетическая часть линии RhL_{β_2} $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ должна стать заметно менее интенсивной, так как уровень e_g^* , связанный ранее с занятым $2t_{2g}$ уровнем в $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, в схеме (II) стал вакантным. По той же причине следует ожидать существенного роста интенсивности первого максимума поглощения RhL_3 в $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ по сравнению с интенсивностью в районе 3015 эв. Сравнение спектров RhL_{β_2} - и RhL_3 -края обоих анионов (рис. 5 и 6) показывает, что схема (I) лучше передает характер спектров Rh , чем схема (II). Поскольку спектры Cl согласуются с обеими схемами (I) и (II), можно сделать вывод, что реальная электронная структура $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ ближе к граничной структуре (I), чем к структуре (II).

Четвертая глава посвящена рассмотрению результатов рентгеноэлектронного исследования нитрозилов Fe , Rh , Ru , Os и Mo (табл.5) с целью определения знака заряда молекулы NO в комплексах переходных элементов. Решение этой задачи методом рентгеноэлектронной спектроскопии можно проводить двумя независимыми способами: путем анализа энергий связей внутренних уровней центрального атома и энергий связей $\text{N}1s$ молекулы NO .

В зависимости от знака заряда молекулы NO в комплексе (NO^+ , NO^0 или NO^-) степень окисления центрального атома должна быть различной. Определение степени окисления центрального атома дает, следовательно, возможность судить о знаке заряда молекулы NO . Так, например, степень окисления Fe в $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ и $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ в зависимости от заряда молекулы NO (NO^+ , NO^0 , NO^-) должна быть равна 2,3 или 4 в первом соединении и -0,5, 1,25 или 3 во втором. Сравнение энергий связей $\text{Fe}2p_{3/2}$ в этих соединениях со значениями $\text{Fe}2p_{3/2}$ в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ показывает (табл.5), что степень окисления Fe в $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ равна 4, а в $\text{K}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ не меньше 2. Следовательно, в обоих соединениях молекула NO несет

Таблица 5.

Энергии связей (эВ) в нитрозилах (L = PPh₃).

Соединение	Fe2p _{3/2}	N1s	Соединение	Rh3d _{5/2}	N1s
K ₄ [Fe(CN) ₆]	708,8		L ₃ RhBr	308,1	
K ₃ [Fe(CN) ₆]	710,3		L ₃ Rh(NO)	308,4	401,0
Fe[Fe(CN) ₅ (NO)]	711,3	402,6	L ₃ RhCl ₃	309,9	
Na ₂ [Fe(CN) ₅ (NO)]	711,0	403,6	[Rh(NO) ₂ Cl] ₃	310,0	402,1
K[Fe ₄ (NO) ₇ S ₃]	709,1	400,9	L ₂ Rh(NO)Cl ₂	310,0	402,2
Соединение	Ru3p _{3/2}	Соединение		Ru3p _{3/2}	N1s
L ₃ RuHCl	462,4	K ₂ [Ru(NO ₂) ₄ (OH)(NO)]		465,7	403,5
L ₃ RuHI	462,0	Ag ₂ [Ru(NO ₂) ₄ (OH)(NO)]		465,8	403,5
K ₄ [Ru(NO ₂) ₆]	462,8	Rb ₂ [RuCl ₅ (NO)]		465,2	403,5
K ₂ [RuCl ₅ (H ₂ O)]	463,4	K ₂ [RuCl ₅ (NO)]		464,8	403;1
K ₄ [Ru ₂ OCl ₁₀]·H ₂ O	464,6	K ₂ [RuBr ₅ (NO)]		464,2	403,5
K ₂ [RuCl ₆]	464,6	K ₂ [RuI ₅ (NO)]		463,3	402,7
Соединение	Os4f _{7/2}	Соединение		Os4f _{7/2}	N1s
OsCl ₃	53,3	K ₂ [Os(CN) ₅ (NO)]		54,5	404,0
K ₂ [OsCl ₆]	54,1	K ₂ [OsCl ₅ (NO)]		53,6	403,0
K ₂ [OsBr ₆]	53,1	Rb ₂ [OsCl ₅ (NO)]		53,7	402,9
K ₂ [OsI ₆]	52,1	K ₂ [OsBr ₅ (NO)]		53,5	402,1
Соединение	Mo3d _{5/2}	N1s	Соединение	Mo3d _{5/2}	N1s
MoCl ₂ (CO) ₂ L ₂	229,5		MoCl ₃ (NO)(HMP) ₂	231,2	400,7
[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ [MoCl ₄ (NO) ₂]	230,5	401,8	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ [MoCl ₅ (NO)]	231,3	402,0
MoCl ₂ (NO) ₂ (Dipy)	230,6	401,6	MoCl ₃ (NO)(Dipy)	231,4	401,1
MoCl ₂ (NO) ₂ (En)	230,6	401,7	MoCl ₃ (NO)(DMSO) ₂	231,5	401,0
MoCl ₂ (NO) ₂ (HMP) ₂	230,8	401,7	MoCl ₃ (NO)(CH ₃ CN) ₂	231,7	401,5
MoCl ₂ (NO) ₂ (DMSO) ₂	231,0	401,4	MoCl ₃ (NO)(OPPh ₃) ₂	231,9	401,1
MoCl ₂ (NO) ₂ (OPPh ₃) ₂	231,1	401,4	MoCl ₄ L ₂	231,5	
MoCl ₂ (NO) ₂ (DMF) ₂	231,2	400,9	MoCl ₄ (C ₂ H ₅ CN) ₂	231,6	
MoCl ₂ (NO) ₂ (C ₂ H ₅ CN) ₂	231,2	401,6	MoCl ₄ (Py) ₂	231,7	
[MoCl ₂ (NO) ₂] _n	231,4	402,5	MoCl ₄ (CH ₃ CN) ₂	231,8	

отрицательный заряд. Совпадение энергий связей $Ru\bar{3}p_{3/2}$ в $K_2[RuCl_5(NO)]$ (464,8 эв) и $K_2[RuCl_6]$ (464,6 эв) свидетельствует о совпадении степеней окисления атомов Ru в обоих соединениях и об отрицательном заряде молекулы NO . Подобный анализ может быть проведен для всех нитрозосоединений в табл.5. Во всех случаях получается один и тот же результат: координированная молекула NO несет в комплексе отрицательный заряд.

К тому же результату приводит анализ значений $N1s$ молекулы NO . Величина $N1s$ в свободной молекуле NO составляет ~406 эв. Значение $N1s$ катиона NO^+ , как это вытекает из спектра $N1s\ NOClO_4$, равно ~409 эв. Наконец, экстраполяцией к NO^- с помощью известных значений $N1s$ координированных NO_3^- (407,0–407,8 эв) и NO_2^- (404,0–404,8 эв) групп можно получить оценку значения $N1s$ координированной NO^- группы, составляющего 401,0–401,8 эв. Энергии связей $N1s$ молекулы NO в изученных нитрозосоединениях переходных металлов не превосходят 404 эв (табл.5), что указывает на отрицательный заряд координированной молекулы NO .

Наблюдаемые частоты валентных колебаний $\nu(NO)$ в нитрозокомплексах также согласуются с выводом об отрицательном заряде на группе NO : как правило, значения $\nu(NO)$ нитрозокомплексов переходных металлов лежат ниже значения $\nu(NO)$ в свободном NO (1840 cm^{-1}). Однако, наличие частот $\nu(NO) > 1840\ cm^{-1}$ в спектрах нитрозилов не противоречит выводу об отрицательном заряде молекулы NO . Интересным примером этого может служить $K[IrCl_5(NO)]$, в котором $\nu(NO) = 2006\ cm^{-1}$, что является наибольшим из известных значений $\nu(NO)$ в нитрозокомплексах. Энергия связи $N1s$ молекулы NO в этом соединении (404,2 эв) (табл.6), хотя и является наибольшей величиной $N1s$

Таблица 6.

Энергии связей (эв) в $K[IrCl_5(NO)]$ (N – степень окисления Ir).

Соединение	$Ir4f_{7/2}$	$Cl2p$	$N1s(NO)$	$\cdot N$
$\mu\text{-}Ir_{en_2}Cl_5O_3$	62,9	199,1		III
$Ir_{en_3}Cl_3$	63,4	198,4		III
K_3IrCl_6	62,7	198,9		III
K_2IrCl_6	63,9	198,7		IV
$K[IrCl_5(NO)]$	65,2	199,1	404,2	V

координированной молекулы NO в нитрозокомплексах, все же заметно ниже, чем в свободной молекуле NO, что однозначно свидетельствует об отрицательном заряде молекулы NO в $K[IrCl_5(NO)]$. Этот вывод подтверждается анализом энергий связей $Ir4f_{7/2}$. Если NO несет положительный заряд, то степень окисления Ir в $K[IrCl_5(NO)]$ равна 3. При отрицательном заряде молекулы NO должна наблюдаться необычайно высокая степень окисления Ir -5. Сравнение энергий связей $Ir4f_{7/2}$ в $K[IrCl_5(NO)]$ и других соединениях Ir (табл.6) показывает, что степень окисления Ir в $K[IrCl_5(NO)]$ действительно равна 5, т.е. NO заряжена отрицательно. Высокие значения $\nu(NO)$ и $N1s(NO)$ указывают, однако, на то, что отрицательный заряд молекулы NO в $K[IrCl_5(NO)]$ меньше, чем в других нитрозокомплексах.

Обнаружение высокого состояния окисления Ir в $K[IrCl_5(NO)]$ не является случайным. В аналогичном анионе $[IrCl_5X]^-$, где X - σ -ацидолиганд, уровень ν_2 является свободным, вследствие чего этот анион должен проявлять сильные окислительные свойства и быть неустойчивым. В анионе $[IrCl_5(NO)]^-$ вследствие того, что NO является π -ацидолигандом, уровень ν_2 занят, что должно приводить к заметной стабилизации аниона $[IrCl_5(NO)]^-$ и обуславливать устойчивость состояния Ir(V).

Вывод об отрицательном заряде молекулы NO в комплексах переходных элементов подтверждается также изучением валентных уровней $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$. Из сравнения относительных интенсивностей максимумов $FeL\alpha$ -линии для уровней e и ν_2 в $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ (рис.8) следует, что уровень e ($Fe3d_{yz,xz} + \pi^*(NO)$) в значительной степени соответствует орбиталю $\pi^*(NO)$. Так как относительные интенсивности e и ν_2 уровней линии $FeL\alpha$ приблизительно одинаковы, хотя на

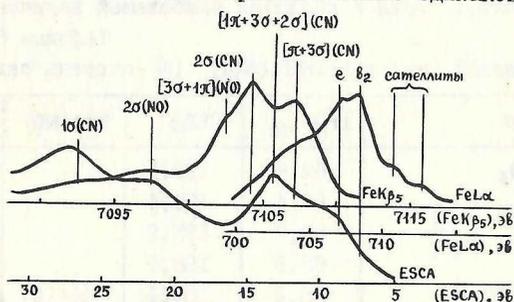


Рис.8. Спектры $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$.

уровне e находятся 4 электрона, а на уровне δ_2 только 2, то заселенность орбитали $\pi^*(NO)$ составляет около 50% заселенности уровня e . Поскольку на уровне π^* в свободной NO находится один электрон, то это соответствует увеличению электронной плотности на NO (с учетом только e -уровня) на один электрон. Вследствие донорного характера 3 δ - и отчасти 2 δ -уровней NO общий отрицательный заряд должен быть меньше единицы.

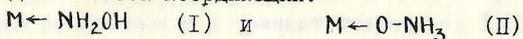
Пятая глава содержит описание результатов исследования способа координации N_2 , NH_2OH и его метилпроизводных и глицина в комплексах некоторых переходных и непереходных элементов.

Комплексы Fe (II) и Ir (I) с N_2 . Согласно рентгеноструктурным данным молекула N_2 образует с атомами Co в $(PPh_3)_3Co(N_2)H$ линейный фрагмент $Co \equiv N \equiv N$, вследствие чего атомы N молекулы N_2 оказываются неэквивалентными, что находит отражение в заметном уширении линии $N1s$ в рентгеноэлектронном спектре $(PPh_3)_2Co(N_2)H$. $N1s$ спектры комплексов $(PPh_3)_3Fe(N_2)H_2$ и $(PPh_3)_2Ir(N_2)Cl$ полностью аналогичны спектру $N1s$ $(PPh_3)_3Co(N_2)H$, а энергии связей $N1s$ в них практически совпадают со значениями $N1s$ в комплексе Co, что указывает на линейный характер координации N_2 в указанных комплексах Fe и Ir.

Сравнение энергий связей $N1s$ комплексов с молекулярным азотом и диазосоединений обнаруживает наличие на атомах азота молекулы N_2 в целом гораздо большей электронной плотности, чем в диазосоединениях, что, вероятно, объясняет, почему молекула N_2 в комплексах переходных элементов в отличие от диазосоединений, легко восстанавливается в мягких условиях, не восстанавливается даже при действии сильных восстановителей: вследствие большего отрицательного заряда на атомах N молекулы N_2 в комплексе атака восстанавливающего агента, такого как, например, H^- или R^- должна быть направлена не на молекулу N_2 , а на металл.

Между энергиями связей $N1s$ и частотами колебаний $\nu(NN)$ молекулы N_2 имеется определенная корреляция: с уменьшением значений $N1s$ (увеличением электронной плотности на фрагменте NN) $\nu(NN)$ в целом уменьшаются, т.е. связь NN ослабляется. Это означает, что координация N_2 к M происходит таким образом, что электронная плотность центрального атома переходит на разрыхляющую π^* -орбиталь N_2 .

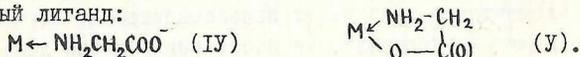
Гидроксиламин. Известно, что для гидроксиламина наиболее вероятны следующие два способа координации:



В силу большей акцепторной способности протона по сравнению с металлом следует ожидать, что значение $N1s$ NH_2OH при координации по типу (I) будет меньше, чем при координации по типу (II). Энергии связей $N1s$ в комплексах Zn и Cd состава $[M(NH_2OH)_2Cl_2]$ составляют 402,6 и 402,8 эв, а в комплексах Pt составов $[Pt(NH_2OH)_4X_2]X_2$, $[Pt(NH_2OH)_4]X_2$, $tr-[Pt(NH_2OH)_2X_2]$ ($X=Cl, Br$) и $tr-[Pt(NH_2OH)_2Br_4]$ лежат в диапазоне 401,9–402,3 эв. Отсюда следует, что в указанных соединениях Pt координация NH_2OH осуществляется по типу (I), а в комплексах Zn и Cd – по типу (II). Также два способа координации наблюдаются в комплексах с N -метилгидроксиламином CH_3NHOH : в $[Pt(CH_3NHOH)_4][PtCl_4]$ ($N1s=401,7$ эв) по типу (I), а в $[M(CH_3NHOH)_2Cl_2]$ ($M=Mn, Zn, Cd$) ($N1s=402,6-402,8$ эв) – по типу (II). Наконец, в комплексах с O -метилгидроксиламином NH_2OCH_3 : $[Cd(NH_2OCH_3)_2X_2]$ ($X=Cl, Br$) $[Co(NH_2OCH_3)_2Cl_2]$ и $[Pt(NH_2OCH_3)_4][PtCl_4]$ независимо от природы металла наблюдается лишь один первый способ координации, так как значения $N1s$ в них находятся в диапазоне 401,5–401,8 эв.

Глицин. Подобно гидроксиламину для глицина NH_2CH_2COOH ($\equiv G\ell H$) также можно представить несколько способов координации:

$M \leftarrow NH_2CH_2COOH$ (I), $M \leftarrow \overset{O}{\parallel} CCH_2NH_3$ (II) и $M - O(CO)CH_2NH_3$ (III), причем в схемах (II) и (III) предполагается присутствие глицина в бетаиновой форме: $\overset{O}{\parallel} N^+H_3CH_2COO^-$ ($\equiv H\ell$). Кроме того, в принципе по-разному может координироваться и кислотный остаток глицина ($G\ell$). Например, по типу (IV) как монодентатный лиганд или по типу (V) как бидентатный лиганд:



Анализ энергий связей $N1s$ и относительных интенсивностей максимумов $N1s$ в глициновых комплексах Rh , Ir и Ru обнаруживает присутствие в координационной сфере большинства соединений сразу нескольких форм глицина (табл.7). В соединениях I–5 одна из молекул глицина присутствует в бетаиновой форме и координируется через один из атомов O по типу (III), тогда как другие молекулы глицина, входящие в состав комплексов (в соединениях 4,5, а также 7–12), координируются монодентатно по типу (I). Кислотный остаток глицина во всех соединениях координируется бидентатно по типу (V).

В пятой главе рассмотрен также вопрос о характере взаимодействия тиооксина с различными переходными и непереходными элементами. Энергии связей $S2p$ и $N1s$ в свободном тиооксинат-ионе (R) составляют 161,5 и 399,1 эв соответственно, а в комплексах переходных и

Таблица 7.

Энергии связей (эв) $N1s$, $Mn1$ ($Rh3d_{5/2}$, $Ru3d_{5/2}$ и $Ir4f_{7/2}$) и $Cl2p$ в глициновых комплексах Rh , Ru и Ir (в скобках—относительные интенсивности максимумов $N1s$).

N	Соединение	$N1s$		$Mn1$	$Cl2p$
I	$[Ru(HCl)(Cl)_2Cl]$	400,1	401,8 (2:1)	283,0	198,8
2	$[Ir(HCl)(Cl)_2Cl]$	400,4	402,2 (2:1)	63,0	198,7
3	$[Rh(HCl)(Cl)_2Cl]$	400,4	402,1 (2:1)	310,5	198,8
4	$[Rh(HCl)(ClH)(Cl)Cl_2]$	400,5	401,9 (2:1)	310,4	198,9
5	$[Rh(HCl)(ClH)_2Cl_3]$	400,5	402,3 (2:1)	310,1	198,6
6	1,2,3- $[Rh(Cl)_3] \cdot H_2O$		400,4	310,5	
7	1,2,3- $[Rh(Cl)_2(ClH)(H_2O)](NO_3)$	400,5	406,9 (3:1)	310,7	
8	1,2,3- $[Rh(Cl)(ClH)_2Cl_2]$		400,5	310,5	198,9
9	1,2,6- $[Rh(Cl)_2(ClH)(H_2O)](NO_3)$	400,5	406,9 (3:1)	310,8	
10	1,2,6- $[Rh(ClH)_3Cl_3]$		400,5	310,4	198,8
11	1,2,6- $[Rh(ClH)(Cl)_2Cl]$		400,6	310,5	198,7
12	$(HCl)[Ir(ClH)_2Cl_4]$	400,7	402,1 (2:1)	62,6	199,0
13	$(HCl)[Ir(Cl)_2Cl_2]$	400,7	402,4 (2:1)	63,0	198,9

непереходных элементов лежат в интервалах 161,6–162,9 и 399,1–400,2 эв. Значения $S2p$, близкие к 161,5 эв указывают на то, что взаимодействие $M-S$ носит существенно ионный характер. Подобным образом низкие значения $N1s$ (т.е. близкие к 399 эв) указывают на существенную слабость взаимодействия $M-N$. Этот вывод подтверждается также сопоставлением значений $N1s$ с межатомными расстояниями $r(M-N)$ (табл.8). В тиооксинатах Sb и Hg , в которых энергия свя-

Таблица 8.

Корреляция энергий связей $N1s$ (эв) и межатомных расстояний r (Å) в тиооксинатах.

Соединение	r	$\sum r_k$	$r - \sum r_k$	$N1s$
SbR_3	2,72	2,12	0,60	399,3
HgR_2	2,48	2,01	0,47	399,3
PbR_2	2,49	2,38	0,11	399,5
PdR_2	2,01	1,99	0,02	400,1
PtR_2	2,05	2,01	0,04	400,2

зи $N1s$ мала, сумма $\sum r_k$ ковалентных радиусов заметно превосходит межатомное расстояние $M-N$. С ростом энергии связи $N1s$ наблюдается приближение межатомного расстояния $r(M-N)$ к сумме ковалентных радиусов, т.е. усиление взаимодействия $M-N$.

В целом же следует сказать, что взаимодействие тииоксина с металлами носит сложный характер. В частности, не подтверждается предположение о существовании различного характера взаимодействия тииоксина с атомами переходных и непереходных элементов: области значений $S2p$ и $N1s$ тииоксинатов переходных и непереходных элементов значительно перекрываются, так что между ними нельзя провести четкой границы.

ВЫВОДЫ

1. Проведено рентгеноэлектронное исследование большой группы соединений Rh и Re со связью металл-металл и показано, что вследствие транс-влияния связи металл-металл энергии связей аксиальных молекул и анионов заметно понижены по сравнению с соединениями этих металлов, в которых связь металл-металл отсутствует.
2. Показано, что степень окисления атомов Pt в ацетамидных комплексах равна 3, рентгеноэлектронные характеристики этих соединений, также как их химические свойства, аналогичны рентгеноэлектронным характеристикам и химическим свойствам карбоксилатных комплексов Rh , вследствие чего в ацетамидных комплексах Pt должна существовать связь $Pt-Pt$.
3. На основе анализа рентгеновских спектров $(C_4H_9)_2[Rh_2(CH_3COO)_4Cl_2]$ показано, что структура $Cl-Rh-Rh-Cl$ с простой связью $Rh-Rh$ лучше соответствует экспериментальным данным, чем структура $Cl...Rh-Rh...Cl$ с кратной связью $Rh-Rh$.
4. Установлено, что в нитрозосоединениях Fe , Rh , Ru , Os и Mo молекула NO несет отрицательный заряд.
5. По рентгеновским и рентгеноэлектронным данным установлена структура валентных полос $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$, $K[Fe_4(NO)_7S_3]$ и $Na_2[Fe(NO)_2(S_2O_3)_2]$. Показано, что уровень связи $Fe3d-\pi^*(NO)$ в $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ соответствует $\sim 50\%$ орбиталям $\pi^*(NO)$, что служит дополнительным подтверждением отрицательного заряда координированной молекулы NO .
6. Обнаружено необычайно высокое состояние окисления атомов Ir в $K[IrCl_5(NO)]$ -5. Показано, что причина устойчивости этого состояния

- заклучается в том, что NO является π -акцепторным лигандом.
7. Изучено взаимодействие тиаоксина с атомами различных переходных и непереходных элементов и обнаружена корреляция между энергией связи M_{2s} и межатомным расстоянием $M-N$.
8. Разработан рентгеноэлектронный метод определения способа координации гидроксилamina и аминокислот.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Nefedov V.I., Lenenko V.C., Shur V.B., Volpin M.E., Porai-Koshits M.A., Salyn Ya.V., A study of dinitrogen complexes of transition metals, diazocompounds, and azides by X-ray photoelectron spectroscopy.-Inorg. Chim. Acta, 1973, v.7, N3, p.499-502.
2. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Майорова А.Г., Назарова Л.А., Барановский И.Б. Рентгеноэлектронное исследование комплексных соединений со связью $Rh-Rh$.-Ж. неорган. химии, 1974, т.19, №5, с.1353-1357.
3. Нефедов В.И., Прокофьева И.В., Буканова А.Е., Шубочкин Л.К., Салынь Я.В., Першин В.Л. Определение способа координации глицина в комплексах переходных элементов с помощью рентгеноэлектронного метода.-Ж. неорган. химии, 1974, т.19, №6, с.1578-1580.
4. Степенко А.И., Нефедов В.И., Абзаева Т.Г., Салынь Я.В. Комплексные соединения платины (IV) с гидроксиламином.-Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, №3, с.530-532.
5. Нефедов В.И., Синицын Н.М., Салынь Я.В., Байер Л. Определение заряда нитрозогруппы в комплексах с помощью рентгеноэлектронного метода.-Коорд. химия, 1975, т.1, №12, с.1618-1624.
6. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Захарова И.А., Банковский Ю.А. Рентгеноэлектронное исследование тиаоксинатов.-Коорд. химия, 1975, т.1, №11, с.1545-1551.
7. Салынь Я.В., Нефедов В.И., Саруханов М.А., Харитонов Ю.Я. Исследование методом рентгеноэлектронной спектроскопии комплексов металлов с гидроксиламином и его метилпроизводными.-Коорд. химия, 1975, т.1, с.945-949.
8. Прокофьева И.В., Буканова А.Е., Нефедов В.И., Шубочкин Л.К., Салынь Я.В., Сидорова Т.П. О хлорглициновых соединениях родия (III).-Коорд. химия, 1975, т.1, №4, с.536-538.
9. Барановский И.Б., Голубничая М.А., Мазо Г.Я., Салынь Я.В., Нефедов В.И., Щелоков Р.Н. Тиаоацетатные комплексы родия.-Ж. неорган. химии, 1976, т.21, №4, с.1085-1094.
10. Салынь Я.В., Нефедов В.И., Таубе Р., Зайферт К. Заряд нитрозо-

- группы в комплексах молибдена.-Коорд.химия,1977,т.3, с.1530-1533.
- II. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Sadovsky A.P., Beyer L. The structure of the valence levels of iron nitrosyls from the X-ray photoelectron and X-ray spectra.-J. Electron Spectrosc., 1977, v.12, p.121-132.
- I2. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Барановский И.Б., Никольский А.Б. Высокое состояние окисления иридия в $K[IrCl_5(NO)]$.-Ж.неорган.химии, 1977, т.22, №6, с.1715-1716.
- I3. Салынь Я.В., Титова К.В., Логинова Е.Н., Нефедов В.И., Росоловский В.Я. Рентгеноэлектронное исследование азотсодержащих соединений.-Ж. неорган. химии, 1977, т.22, №11, с.2998-3003.
- I4. Барановский И.Б., Голубничая М.А., Мазо Г.Я., Нефедов В.И., Салынь Я.В., Шелоков Р.Н. Исследование тиобензواتных комплексов родия (II).-Коорд. химия, 1977, т.3, №5, с.744-749.
- I5. Salyn Ya.V., Kähler H., Nefedov W.I. Metal pseudohalides. XXX. ESCA spectra of metal complexes of non-linear pseudohalides.-Z. anorg. allg. Chem., 1977, b.433, s.13-18.
- I6. Nefedov V.I., Salyn Ya.V. ESCA study of Pt(III) and Pt(I) compounds.-Inorg. Chim. Acta, 1978, v.28, N1, p.1135-1136.
- I7. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Sadovskiy A.P. Electronic structure and bond multiplicity in compounds of the type $M_2Rh_2Ac_4Cl_2$.-J. Electron Spectrosc., 1979, v.16, N4, p.299-305.
- I8. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Moiseev I.I., Sadovskiy A.P., Berenbljum A.S., Knizhnik A.G., Mund S.L. ESCA and X-ray spectral study of Pd(0), Pd(I) and Pd(II) compounds with triphenylphosphine ligands.-Inorg. Chim. Acta, 1979, v.35, N2, p.1343-1344.
- I9. Нефедов В.И., Салынь Я.В., Барановский И.Б., Майорова А.Г. Рентгеноэлектронное исследование соединений Rh и Pt со связью металл-металл.-Ж. неорган. химии, 1980, т.25, №1, с.216-225.
20. Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Waltner B. ESCA study of transition metal complexes of secondary phosphine chalcogenoligands:-Inorg. Chim. Acta, 1980, v.45, N3, p.1103-1104.
21. Nefedov V.I., Salyn Ya.V.; Shtemenko A.V., Kotelnikova A.S. X-ray photoelectron study of trans-influence of the Re-Re multiple bond.-Inorg. Chim. Acta, 1980, v.45, N2, p.149-150.
22. Барановский И.Б., Абдуллаев С.С., Мазо Г.Я., Голованева И.Ф., Салынь Я.В., Шелоков Р.Н. Исследование фосфатных комплексов родия (II).-Ж. неорган. химии, 1981, т.26, №7, с.1715-1726.

Подписано к печати 16.11.82. Т-13798.
Объем 1,25 л. л. Тираж 100 экз. Зак. 386.

Офсетное производство типографии №3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.