

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМЕНИ П. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

УДК 539.194:

ВОВНА ВИТАЛИЙ ИВАНОВИЧ

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ СО ФТОР- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИМИ  
ЛИГАНДАМИ ПО ФОТОЭЛЕКТРОННЫМ ДАННЫМ

---

02.00.01 - неорганическая химия

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва 1989

Работа выполнена в Научно-исследовательском физико-техническом институте при Дальневосточном государственном университете

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Л.М. Ковба;  
доктор химических наук А.А. Левин;  
доктор физико-математических,  
профессор Э.З. Курмаев

Ведущая организация - Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

Защита диссертации состоится "15" ноября 1989 г.  
в 11 час. на заседании Специализированного Совета  
Д 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии АН СССР  
им. Н.С. Курнакова по адресу: П7071, Москва В-71,  
Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ АН СССР  
им. Н.С. Курнакова.

Автореферат разослан "4" октября 1989 г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета  
кандидат химических наук М.А. Глушкова М.А. Глушкова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель исследования. В экспериментальных исследованиях электронной структуры комплексных соединений до 70-х годов основное место занимали методы электронной оптической спектроскопии, колебательной спектроскопии и радиоспектрометрии. Методы рентгеноэлектронной спектрометрии (РЭС) и рентгеновской спектроскопии (РФС) дают важную информацию о распределении электронной плотности и структуре внутренних и валентных уровней, но недостаточное разрешение этих методов ( $\approx 1$  эВ), обусловленное высокой энергией связи электронов и, как правило, твердым состоянием образца, не позволяет однозначно установить структуру валентных уровней и отождествить близкие по энергии составляющие. Ограниченными возможностями традиционных физико-химических методов в изучении структуры заполненных МО можно объяснить публикации в научной литературе качественных диаграмм валентных МО, основанных на ошибках в посылах об относительной роли в химических связях  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей металла.

Большими возможностями в установлении электронной структуры молекул и комплексов обладает метод фотоэлектронной спектрометрии (ФЭС) в газовой фазе. Достигнутый в последние годы прогресс в установлении электронной структуры молекул неорганических и органических соединений /Нефедов В.И., Вовна В.И., 1987, 1989/ во многом обусловлен методом ФЭС. широкое применение этого метода для изучения комплексных соединений сдерживается методическими трудностями, в частности, высокой температурой испарения многих комплексов, иногда с частичным разложением, нестабильностью в атмосферных условиях или агрессивностью в условиях эксперимента.



Цель настоящего исследования — отработка методики получения и интерпретации ФЭ спектров легко гидролизуемых фторидов и оксифторидов переходных металлов, а также испаряющихся при температуре 150–200°C с частичным разложением бета-дикетонатных комплексов  $d$ - и  $f$ -элементов, в том числе аддуктов с нейтральными моно- и бидентатными лигандами. На основании анализа ФЭ данных, энергий связи внутренних уровней из рентгеноэлектронных спектров и результатов квантовохимических расчетов установить: последовательность электронных уровней, характер верхних заполненных MO, вклад отдельных молекулярных орбиталей в ковалентные связи, относительную роль в ковалентном связывании  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей металла, основные закономерности в рядах соединений при замещении металла, лигандов и формальной степени окисления металла. Выбор в качестве объектов изучения фторидов и оксифторидов обусловлен, во-первых, большей ролью этих высокосимметричных сравнительно простых молекул в теории химической связи соединений переходных металлов и, во-вторых, отсутствием к началу наших исследований работ по ФЭ спектроскопии таких соединений. Полученные из ФЭ спектров оксифторидов закономерности используются для интерпретации спектров более сложных комплексов со связями  $M-O - \beta$ -дикетонатов металлов, распространенных летучих соединений переходных металлов. Данные из немногочисленных работ по фото- и рентгеноэлектронной спектроскопии, других традиционных методов приводят к противоречивым выводам о вкладе металла в  $T$ -систему металлциклов, о степени ковалентности  $M-O$ -связей и о ее зависимости от металла и заместителей в  $\beta$ -дикетоне. Крайне ограничена информация о структуре заполненных MO комплексов ФЭ.

Научная новизна. Метод газофазной фотоэлектронной спектро-



скопии применен для изучения агрессивных и неустойчивых в атмосфере комплексов, а также комплексов, переходящих в газовую фазу с частичным разложением. Впервые экспериментально установлена последовательность энергий ионизации несвязанных и связывающих уровней фторидов переходных металлов вида  $MF_6$  и  $MF_5$ . Показано, что широко распространенные диаграммы уровней  $ML_6$  комплексов с близкими по энергии связывающими  $\sigma$ -орбиталями  $a_{1g}$  ( $Mns-L$ ),  $t_{1u}$  ( $Mnp-L$ ) и  $e_g$  ( $M(n-1)d-L$ ) не соответствуют действительности: во всех соединениях переходных металлов основной вклад в ковалентное связывание вносит  $M(n-1)d-L$ -взаимодействие по  $\sigma$ - и  $\pi$ -типу, а роль вакантных  $s$ - и  $p$ -орбиталей металла в связывании незначительна. Для гексафторидов из условия равенства средней энергии четных и нечетных уровней кластера  $(F^-)_6$  впервые экспериментально оценена "ковалентная" стабилизация четных МО  $t_{2g}$ ,  $e_g$  и  $a_{1g}$ , вызванная взаимодействием  $d$ - и  $3d$ -АО металла с групповыми орбиталями фтора.

Установление значений энергий ионизации всех валентных  $p$ -орбиталей лиганда для изоэлектронного ряда  $TiX_4 - VOX_3 - CrO_2X_2 - MnO_3X - ReO_3X - RuO_4$  позволило показать, что последовательное увеличение валентности металла от 4 до 8, не сопровождается появлением дополнительных связывающих МО, а реализуется стабилизацией  $M(n-1)d-L$  связывающих пяти электронных пар, например, на орбиталях  $2t_2$  и  $1e$  для  $TiX_4$  и  $RuO_4$ .

Экспериментально и теоретически показано, что верхняя из свободных орбиталей  $d$ -элементов  $M(n-1)p^6$  дает заметный вклад в одну или несколько лигандных МО, последнее проявляется в спин-орбитальном расщеплении (до 0,4 эВ для 5  $d$ -элементов) вырожденных состояний иона.

Из сдвигов  $\Delta E$  полос несвязывающих и связывающих электронов

при замещении  $3d$ -элементы на  $4d$ - и  $5d$ -элемент проанализирована зависимость ковалентности связей  $M-F$  и  $M-O$  от периода элемента.

Сказанное позволяет характеризовать выполненное исследование как новое научное направление - фотоэлектронную спектроскопию свободных молекул внешних фторидов и оксифторидов переходных металлов.

Полученные из ФЭ спектров закономерности в электронной структуре комплексов с одноватными лигандами  $-F, = O$  использованы при интерпретации потенциалов ионизации бис- и трис-бета-дикетонатных комплексов переходных металлов. Показано проявление ковалентности  $M-O$ -связей в комплексах  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементов, выяснены электронные эффекты замещений в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях дикетона и замещения атома кислорода на  $NH$ -группу.

Впервые установлены энергии ионизации аддуктов бета-дикетонатов РЗЭ в газовой фазе, оценены сдвиги уровней, вызванные донорно-акцепторными взаимодействиями.

Показаны возможности метода ФЭ спектроскопии в изучении летучести сложных комплексов, молекулярного состава продуктов их деструкции.

Практическую ценность диссертационной работы придает широкая область применения в технике и химической технологии исследованных в работе бета-дикетонатных комплексов.

Высокая летучесть и низкая стоимость этого класса комплексов обусловили их использование для разделения близких по химическим свойствам элементов, например лантаноидов, для нанесения из газовой фазы металлических покрытий заданного состава, например, зеркал и высокотемпературных сверхпроводников. Необходимо различать два аспекта фотоэлектронной спектроскопии летуч-

чих комплексов. Во-первых, установление взаимосвязи электронной структуры комплексов с их свойствами позволяет вести синтез новых материалов с необходимыми практически важными свойствами. Во-вторых, высокая характеристичность ФЭ спектров позволила нам выполнять полуколичественный анализ молекулярного состава пара, т.е. исследовать процессы испарения, термическую стабильность и продукты деструкции комплексов.

Изучение природы верхних заполненных орбиталей бета-дикетонатных комплексов бора, используемых в качестве активных сред лазеров, позволило установить природу люминесценции и ее зависимость от заместителей в бета-дикетоне.

Полученные и систематизированные экспериментальные ИИ для более чем 160 соединений, в том числе таких фундаментальных объектов теоретической химии, как  $MF_6$  и  $MF_5$  имеют самостоятельную ценность, во-первых, для апробации многочисленных расчетных методов квантовой химии, во-вторых, для идентификации соединений по ФЭ спектрам.

Апробация. Основные результаты работы были представлены на следующих научных симпозиумах, конференциях, совещаниях и семинарах:

1. Всесоюзных симпозиумах по химии неорганических фторидов (1978, Днепропетровск, 1981, Новосибирск; 1984, Ленинград, 1987, Свердловск).

2. XI Всесоюзном Чернявском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (1979, Ленинград).

3. Всесоюзных семинарах по рентгеновской и электронной спектроскопии (1981, Воронеж; 1983, Владивосток; 1984, Иркутск; 1985, Ростов-на-Дону; 1986, Одесса; 1988, Ленинград).

5. Всесоюзных совещаниях "Физические и математические методы



в координационной химии" (1980, Кишинев; 1987, Новосибирск).

6. V Семанаре специалистов социалистических стран по спектроскопии (1982, Москва).

7. Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (1986, Киев).

8. Всесоюзном семинаре по химии и применению беда-дикетонатных комплексов (1985, Самарканд).

9. Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии (1988, Киев).

Публикации. По теме диссертации опубликовано две монографии в соавторстве с В.И. Нефедовым ("Электронная структура химических соединений". - М.: Наука, 1987; "Электронная структура органических и элементоорганических соединений". - М.: Наука, 1989), четыре обзора, 29 статей и 28 тезисов докладов на Всесоюзных конференциях и совещаниях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и библиографии. Объем работы составляет 305 страниц, в том числе 77 рисунков и 75 таблиц. Список цитируемых работ содержит 295 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность применения метода фотоэлектронной спектроскопии для изучения электронной структуры свободных комплексов и выбор объектов. Сформулированы цель исследований и основные научные положения диссертационной работы, дано краткое содержание глав.

В первой главе кратко рассмотрены физические основы метода газовой фазной ФЭ спектроскопии, еще не получившего широкое распространение в связи с отсутствием серийных отечественных спектрометров. Информативность ФЭ спектров во многом зависит от выпол-

нимости одноэлектронного приближения при описании процесса ионизации, позволяющего сопоставлять ФЭ полосы хартри-фоковским (Ф), т.е. рассматривать метод ФЭС как экспериментальную квантовую химию. Поэтому в разделе 2 обсуждаются причины нарушения теоремы Купмана ( $\text{PI}_i = -\mathcal{E}_i$ ) для комплексных соединений и многоэлектронные эффекты при фотоионизации. Из анализа литературных данных по ФЭ спектроскопии сделан вывод о применимости приближения одноэлектронного возбуждения для энергий ионизации до  $\sim 15$  эВ, т.е. для лигандных  $\pi$  и  $n$ -электронов и  $d'$ -электронов металла. В связи с расхождениями последовательностей экспериментальных PI уровней и расчетных энергетических параметров, причем существенной зависимости последних от метода расчета, целесообразно изучать закономерности в электронной структуре в терминах экспериментальных потенциалов ионизации.

В последующих разделах описаны приемы интерпретации ФЭ спектров комплексных соединений на основе теоретико-группового анализа электронных уровней, экспериментальных закономерностей в спектрах (франк-кондовских контуров полос, относительных интенсивностей, расщепления конечных состояний, эффектов замещения и др.) и квантовохимических расчетов одноэлектронных энергий или потенциалов ионизации. Сопоставлением результатов ряда работ показаны преимущества приближения переходного состояния в методе  $X_\alpha$ -PB перед другими известными способами расчета потенциалов ионизации комплексных соединений.

При установлении из значений PI связывающего характера валентных уровней и изучении влияния эффективных зарядов атомов на сдвиг ФЭ по  $\nu$ с необходимо сопоставлять энергии ионизации валентных и вакантных уровней. В связи с чем в данной работе для ряда бета-дикетонатных комплексов изучены РЭ спектры. В разделе



1.5 рассмотрены возможность оценки эффективных зарядов атомов из Ю данных и показана возможность определения связывающего характера Ю сопоставлением результатов методов ФЭС и РЭС.

Вторая глава посвящена характеристике использованных в работе спектрометров и краткому описанию методики получения и обработки ФЭ спектров.

Основная часть исследованных в работе ФЭ спектров (~ 80%) получена на отечественном серийном спектрометре ЭС 3201 с электростатическим полусферическим анализатором электронов. Источник излучения — проточная разрядная лампа в режиме постоянного тока. Разряд в гелии обеспечивал практически монохроматическое излучение с энергией фотонов 21,1 эВ ( $\lambda = 584\text{Å}$ ). Система управления и отображения информации спектрометра включает ЭИМ "Э-60". Для повышения чувствительности спектрометра нами совместно с отделом фотоники ЛГУ были модернизированы или заменены следующие узлы спектрометра: источник излучения, фокусирующая электронно-оптическая линза, система ввода пробы, счетчик электронов. В результате интенсивность сигнала выросла в 8-10 раз, что позволило регистрировать спектры труднолетучих соединений, упругость паров которых при 220°С  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  торр.

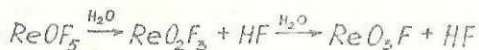
При исследовании ФЭ спектров комплексов с упругостью пара  $< 10^{-2}$  торр требуется накопление сигнала в течение многих часов, но дрейф шкалы энергии вследствие конденсации вещества на поверхности анализатора за время эксперимента приводит к значительному снижению разрешения в спектрах (0,12 — 0,15 эВ). Для устранения этого недостатка спектрометра, а также для более полной обработки и интерпретации ФЭ спектров, на базе спектрометра ЭС 3201 создан измерительно-вычислительный комплекс, включающий: спектрометр ЭС 3201 с управляющей периферийной ЭИМ Э-60, ЭИМ



обработки и моделирования спектров СИ-4, устройства графической поддержки.

Высшие фториды переходных металлов за исключением  $WF_6$  относятся к агрессивным соединениям. Гидролиз фторидов в спектрометре при контакте с адсорбированной водой или группами окислительных группами ведет к синтезу  $HF$ , отравляющему электронные умножители открытого типа. Поэтому высшие фториды и оксофториды нельзя исследовать на спектрометрах такого класса, как ЭС 3201. Спектры в главах 3, 4 ЭС спектры соединений были получены на сравнительно простом спектрометре интегрального типа, созданном в отделе фотоники ИГУ и использованном ранее автором данной работы для исследования элементорганических соединений. Светосильный цилиндрический энерганализатор жальезного типа при разрешении 0,05 эВ позволяет регистрировать спектр фотоэлектронов в режиме постоянного тока ( $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  А). При анализе спектров агрессивных соединений конденсация вещества на электродах снижала разрешение спектрометра до 0,10 - 0,15 эВ. Калибровка спектров осуществлялась методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовался ксенон и образовавшийся в спектрометре фтористый водород.

Несмотря на обезгаживание спектрометра и вскрытие вакуума о веществом без контакта с атмосферой, в первых ЭС спектрах преобладал сигнал от продуктов гидролиза. Например, для  $ReOF_5$  в соответствии со схемой гидролиза



в течение первого часа с момента начала прокачки через спектрометр  $ReOF_5$  в спектре наиболее интенсивны линии  $HF$  и  $ReO_2F_3$ . По мере удаления с поверхности спектрометра кислорода

возрастала относительная интенсивность сигнала для  $ReOF_5$ . С целью разделения пиков смеси продуктов гидролиза и исходного соединения в каждом эксперименте регистрировалось по 40-60 спектров. Соединения  $Mf_6$ ,  $ReOF_5$ ,  $VF_5$  исследованы при комнатной температуре, остальные - при 50-80°C.

Бета-дикетонаты металлов исследованы при температуре 150 - 220°C. Реализация постановки задачи спектров в ЭИМ СМ-4 позволяла широко использовать математические методы редуциции спектров. Система программ "Спектр-диалог", созданная в рамках нашего измерительно-вычислительного комплекса, позволяет выполнять следующие операции при обработке ИК и РЭ спектров: суммирование спектров с коррекцией шкалы энергии; вычитание спектров; хранение без ухудшения разрешения; повышение разрешения с учетом априорных знаний, контрастирование спектров; восстановление спектров, полученных на дублетных источниках излучения; моделирование спектров, получаемых по теоретическим или другим исходным данным; маркировка спектров; вывод одного или нескольких спектров на графоэкране, принтер, графопроектор в любом масштабе и положении.

Использование комплекса с программными средствами позволило: 1) снизить "мертвое" время прибора во время испарения вещества до 2-3%; 2) достигать необходимого отношения сигнал/шум без ухудшения разрешения при длительном накоплении; 3) отслеживать изменения в спектрах одной серии, последовать состав газовой фазы в кювете, т.е. процесс испарения, деструкции соединений, газофазные реакции в ионизированной кювете; 4) более полно и однозначно интерпретировать спектры.

Рентгеноэлектронные спектры комплексных соединений РЭ в твердой фазе получены на серийном спектрометре ЭС 2401 с источником излучения  $MgK_{\alpha}$ -линией. Калибровка шкалы энергии осуществ-

вылилась по уровням  $3d$  5-электронов в объединении  $OPPh_3$  и  $F/3$  - электронов  $CF_3$  -группы бета-дикетанов.

Для анализа электронной структуры молекул фторидов и оксидо-ридов в основном состоянии использован квантовохимический метод  $X_\alpha$ -РВ в нерелятивистском и квазирелятивистском вариантах (программная реализация И.А. Тополи). Значения потенциалов ионизации рассчитывались в приближении переходного состояния. Электронная структура бета-дикетанатов металлов, свободных лигандов рассчитывалась методом ШМШ/2 и другими полуэмпирическими методами.

В третьей главе рассмотрены флуоресценция и электронная структура фторидов  $d$ -элементов  $MF_n$  ( $n = 6, 5, 4$ ) и сопоставлены электронные конфигурации изоэлектронных молекул  $p$ - и  $d$ -элементов.

В флуоресценции молекул с закрытыми оболочками  $MoF_6$  и  $WF_6$  в области ионизации семи орбиталей  $p$ -типа наблюдается соответственно шесть и семь полос (рис. 1). Следуя традиционной схеме уровней октаэдрических комплексов с  $d$ -орбиталью (см., например, Берсукер И.Б., 1986; Ахметов Н.С., 1988):

$$t_{1g}(X) \approx t_{2u}(X) \approx t_{4u}(X) < t_{2g}(X) < e_g(\phi) < t_{4u}(\phi) < a_{1g}(\phi),$$

первые четыре полосы должны быть сопоставлены четырем  $t(X)$  - орбитальям, а перекрывающиеся полосы выше  $1B$   $3B$  - трем  $\phi$  - МО. Но такая интерпретация спектров находится в противоречии как с формой и площадью, так и с результатами расчета ШМ методом  $X_\alpha$ -РВ. Потенциалы ионизации, рассчитанные в приближении переходного состояния квазирелятивистского варианта  $X_\alpha$ -РВ, показали последовательность:

$$1t_{1g} < 3t_{4u}(\phi) \approx 1t_{2u} < 2t_{4u}(X) < 2a_{1g} < 1t_{2g} < 2e_g < \dots$$

Орбитали  $1t_{2g}$  и  $2e_g$ , содержащие вклад  $d$ -АО металла 20-30%, реализуют ковалентное связывание  $M-F$ , менее значителен вклад



Мног в полностью симметричную МО  $2\sigma_{1g}$  (10-15%). Релятивистская стабилизация  $z$ -орбитали металла при переходе от  $MoF_6$  к  $WF_6$  вызывает увеличение ИИ( $2\sigma_{1g}$ ) на 0,8 эВ. По расчетным данным, из двух МО  $2t_{1u}$  и  $3t_{1u}$  первая преимущественно  $p_x$ -типа, а вклад в нее  $p$ -АО металла (6-7%) вызывает в ионизованном состоянии спин-орбитальное расщепление (0,4 эВ в случае  $WF_6^+$ ). Столь выводов спин-орбитальное взаимодействие в приближении МО ЛКАО можно объяснить вкладом на валентной  $Wd_{p-40}$ , а заполненной основной  $5p^6$ , величина спин-орбитального расщепления для которой достигает 10 эВ. Экспериментальное спин-орбитальное расщепление для  $2t_{1u}$ -электронов 0,39 эВ ( $WF_6^+$ ) и 0,13 эВ ( $MoF_6^+$ ) позволяет оценить вклад W  $5p$  и Mo  $4p$  в 3-5%. Вопреки традиционному представлению о значительной роли  $Mnp-t_{1u}(e)$ -взаимодействия в химическом связывании, реально  $3t_{1u}(e)$ -орбиталь близка по энергии к несвязывающей МО  $1t_{2u}$  (им в спектрах соответствует одна полоса (рис. 1)), а вклад металла незначительный ( $\sim 2\%$ ).

Необходимо отметить интересную закономерность в спектрах  $MoF_6$  и  $WF_6$ , характерную для других высших фторидов переходных и непереходных элементов. Удаление электрона из трех верхних формально несвязывающих МО  $1t_{1g}$ ,  $1t_{2g}$  и  $3t_{1u}$  ведет к диссоциации иона (отсутствует колебательная структура в полосах), в то время ионизация более глубоких МО, в том числе и связывающих  $2e_g$ ,  $1t_{2g}$ , не приводит к диссоциации. Это явление, противоречащее нашим представлениям об изменении прочности связей при удалении несвязывающих и связывающих электронов, можно объяснить зависимостью релаксации электронной плотности в ионе от вклада АО металла. При удалении электрона, локализованного только на атомах фтора, потеря электронной плотности атомами фтора выше аналогичной потери при ионизации делокализованных  $t_{2g}$ - и

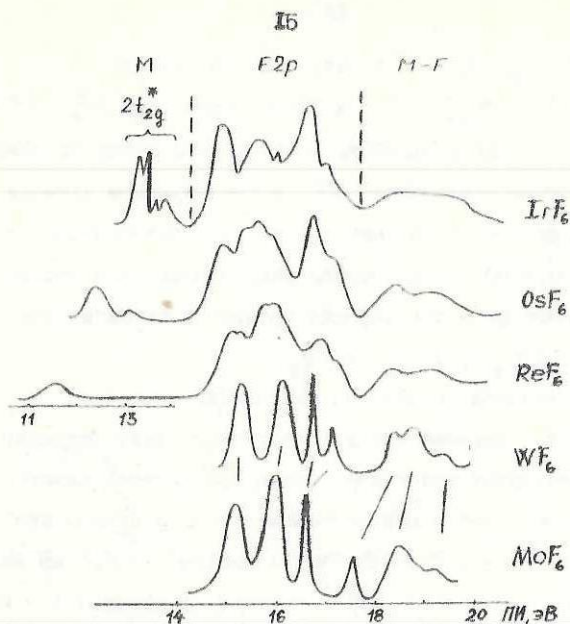


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры гексафторидов. Шесть полюс спектра  $MoF_6$  в порядке увеличения энергии соответствуют  $MO\ 1t_{1g}$ ,  $3t_{1u} + 1t_{2u}$ ,  $2t_{1u}$ ,  $2a_{1g}$ ,  $1t_{2g}$ ,  $2e_g$ .

$e_g$ -орбиталей. Следовательно, более значительное понижение ионной составляющей связей  $M^+ - F^-$  в первом случае обуславливает переход в диссоциативное состояние  $MF_6^+ \rightarrow MF_5^+ + F^-$ . Аналогичный процесс обнаружен нами для состояний с "дыркой" на  $F1s$ -уровне. Спектр  $FK_{\alpha}$ -эмиссии для  $MoF_6^+$  и  $WF_6^+$  в газовой фазе не соответствует рассчитанному из  $XPS$  данных.

В  $XPS$  спектрах  $ReF_6$ ,  $OsF_6$  и  $IrF_6$  в низкоэнергетической области одна, две и четыре полосы обусловлены  $2t_{2g}^*$ -электронами (рис. 1). Обменное и мультиплетное расщепления состояний с вакансией на лигандных  $MO$  ведут к уширению полюс в области 14–20 эВ. Например, легко определить, что для конечной электронной конфи-

турации  $ReF_6^+$   $11g^5 2t_{2g}^1$  возможны 15 состояний:  $A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 4T_{1g} + 5T_{2g}$ . В  $\infty$  спектрах ряда  $WF_6 - ReF_6 - OsF_6 - IrF_6$  легко установить соответствие между полосами молекулы с закрытыми оболочками  $WF_6$  и последующими членами ряда (рис. 1), обнаруживается и спин-орбитальное расщепление  $2t_{1u}^{-1}$  - состояния ( $\sim 0,4$  эВ). В указанном ряду наблюдается последовательное понижение III несвязывающих уровней и стабилизация - уровней  $2t_{2g}$ ,  $2a_{1g}$ ,  $1t_{2g}$  и  $2e_g$ .

На рис. 2 показана корреляция рассчитанных методом  $X_\alpha$ -FВ и экспериментальных уровней для изоэлектронных гексафторидов непериодичных и переходных элементов. Структура уровней кластера  $(F_6^-)^{6+}$  определяется межлигандным взаимодействием при  $R(FF)$ , совпадающим с  $MoF_6$ . Отметим "отталкивание" на 0,5 эВ вследствие смешивания  $t_{1u}(f)$  и  $t_{1u}(g)$  - уровней. Валентные  $s$  - и  $p$ -АО теллура стабилизируют  $2a_{1g}$  и  $2t_{1u}$  -электроны, а в случае  $MoF_6 - 2e_g$  и  $1t_{2g}$ , но здесь "ковалентная" стабилизация ниже (4 и 1 эВ против 6 и 3,3 эВ в  $TeF_6$ ).  $Te5d-F2p$  -взаимодействие понижает  $2e_g$  -уровень на 0,7 эВ. Отметим инверсию  $t_{1u}(e)$ ,  $t_{1u}(x)$ -орбиталей в  $TeF_6 - MoF_6$  и проявление ковалентности связей в МО  $F2z$  -типа.

Таблица I

Экспериментальные и рассчитанные суммарные значения энергии (эВ) четных и нечетных уровней для  $MF_6$  ( $E^F$  и  $III^F$  -энергии за вычетом МО  $F2z$  -типа) и их разности

	$(F_6^-)^{6+}$	$CrF_6$	$MoF_6$	$WF_6$	$UF_6$	$TeF_6$
$E(g)$	113,32	220,53	220,64	220,65		214,03
$E(u)$	113,30	208,43	207,28	206,85	143	217,26
$\Delta E$	0,02	12,10	13,36	13,98		-3,23
$E^F(g)$	44,49	126,19	125,58	125,52	143,51	120,38
$E^F(u)$	44,49	115,05	114,49	114,12	139,04	121,98



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
$\Delta E^p$	$2 \cdot 10^{-4}$	11,4	11,09	11,40	4,47	-1,60
$\Sigma(\text{ПИ}_i^p(g))$			156,58	159,63	142,49	161,5
$\Sigma(\text{ПИ}_i^p(u))$			144,6	147,30	157,64	162,0
$\Delta \Sigma(\text{ПИ}_i^p)$			12,0	12,33	4,85	-0,5

В октаэдре  $(F_6^-)^{6+}$  суммы энергии четных и нечетных уровней совпадают, что дает возможность для  $MF_6$  оценить из ЭЭ спектра величину ковалентной стабилизации электронов из разности ПИ для четных и нечетных уровней (табл. 1). Изменение величины стабилизации четных МО в последовательности  $CrF_6 < MoF_6 < WF_6$  совпадает с экспериментальной для  $MoF < WF_6$  и свидетельствует о более высокой ковалентности связей для  $WF_6$ . Для  $VF_6$  рассматриваемый параметр ниже в  $\sim 2,5$  раза, что вместе с понижением абсолютных значений  $\text{ПИ}(F\ 2p)$  свидетельствует о менее значительной роли  $Ubd - F2p$ -взаимодействия.

Пентафторид ванадия в газовой фазе находится в мономерной форме, что проявилось в ЭЭ спектрах по числу разрешенных полос (рис. 3). Трех связывающим МО  $1e''$ ,  $2e'$ ,  $3a_1'$ , коррелирующим с  $1t_{2g} + 2e_g$   $MF_6$ , в спектре соответствует широкая полоса в области  $17 - 18,5$  эВ.  $V4z$ -орбиталь дает наибольший вклад в МО  $4a_1'$ , а  $p-AO$  - в  $3e'$ . Несвязывающие МО  $3a_2''$  и  $4e'$  локализованы преимущественно на F.

Для пентафторидов  $PF_5$ ,  $AsF_5$  и  $VF_5$  выполнен сравнительный анализ локализации и связывающего характера МО по ЭЭ данным и расчетов методами  $X_\alpha$ -РВ и ПЦП/2.  $V3d - F2p$ -взаимодействие увеличивает ПИ трех связывающих уровней на  $0,6-2,0$  эВ, что значительно ниже рассмотренных выше  $MoF_6$  и  $WF_6$ . Теоретический



анализ электронной структуры ряда  $TiF_4 - VF_5 - CrF_6$  показал, что заселенность валентных  $3 -$  и  $p-AO$  металла остается постоянной, а заселенность  $M3d$  возрастает от 1,85 до 3,34 в.е. Следовательно, изменение валентности металла от 4 до 6 обеспечивается усилением связывающего характера пяти орбиталей, содержащих вклад  $M3d-AO$ .

Соединения  $TaF_5$  и  $MoF_5$  по электронографическим данным в газовой фазе находятся преимущественно в форме циклических тримеров.  $M-F$  -связывающим орбиталям (15 электронных пар) соответствуют широкие полосы 3, 4, смещенные на 0,4-0,5 эВ в сравнении с  $VF_5$  в направлении увеличения значений  $M$ . В спектре ( $MoF_5$ )<sub>3</sub> три  $d$ -электрона дали две близких полосы при 10,63 и 11,05 эВ, по-видимому, обусловленные состояниями  $^3A_2 (e^2 a_1'')$  и  $^3E (e' a_1')$ .

Четвертая глава посвящена рассмотрению электронной структуры молекул тетраоксидов и оксигалогенидов по данным ЭО спектров и квантовохимических расчетов. ЭО спектры легколетучих оксидов  $RuO_4$  и  $OzO_4$  были опубликованы в трех работах, но интерпретированы ошибочно. Мы предположили, что вторая и третья полосы в спектре  $OzO_4$  (рис. 4) с расщеплением 0,40 эВ, по аналогии с  $WF_6$  обусловлены спин-орбитальным дублетом  $3t_2^5$ -электронов ( $\gamma_8 + \gamma_7$ ). Расчет  $M$  методом  $X_\alpha-FW$  показал расщепление 0,42 для  $OzO_4^+$  и 0,07 эВ - для  $RuO_4^+$ , также обнаруженное во второй полосе. Диаграмма взаимодействия  $AO$   $d$ -элемента и групповых орбиталей кислорода по нашим результатам представлена на рис. 5. Формальная валентность металла реализуется, как и в высших фторидах, пятью электронными парами, участвующими в  $M(n-I)d-O2p$ -взаимодействии. Причем это взаимодействие более эффективно для  $5d$ -элемента. Связь  $Oz-O$  более прочная, чем  $WF$  по двум причинам. Во-первых, ковалентная стабилизация связывающих электронов на одну связь



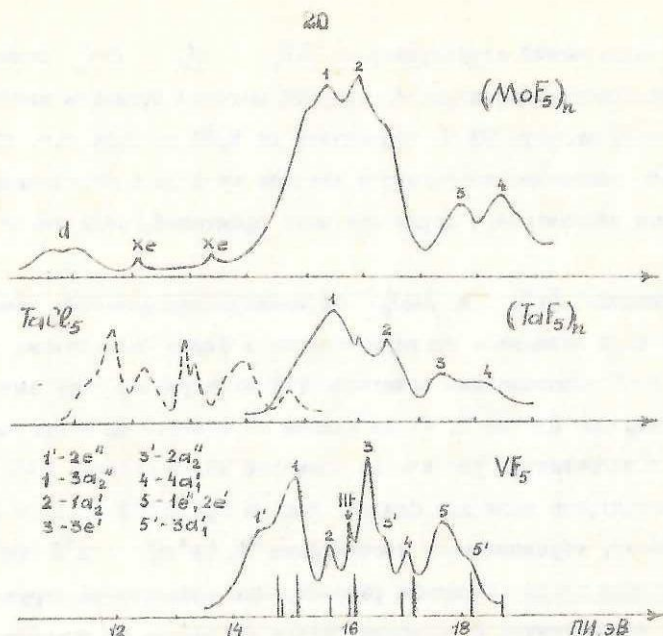
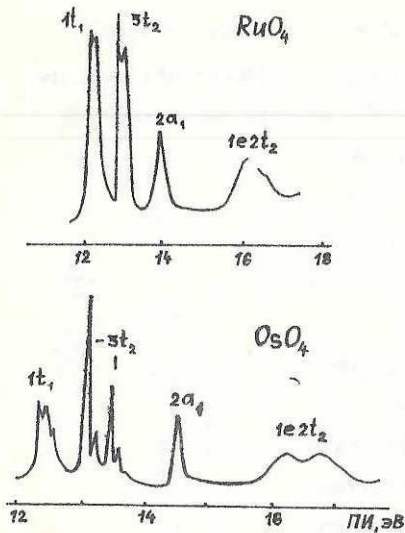
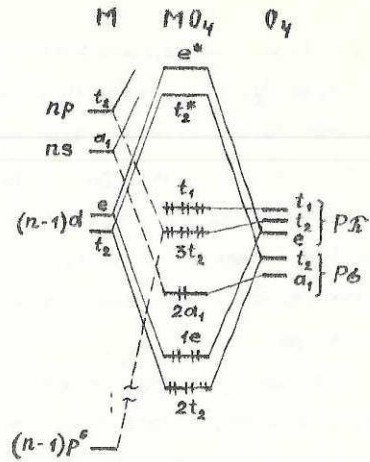
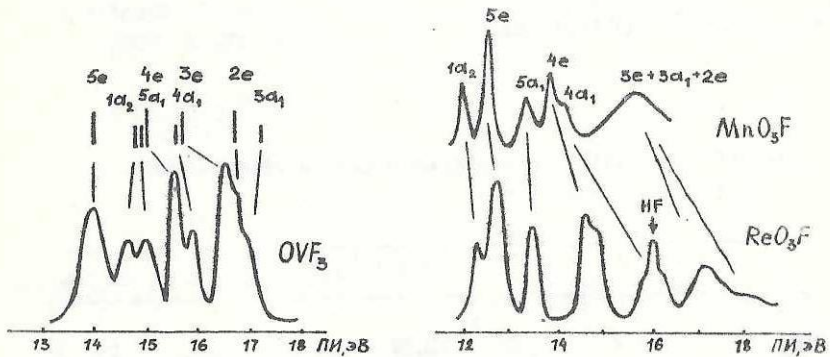


Рис. 3. ФЭ спектры мономерных  $VF_5$ ,  $TaCl_5$  и полимерных пентафторидов. Для  $VF_5$  приведены отнесения пиков и рассчитанный спектр

оставляет  $\sim 4$  эВ против 2,5 эВ для  $WF$ , во-вторых, связи  $M-O$  более полярны ( $q_O = -0,4$  а.е.,  $q_F = 0,3$  а.е.).

При изучении ФЭ спектров молекул изоэлектронного ряда  $MX_4 - MOX_3 - MO_2X_2 - MO_3X - MO_4$ , в котором атом металла изменяет валентность от 4 до 6, наибольший интерес представляют природа кратной связи  $M=O$  и изменения в структура связывающих уровней при переходе от  $MX_4$  к  $MO_4$ . ФЭ спектры  $VOF_3$  и  $MO_3F$  с отнесением пиков приведены на рис. 6. В  $\pi$ -связывании  $V=O$  принимают участие вырожденные электронные пары  $5e$  и  $3e$ . Связывающий характер ИЭМО  $5e$  подтверждается корреляцией  $E_{5e}$  ( $1z$ ) и ПИ  $VOF_3$  и  $POF_3$  (рис. 7, табл. 2). В соединении  $VOF_3$  энергии связи  $F 1s$  и

Рис. 4. XPS спектры  $RuO_4$  и  $OsO_4$ Рис. 5. Корреляционная диаграмма для  $MO_4$ Рис. 6. XPS спектры  $VOF_3$ ,  $MnO_3F$  и  $ReO_3F$ .  
 Для  $VOF_3$  показаны рассчитанные ПИ

$F2p(1a_1)$  -электронов ниже на 3,2 и 2,4 эВ, соответственно; значения  $q_F$ , рассчитанные из  $\Delta E_{CB}$  в приближении потенциала основного состояния, выше для более ионного соединения  $VOF_3$ .

Но для  $O1s$  и  $5a(2p_x)$  одвиг уровней имеет обратный знак, а заряд кислорода в случае  $VOF_3$  ниже в 1,5 раза. Следовательно, связи фтора более ковалентны в  $POF_3$ , а кислорода - в  $VOF_3$ .

В ЭС спектрах  $MnO_3F$  и  $ReO_3F$  три ВЗМО  $1a_2$ ,  $5e$  и  $5a_1$  практически полностью локализованы на атомах кислорода. При замене  $Mn$  на  $Re$  возрастание ковалентности связей вызывает стабилизацию связываемых МО  $4a_1$ ,  $3e$ ,  $3a_1$  и  $2e$  на 1,5-2 эВ (рис. 6). Для  $4e$ -орбитали  $ReO_3F$ , коррелирующей с  $3t_2 O_3O_4$  (рис. 8), обнаружено спин-орбитальное расщепление, вызванное примесью  $Re5p^6 - AO$  (0,4 эВ).

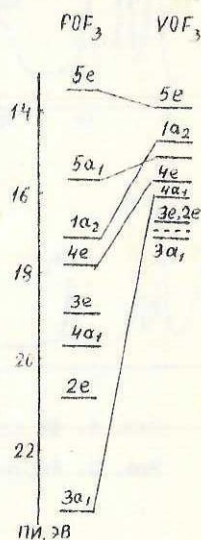


Рис. 7. Корреляция МО  $POF_3$  и  $VOF_3$

Таблица 2

Энергия связи  $1s$  и  $n$ -электронов (эВ) и эффективные заряды атомов (а.е.)

	$E(1s)$	$q_o$	МО( $5e$ )	$E(F1s)$	$q_F$	МО( $1a_2$ )
$POF_3$	539,3	-0,33	13,52	695,8	-0,16	17,09
$VOF_3$	540,0	-0,22	13,93	692,56	-0,19	14,67

На основании ЭС данных для  $MO_4$ ,  $VOF_3$  и  $MO_3F$  показана корреляция несвязывающих и связывающих орбиталей в рядах  $MO_{4-n}X_n$  ( $X=F, Cl$ )



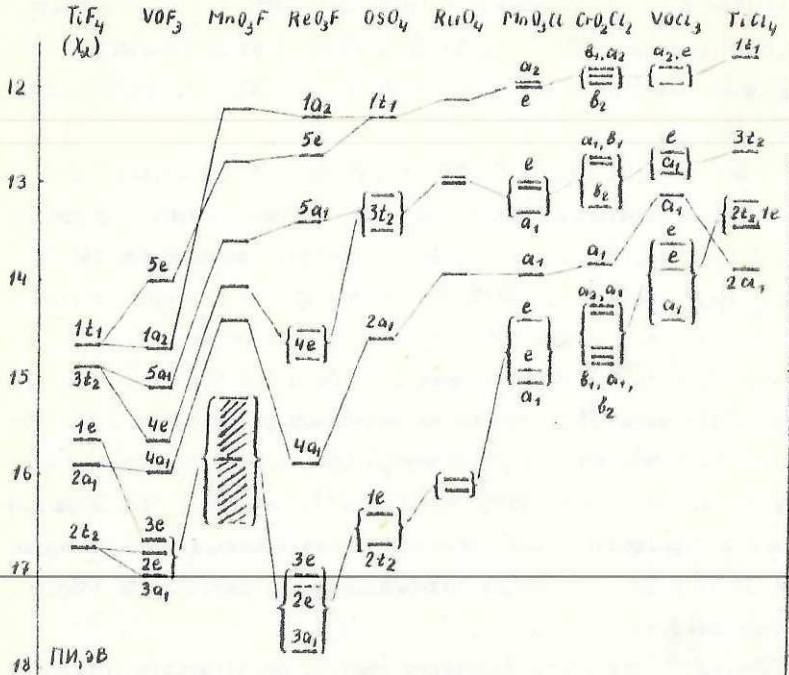


Рис. 8. Корреляция 3d изоблектронного ряда оксифторидов и оксихлоридов

(рис. 8). Значительная разница в энергиях  $02p$ - и  $F2p$ -электронных приводит к дестабилизации всех уровней при переходе от  $VOF_3$  и  $MnO_3F$  и от  $ReO_3F$  и  $OsO_4$ . Примечательно возрастание суммарного расщепления уровней  $p$ -типа от  $2эВ$  в  $TiF_4$  до  $\sim 4$  эВ в  $MnO_3F$  вследствие возрастания связывающего характера пяти (с учетом вырождения) нижних МО.

Близкие энергии  $Cl3p$ - и  $02p$ -орбиталей делает более наглядной стабилизацию пяти связывающих МО в ряду оксихлоридов от  $TiCl_4$  до  $RuO_4$ . С возрастанием валентности металла от 4 до 8 энергии

$M(n-1)d-L$  -связывающих уровней  $2t_2$ ,  $1e$  возрастает от 13,3-13,5 эВ в  $TiCl_4$  до 16 эВ в  $RuO_4$ , но для орбиталей, содержащих вклад АО металла  $ns(2a_1)$  и  $np(3t_2)$ , стабилизация отсутствует.

В ИО спектрах ряда  $MOF_4$  ( $M=Mo, W, Re, Os$ ) хорошо различимы области ионизации несвязывающих и слабосвязывающих орбиталей  $5e$ ,  $1a_2$ ,  $4e$ ,  $3e$ ,  $5a_1$ ,  $3e$ ,  $4a_1$  и четырех связывающих МО  $2e$ ,  $1b_2$ ,  $3a_1$ ,  $2b_1$ . Вклад  $M(n-1)d$ -орбиталей в связывающие МО по расчетным данным ( $X_\alpha-PB$ ) изменяется от 16 до 29%.

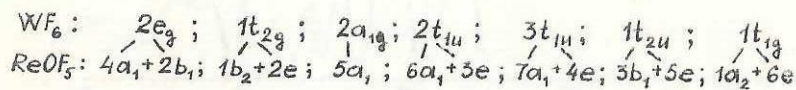
$\Sigma$ -Ср-звизание  $M=0$  осуществляется МО  $2e$  и  $5e$ . Приведенное в таблице 3 отношение ПИ основано на расчетных результатах и закономерностях в спектрах. Анализ перераспределения интенсивности и сдвигов полос в ряду  $WOF_4-ReOF_4-OsOF_4$  показал, что ПИ несвязывающих орбиталей фтора последовательно понижаются. В то время как ПИ  $5e$  и  $5a_1$ , имеющих максимальные вклады  $O2p_x$  и  $O2p_z$ , увеличиваются.

Изменения в энергии ионизации молекул оксифторидов рения (УП) - продуктов последовательного гидролиза  $ReF_7$  - показывают ИО спектры на рис. 9. Соединения  $ReOF_5$  и  $WF_6$  изоэлектронны и имеют близкие геометрические структуры, но замещение одного фтора на кислород вызывает значительную перестройку электронной оболочки. Первая интенсивная полоса от 14 до 15,5 эВ обусловлена  $O2p_x$ -электронами и  $F-F$ -антисвязывающими МО. Штриховой линией выделена область ионизации шести электронных пар, коррелирующих со связывающими МО  $2a_{1g}$ ,  $1t_{2g}$  и  $2e_g$   $WF_6$ . Низкая симметрия молекул  $ReOF_5$  и  $ReO_2F_3$  не позволяла однозначно установить значения ПИ для всех орбиталей р-типа. Для соединений  $WF_6-ReOF_5$  показана следующая корреляция уровней:

Таблица 3

Значения ПИ (эВ) для  $MOF_4$ 

MO	$MOF_4$	$WOF_4$	$ReOF_4$	$O_3OF_4$
$2b_2, d$			10,98	11,46
$5e, 02p_{\pi}$	14,3	14,24	14,48	14,86
$1a_2$	14,59	14,94	14,55	14,41
$4e$	15,1	15,62	15,2	15,05
$3b_1, 5a_1$	15,41		15,42	15,38
$3e$	15,92	16,25	15,97	15,81
$4a_1$	16,48	16,8	16,4	16,2
$2e$	17,4	17,7	17,6	17,4
$1b_2, 3a_1$	17,8	18,1	17,85	17,75
$2b_1$	18,5	18,5	18,4	18,4



Разность в энергиях ионизации  $F2p$ - и  $O2p$ -электронов (3,8 эВ) приводит к сдвигу центра тяжести полос несвязывающих и связывающих орбиталей в низко-энергетическую область на  $\sim 1$  эВ при замещении фтора на кислород в ряду  $WF_6 - ReOF_5 - ReO_2F_3 - ReO_3F$ .

В пятой главе рассмотрены ФЭ спектры и электронная структура ацетилацетонатных комплексов металлов  $MA_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) и их замещенных. В немногочисленных работах по ФЭ спектроскопии  $\beta$ -дикетонатных комплексов  $p$ - и  $d$ -элементов отношение полос противоречивое. С целью однозначного определения последовательностей орбитальных ПИ для широко распространенных  $\beta$ -дикетонатов металлов мы использовали изучение электронных эффектов замещения:



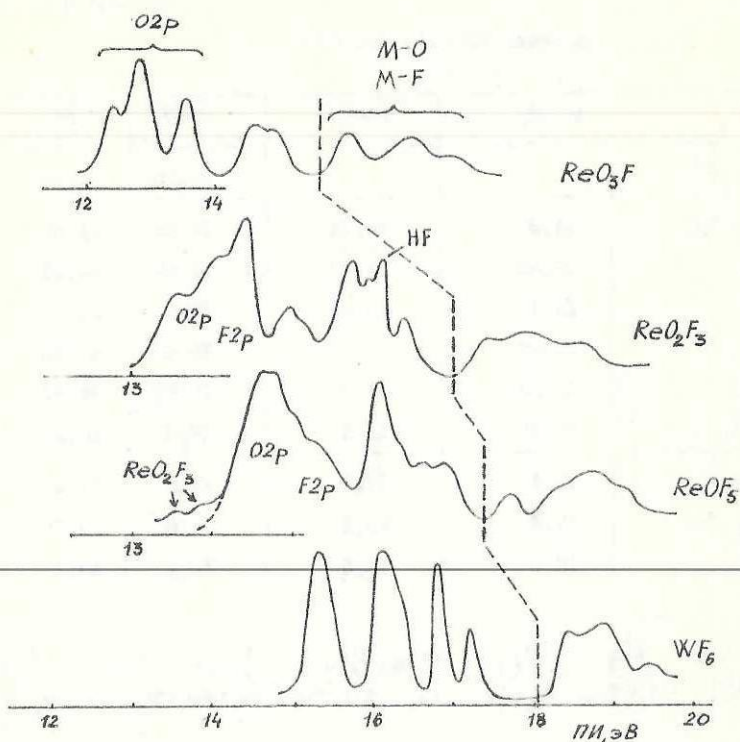
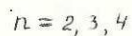
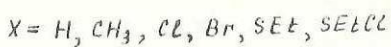
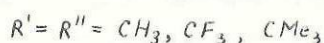
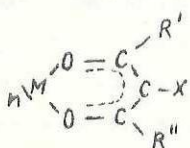


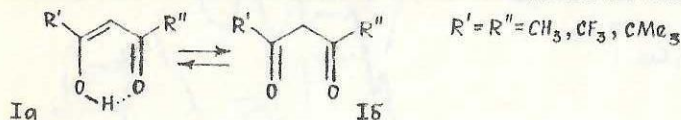
Рис. 9. X-спектры оксифторидов рения(VII) в сравнении со спектром  $WF_6$

а) металла; б) атомов кислорода в хелатных циклах; в)  $CH_3$  группы в  $\beta$ -положениях на группы  $CF_3$ ,  $C(CH_3)_3$ ; г)  $\gamma$ -водорода на атомы галогена и группы  $CH_3$ ,  $SC_2H_5$ ,  $SC_2H_4Cl$ .

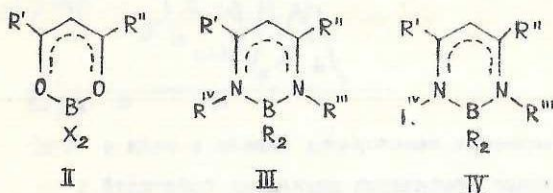


В качестве комплексообразователей рассмотрены  $p$ -элементы  $Al$  и  $Ga$ ,  $d$ -элементы  $Bc$ ,  $Zr$ ,  $Cr$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Rh$ ,  $Ni$ ,  $Cu$  и редкие земли цериевого и иттриевого рядов.

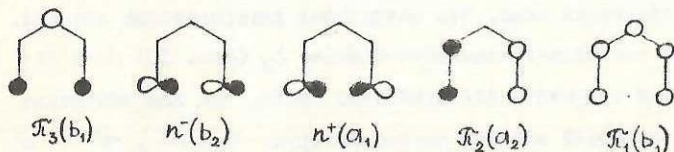
В первых разделах главы обсуждаются экспериментальные и расчетные результаты для двух таутомерных форм бета-дикетонатов Ia, Ib и монохелатных комплексов. В качестве модельных монохелатных



соединений изучены  $\beta$ -дикетонаты бора II и их азото-замещенные III, IV. В  $\beta$ -дикетонатах II при  $R', R'' = \text{Alk}$  две верхние МО, как и

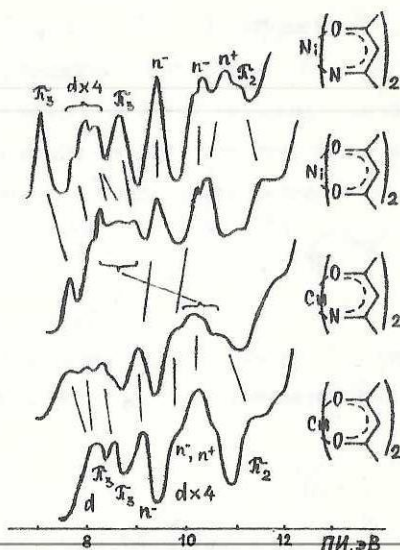


в енольной форме дикетонатов Ia, это  $\mathcal{K}_3^-$  и  $n^-$ -орбитала. Из пяти заполненных  $\mathcal{K}$ - и  $n$ -орбиталей лигандов ниже будем рассматривать три верхних  $\mathcal{K}_3$ ,  $n^-$  и  $n^+$ , так как  $\mathcal{O}$  полосы двух нижних  $\mathcal{K}_2$  и  $\mathcal{K}_1$  перекрываются широкими полосами  $\sigma$ -электронов.



Высокая степень локализации  $\mathcal{K}_3$ -МО на центральном углероде (50–55%) обусловила отрицательный эффективный заряд на данном атоме, что подтверждается РЭ спектрами и квантовохимическими расчетами. Из двух  $n_o$ -орбиталей симметричная комбинация ( $n^+$ ) имеет вклад  $2p-AO$  до 70–75%, а  $n^-$ -орбиталь – 50–55% (метод ШМН/2).

Рис. 10. ЭЭ спектры  
 $MA_2$  и  $M(AcAc)_2$   
 ( $M = Ni, Cu$ )



В плоских бис-хелатных комплексах никеля и меди с  $d-AO$  взаимодействуют четные комбинации лигандных орбиталей:

$$\pi_3(\sigma_{2g}) - d_{yz}; n^-(\sigma_{1g}) - d_{xy}; n^+(\sigma_g) - d_{z^2}, d_{x^2-y^2}.$$

В спектре  $NiA_2$  в области значений  $\Pi\Pi$  7 - 12 эВ лежат полосы  $\Pi O$  орбиталей - шести лигандных и четырех МЭ  $d-AO$ . В  $d^9$ -комплексе  $CuA_2$  неспаренный электрон ведет к мультиплетному расщеплению состояний иона, что затрудняет интерпретацию спектра. ЭЭ спектры ацетилацетониминатов  $M(AcAc)_2$  (рис. 10) дали дополнительные аргументы для отнесения полос, так как замещение  $O$  на  $NH$  в разной степени дестабилизирует  $\pi_3$ ,  $n^-$ ,  $n^+$  и  $d$ -электроны. Отнесение  $\Pi\Pi$  и корреляция уровней для  $MA_2$  и  $M(AcAc)_2$  ( $M = Ni, Cu$ ) показана на рис. 10. Расщепление двух  $\pi_3$ -орбиталей на 1,35 эВ в  $NiA_2$  и 0,35 эВ в  $CuA_2$  свидетельствует о включении  $Ni3d_{yz}$ -орбитали в  $\pi$ -систему хелатного цикла.



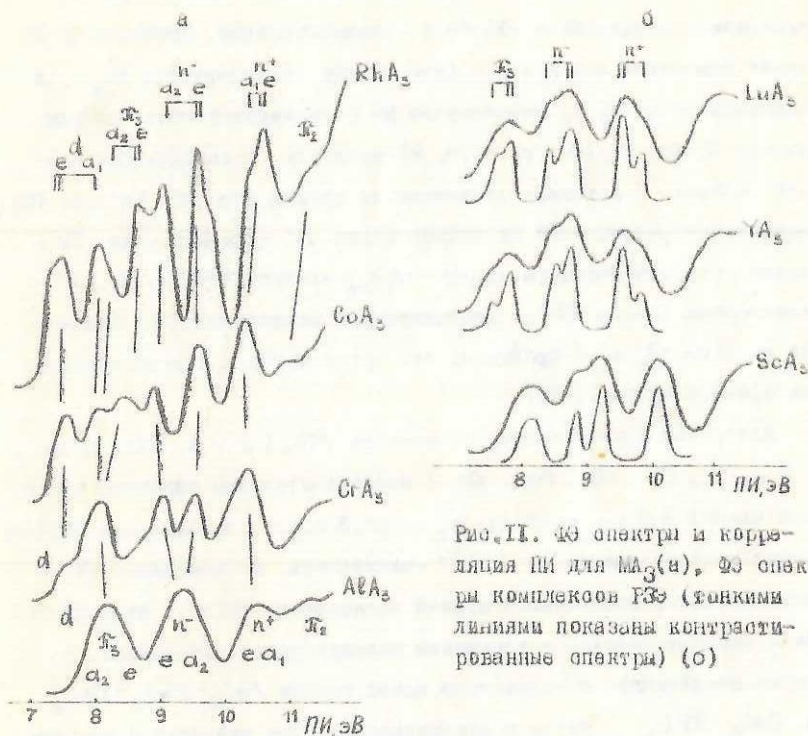


Рис. 11. XФ спектры и корреляция Пн для  $MA_3(a)$ , XФ спектры комплексов ГЭЭ (тонкими линиями показаны контрастированные спектры) (б)

Трис- $\beta$ -дикетонаты  $MA_3$  имеют симметрию  $D_3$ , при которой лигандные орбитали образуют вырожденные и невырожденные групповые орбитали:  $T_2 \rightarrow a_2 + e$ ;  $n^- \rightarrow a_2 + e$ ;  $n^+ \rightarrow a_1 + e$ . Выполненные расчеты показали, что межлигандные взаимодействия незначительное, поэтому величина а-а-расщепления в спектрах может служить критерием эффективности М-Л-взаимодействия. В комплексах  $AlA_3$  и  $GaL$  ( $L = A, PMA$ )  $np$ -орбиталь металла наиболее эффективно взаимодействует с  $n^-(a_2)$ -орбиталью. В спектрах  $AlA_3$  нам не удалось обнаружить расщепление трех первых полос (рис. 11), тогда как более высокая ковалентность связей галлия привела к  $n^-(e)$ -расщеплению до 0,34 эВ.

В трио- $\beta$ -дикватриатах переходных металлов достаточно рас-  
считывать только  $M(n-1)d-L$ -взаимодействие. Поскольку  $d-AO$   
имеет симметрию  $a_1 + e_t + e_e$  (два первые коррелируют с  $t_{2g}$ , а  
последняя - с  $e_g$ ), ковалентное  $M-L$ -взаимодействие стабили-  
зирует  $T_2(e)$ ,  $n^-(e)$  и  $n^+(a_1, e)$ -орбитали. В соединениях пер-  
вой половины переходных элементов до группы марганца (в т.ч.  $R3O$ )  
наибольшее расщепление наблюдается для  $n^-$ -уровней (рис. II)  
вследствие связывающего  $n^-(e) - d(e_e)$ -взаимодействия. В  $d^e$ -  
комплексах  $CoL_3$  и  $RhL_3$  дополнительно взаимодействуют близкие  
по энергии  $T_2$  и  $d$ -орбитали, что проявляется в  $a-e$ -расщеплении  
до 0,4-0,5 эВ (рис. II).

Для рядов трис-хелатных комплексов  $ML_3$  ( $L = A, ГАА$ ;  $M = Sc$ ,  
 $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ) последовательное снижение ионно-  
сти связей  $M-O$  ( $q_{Sc} = +1,1$ ;  $q_{Co} = +0,3$  а.е. в приближении ШТД/2)  
ведет к стабилизации  $n^-$  и  $n^+$ -электронов, но изменение  $ПМ(n)$   
немонотонное. Отклонением прямой зависимости  $ПМ(n)$  от  $q_M$  объяс-  
нено немонотонностью в изменения молекулярного потенциала. В  
рядах соединений  $d$ -элементов одной группы  $FeL_3 - RuL_3 - OsL_3$   
и  $CoL_3 - RhL_3$ , как и в рассмотренных выше фторидах и оксидах,  
с увеличением номера периода значения  $ПМ$  лигандных электронов  
возрастает. Но в ряду  $ScA_3 - YA_3 - LuA_3$  значения  $a-e$ -расщепле-  
ния в энергия лигандных уровней (рис. II) показали иную последо-  
вательность изменения ковалентности связей:  $ScA_3 > LuA_3 \gtrsim YA_3$ .  
Эти спектры комплексов лантаноидов  $LnA_3$  и  $Ln(\Delta PM)_3$  показали  
меньшее, но сравнимое с аналогичными комплексами  $d$ -элементов,  
проявление ковалентности связей, причем с возрастанием номера  
элемента расщепление уровней растет, и полосы сдвигаются в высо-  
коэнергетическую область на 0,2-0,3 эВ.

Замещение  $CH_3$ -групп в  $MA_3$  на  $C(CH_3)_3$  ведет к дестабилизации

$\pi_3^-$  и  $n^+$ -МО на 0,2-0,3 эВ, а сдвиг более делокализованных  $n$ -уровней достигает 0,5 эВ, так как здесь на индуктивный эффект накладывается "выталкивание" более глубокими  $\pi$ -МО заместителей. Фторирование двух метильных групп вызывает возрастание III

$\pi^-$ ,  $n^-$ -уровней и основных уровней атомом металлоактов на  $2,0 \pm 0,1$  эВ. Для выяснения природы такой стабилизации выполнены расчеты электронной структуры ряда  $AlA_3$ - $Al(GFA)_3$ - $Al(GFA)_3$ , а также рассчитаны заряды атомов в приближении потенциала основного состояния из F0 химсдвигов.

Таблица 4

Эффективные заряды атомов (в а.е.), вычисленные из химических сдвигов, их изменения на атомах ( $\Delta q$ ) и в координационных средах ( $\Delta Q$ )

Соединения	Al	O	C <sub>F</sub>	C <sub>G</sub>	C <sub>X</sub>	H,F
AlA <sub>3</sub>	0,649	-0,270	0,173	-0,134	-0,066	0,03
Al(GFA) <sub>3</sub>	0,682	-0,263	0,160	-0,123	0,459	-0,142
$\Delta q$	0,033	0,007	-0,013	0,011	0,526	-0,172
$\Delta Q$	0,033	0,042	-0,078	3,150	3,150	-3,096

Расчитанные заряды всех атомов (табл. 4)  $AlI_3$  позволили представить химический сдвиг в виде суммы двух слагаемых  $\Delta E_{св}^A = k^A q_A + \sum (q_B / R_{AB})$ . Первое определяет вклад в  $\Delta E_{св}$  собственного заряда атома, а второе - вклад молекулярного потенциала. Показано, что решающий вклад в увеличение на 2 эВ энергии ионизации вносит изменение молекулярного потенциала вследствие потери атомами C<sub>X</sub> трех единиц заряда. Неожиданный результат - возрастание в  $Al(GFA)_3$  электронной плотности на C<sub>F</sub> - подтверждается квантовохимическими расчетами и



объясняется, во-первых, поляризацией облака  $\pi$ -электронов диполями  $C^+F_3^-$ , во-вторых, положительным мезомерным эффектом атома фтора. Аналогично можно показать, что понижение ПИ для  $\pi_3$  и  $n$ -орбиталей в ряду  $AlCl_3 - GaCl_3 - ScCl_3$  вызвано не возрастанием отрицательного заряда лигандов, а значительным увеличением расстояния M-O, т.е. изменением молекулярного потенциала.

Высокий отрицательный заряд на атомах углерода в  $\gamma$ -положении и достигающий 50% вклад  $C_\gamma$  в лигандную ВЭЮ  $\pi_3$  предпологают значительное мезомерное взаимодействие при введении гетероатомов в  $\gamma$ -положение в  $M(A-X)_n$ . Теоретическое рассмотрение электронных эффектов замещения на примерах  $M(O_2C_2H_2X)_3$ , ( $M = Al, Sc, Cr, Co$ ;  $X = H, Cl, Br$ ) показало преобладание мезомерного эффекта над индуктивным для энергии  $\pi_3$ -электронов и незначительное изменение заряда металла при введении  $\gamma$ -заместителей.

ЭЭ спектры подтвердили предсказанное расчетом спектроскопическое проявление мезомерного взаимодействия заместителей с  $\pi$ -системой металлоциклов (табл. 5). В то же время ЭЭ-спектры не показали значительную зависимость энергии уровней заместителя от вида комплексообразователя, так как сдвиг полос  $n_X$ -уровней не превышает 0,2 эВ (табл. 5). Следовательно, нельзя переоценивать перенос электронной плотности  $X \rightarrow M$  по мезомерному механизму.

ЭЭ спектры трис-ацетилацетонатов КЭ позволили переинтерпретировать опубликованный ранее ЭЭ спектр  $ZrA_4$ , показано, что четыре первые широкие полосы обусловлены групповыми орбиталями лигандных МО  $\pi_3$ ,  $n^-$ ,  $n^+$  и  $\pi_2$ , соответственно. Аналогичная последовательность наблюдается для тетраakis- $\beta$ -дикетонатов европия  $[Eu(\GammaFA)_4]^-M^+$  ( $M = K, Cs$ ), исследованных впервые в газовой фазе.

Значение вертикальных  $\Pi$  (эВ) для некоторых  $\gamma$ -замещенных  $\beta$ -ацетилацетонатов металлов  $M(A-X)_n$

Соединения	M	$\Pi_3$	$\Pi^-$	$\Pi_x$
$AlA_3$		8,10	9,27	
$Al(AMe)$		7,75	9,03	
$Al(ACE)$		8,08	9,59	11,43
$CrA_3$	7,50	8,18	9,00; 9,50	
$Cr(ACE)_3$	7,65	8,19	9,33; 9,85	11,45
$Cr(ASET)_3$	7,35	7,77	9,24; 9,68	8,25; 10,95
$Al(ASET)_3$		7,8	9,50	8,33; 11,02
$Ga(ASET)_3$		7,73	8,23; 9,67	8,29; 11,17
$Cu(ASET)_2$	10,2	7,80	9,0; 9,78	8,4
		8,41		

В шестой главе рассмотрены результаты изучения ФЭ спектров паров аддуктов бис- и трис-  $\beta$ -дикетонатов металлов с нейтральными моно- и бидентатными лигандами.

Как известно, координационно ненасыщенные ацетилацетонаты кобальта, никеля и лантаноидов в конденсированной фазе существуют в виде ассоциатов или аддуктов с  $\sigma$ -донорными молекулами. При образовании донорно-акцепторной связи  $MA_n \cdot L$  возможен перенос электронной плотности по  $\sigma$ -связям на фрагмент  $MA_n$  и  $\pi$ -донирование  $MA_n \rightarrow L$  на вакантные  $\pi^*$ -орбитали нейтрального лиганда. Изменение энергии уровней партнеров при координации, зависящее от эффективности взаимодействия по  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталям и изменения молекулярных потенциалов, наиболее достоверно можно установить из газофазных ФЭ спектров.

В первом разделе главы приведены данные из ФЭ спектров свободных нейтральных лигандов, использованных в аддуктах:  $OPPh_3$ ,  $OP(NMe_2)_3$ ,  $HC(O)NMe_2$ ,  $2,2'-C_5H_4N-C_5H_4N$ ;  $1,10-C_{12}N_2H_{10}$  (фенаントролин).

ФЭ спектр продуктов изомерии  $\alpha$ -формы  $NiA_2 \cdot Dipy$  (рис. 12) представляет собой сумму спектров свободных  $NiA_2$  и  $Dipy$ , так как в пределах погрешности эксперимента (0,03 эВ) положение максимумов полос совпадает. По-видимому, в ионизационной кювете при температуре 180–190°C происходит диссоциация аддукта, сохранение энергии всех уровней партнеров при координации представляется маловероятным. В спектре  $\beta$ -формы, полученной при более низкой температуре, наблюдается сдвиг полос уровней  $NiA_2$  в область меньших энергий на 0,2 эВ. ФЭ спектры двух форм  $CoA_2 \cdot Dipy$  также показали более высокую степень диссоциации в газовой фазе паров  $\alpha$ -формы и незначительное изменение ПИ орбиталей  $CoA_2$  и  $\pi$ -электронов  $Dipy$  при образовании аддукта (0,1–0,3 эВ).

В аддуктах  $EuA_3 \cdot Phen$ ,  $LuA_3 \cdot Phen$  значения потенциалов ионизации (КИ), локализованных на фрагментах  $LnA_3$ , в сравнении со свободными трис-хелатными комплексами ниже на 0,3–0,4 эВ. Для  $\pi$ -ИО фенаントролина  $\Delta$  ПИ оценено в 0,5 эВ, но для  $n$ -орбиталей азота перекрытие полос не позволило установить значения ПИ.

Дестабилизация уровней  $Eu(PhA)_3$  в аддукте  $Eu(PhA)_3 \cdot Phen$ , как следует из ФЭ спектра (рис. 13), составляет 1,0–1,2 эВ. При изучении ФЭ спектров аддуктов  $LnL_3 \cdot 2OP(NMe_2)_3$  обнаружено их частичное разложение в газовой фазе. Например, в спектре  $Eu(PhA)_3 \cdot 2OP(NMe_2)_3$  (рис. 14) две слабые полосы в области 8,0–8,5 эВ свидетельствуют о присутствии в кювете незначительного количества свободного фосфинооксида. Сдвиги полос в аддуктах



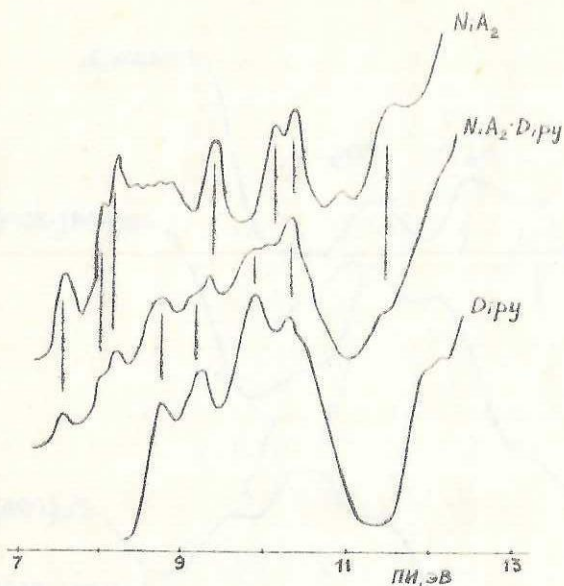


Рис. 12. ФЭ спектры  $NiA_2$ ,  $\alpha$ -формы  $NiA_2 \cdot Dipy$  и  $Dipy$

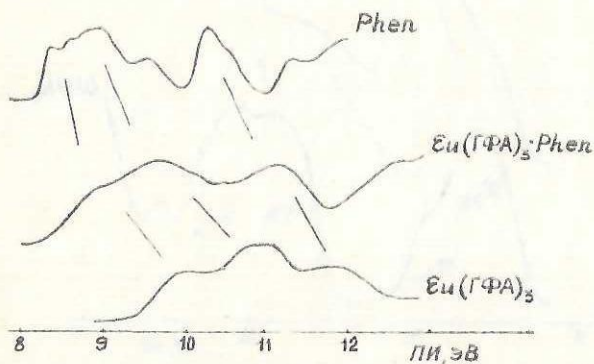


Рис. 13. ФЭ спектры  $Eu(ГФА)_3 \cdot Phen$  и свободных  $Eu(ГФА)_3$ ,  $Phen$

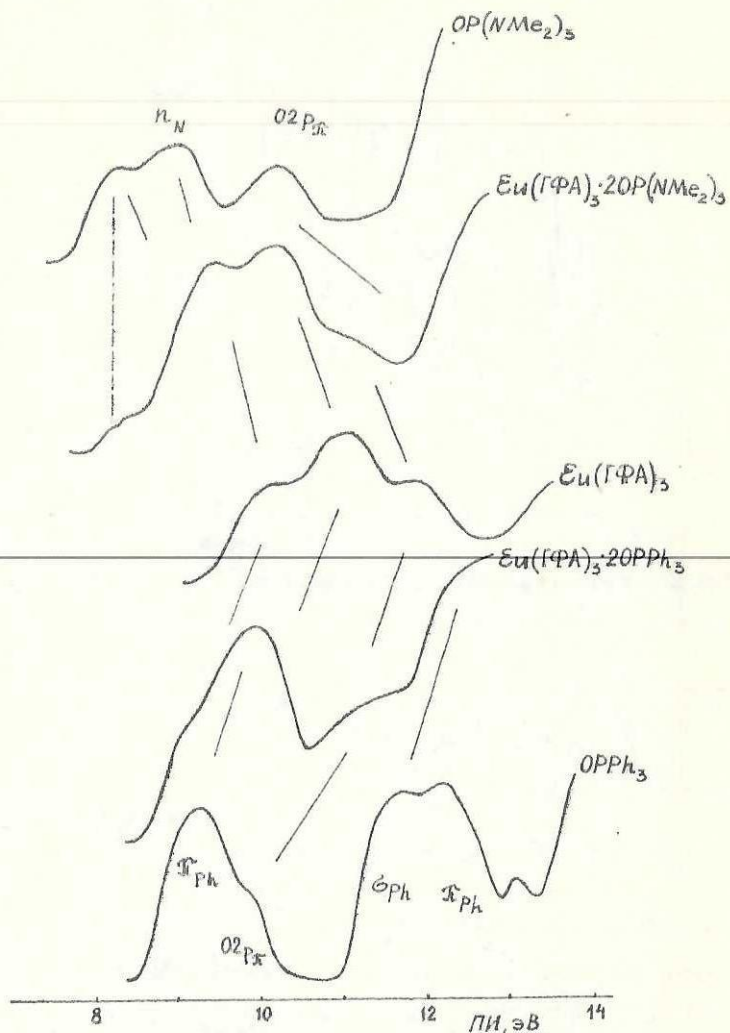


Рис. 14. ФУ спектры аддуктов  $\text{Eu}(\text{ГФА})_3$  с фосфинооксидами

$E_u(\Gamma_{2A})_3$  в фосфиноксидах относительно спектров свободных партнеров показаны на рис. 11. Несомненно, большой базисной стабилизацией орбиталей, локализованных на органических кольцах (0,5-0,6 эВ) при координации  $OPPh_3$ . Но для аддуктов этого же лиганда с  $Dy(\Delta PM)_3$  не обнаружено смещения уровней  $C_6H_5$ -групп, тогда как полем  $F_3^-$  и  $n^-$  в  $Dy(\Delta PM)_3$  сдвигаются в низкоэнергетическую область на 0,5 эВ. Принимая во внимание рассмотренную выше природу стабилизации уровней при переходе от  $M_3$  к  $M(\Gamma_{2A})_3$ , возрастание ИЧ электронов  $C_6H_5$ -группы в комплексе  $E_u(\Gamma_{2A})_3 \cdot 2OPPh_3$ , следует приписать положительному потенциалу  $CF_3$ -группы, а не переносу электронной плотности.

Полученные из ИЧ спектров смещения уровней при аддуктообразовании использованы для калибровки шкалы энергии в полученных нами РЭ спектрах. Показано, что энергия связи электронов металла изменяется в последовательности  $E_u(\Gamma_{2A})_3 \cdot 2H_2O > E_u(\Gamma_{2A})_4 \cdot M > E_u(\Gamma_{2A})_3 \cdot 2L$  ( $L = OPPh_3, OP(NMe_2)_3$ ;  $M = K, Cs$ ).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения в газовой фазе фотоэлектронных спектров легко гидролизующихся, агрессивных и окисляющихся с частичным разложением соединений. Получены и интерпретированы ИЧ спектры свыше 750 комплексных соединений и лигандов.

2. Впервые установлены значения потенциалов ионизации, последовательность уровней и закономерности электронности строения для соединений переходных элементов: гексафторидов  $MF_6$  ( $M = Mo, W, Re, Os, Ir$ ); пентафторидов ванадия, тантала и ниобия; тетраоксидов  $RuO_4, OsO_4$ , оксидов  $VO_3, ReO_3F, ReO_2F_3$ ,



$ReOF_5$  и  $MOF_4$  ( $M - Mo, W, Re, Os$ ). Показано, что во всех соединенных переходных металлов основной вклад в ковалентное связывание носит  $M(n-1)d-1$  взаимодействие по  $\delta$ - или  $\mathcal{E}$ -типу, а роль валентных  $s$ - и  $p$ -орбиталей металла в связывании незначительна.

3. Показана корреляция между уровнями изоэлектронных молекул переходных и переходных элементов на примерах  $TeF_6 - MoF_6$ ,  $AzF_5 - VF_5$  и  $CrF_3 - VVF_3$ . В частности, для гексафторидов установлено, что связывающей  $F2p_x$ -орбитали  $2t_{1u}$   $TeF_6$  в гексафторидах  $d$ -элементов соответствует несвязывающая  $3t_{1u}$ , т.е. имеет место инверсия  $p_x$  и  $p_y$ -типа симметрии  $t_{1u}$ .

4. В соединенных  $d$ -элементах, за исключением редких земель, замещение  $3d$ -элемента на  $4d$ - и  $5d$ -элемент вызывает стабилизацию связывающих и, в меньшей степени, несвязывающих уровней, что свидетельствует о возрастании ковалентности. В группе скандия наибольшее проявление ковалентности наблюдается для соединенной оксидия; в рядах  $\beta$ -дикобальтов лантаноидов последовательное понижение энергии  $5d$ -орбитали и лантаноидное окатие ведут к стабилизации и возрастанию величины расщепления лигандных уровней, но изменения не имеют монотонный характер.

5. Показано, что увеличение валентности металла от 4 до 8 в рядах  $TiX_4 - VOX_3 - CrO_2X_2 - MnO_3X - RuO_4$  ( $X = F, Cl$ ) реализуется последовательной стабилизацией  $M(n-1)d-L$ -связывающих пяти электронных пар, например, на орбиталях  $1e$  и  $2t_2$  для  $TiX_4$  и  $RuO_4$ . В случае гексафторидов  $MoF_6$  и  $WF_6$  "ковалентная" стабилизация трех четных уровней  $2e_g$ ,  $1t_{2g}$  и  $2a_{1g}$  составляет 12,0 и 12,3 эВ соответственно, или 2,0 эВ на одну M-F-связь.

6. Обнаруженное в ФЭ спектрах соединенных  $5d$ -элементов ано-мально высокое спин-орбитальное расщепление некоторых лигандных

уровней, например,  $2t_{1u} Wf_6$ ,  $3t_2 OsO_4$ ,  $4e ReOF_5$ , свидетельствует о включении (в приложении МО ЛКАО) в волновые функции этих МО до 4% заполненных  $M(n-1)$   $p$ -орбиталей. Аналогичное смешивание с валентными МО остовных АО  $(n-1)p^6$  имеет место для в комплексах всех  $d$ -элементов.

7. Определены значения потенциалов ионизации и последовательность трех пар верхних лигандных уровней и уровней  $d$ -электронов для ацетилацетонатов  $M(AA)_2$  ( $M=Ni, Co, Cu$ ),  $M(AA)_3$  ( $M=Al, Sc, Cr, Fe, Co, Rh$ ),  $M(AA-X)_3$  ( $X=Cl, Br, Me, SEt$ ), ацетилацетонимминатов  $Ni(Acim)_2$ ,  $Cu(Acim)_2$ ,  $Sc(Acim)_3$ ,  $Lu(Acim)_3$  и монохелатных комплексов  $R_2B(dik)$ . Впервые изучены УФ спектры координационно ненасыщенных ацетилацетонатов и дивалентных металлов лантаноидов, аддуктов трис- $\beta$ -дикетонатов  $LnA_3$ ,  $Ln(\Delta PM)_3$ ,  $Eu(GFA)_3$  с нейтральными лигандами  $OP(NMe_2)_3$ ,  $OPPh_3$ ,  $Phen$ ,  $Dipy$ , а также тетраис- $\beta$ -дикетонатов  $Eu(GFA)_4^- M^+(M=K, Cs)$ .

8. Показано, что основной вклад в ковалентное связывание  $M-O$  в дикетонатных комплексах переходных элементов вносят симметричные и антисимметричные комбинации  $n$ -орбиталей кислорода, перекрывающиеся с  $d$ -АО металла. Включение  $d$ -АО металла в  $\mathcal{X}$ -систему металлоциклов экспериментально обнаружено для  $d^6$  ( $Co, Rh$ ) и  $d^8$  ( $Ni$ ) комплексов.

9. Впервые показано, что стабилизация на 2эВ валентных и остовных уровней в трис- $\beta$ -дикетонатных комплексах алюминия,  $d$ -элементов и европия, сопровождающая фторирование метильных групп ацетилацетона, обусловлена преимущественно высоким положительным потенциалом от  $CF_3$ -группы в области хелатных циклов; поляризация  $\mathcal{X}$ - и  $\epsilon$ -электронов шестичленных металлоциклов приводит к увеличению электронной плотности на карбонильных углеро-

дах и к ослаблению ионного связывания на 20-25%, ковалентная составляющая связей при этом заметно не изменяется.

Ю. В аддуктах трио- $\beta$ -дикетонатов  $LnA_3$ ,  $Ln(ДПМ)_3$ ,  $Eu(ГФА)_3$  с донорными лигандами, например,  $OP(NMe_2)_3$ ,  $Phen$ , перенос электронной плотности  $L' \rightarrow M_2$  и молекулярные потенциалы ведут к отрицательному сдвигу уровней трио-хелатов и положительному сдвигу уровней донорного лиганда на 0,5-1,0 эВ. Аналогичные изменения наблюдаются в энергиях связи внутренних уровней по рентгено-электронным данным.

II. Высокая характеристичность ЭЭ спектров позволяет анализировать молекулярный состав паров исследуемых соединений, что использовано для изучения летучести и стабильности  $\beta$ -дикетонатных комплексов, продуктов термической деструкции.

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:

1. Бовна В.И., Вилесов Ф.И. Фотоэлектронная спектроскопия свободных молекул. Структура и взаимодействие молекулярных орбиталей // Успехи фотоники. Изд-во ИГУ, 1975, № 5, С. 3-149.
2. Нефедов В.И., Бовна В.И. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987. - 347 с.
3. Нефедов В.И., Бовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. М.: Наука, 1989. - 201 с.
4. Бовна В.И., Вилесов Ф.И., Лопатин С.Н. ЭЭ спектры гидразина и ряда его алкилпроизводных // Оптика и спектроскопия, 1975. Т. 38, № 2, С. 259-262.
5. Бовна В.И., Лопатин С.Н., Петцольд Р., Вилесов Ф.И. ЭЭ спектры и электронная структура ряда фосфорильных соединений // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9, № 1, С. 9-12.
6. Зверев В.В., Бовна В.И., Китаев М.П., Вилесов Ф.И. ЭЭ



спектры и электронное строение азина формальдегида // Журн. структурн. химии. 1975. Т. 16, № 6. С. 1032-1035.

7. Зверев В.В., Вилесов Ф.И., Вовна В.И. и др. ФЭ спектры и внутримолекулярные взаимодействия в соединенных четырехкординированного фосфора // Изв. АН СССР. Сер. химия. 1975. № 5. С. 1051-1057.

8. Зверев В.В., Вовна В.И., Пылаева Т.П. и др. Электронное строение и ФЭ спектры некоторых метил- и фенилгидразонов // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11, № 8. С. 1719-1724.

9. Вилесов Ф.И., Вовна В.И., Лопатин С.Н. ФЭ спектры, электронная и пространственная структура фенилгидразонов // Теор. и экпер. химия. 1976. Т. 12, № 2. С. 237-241.

10. Вовна В.И., Дудин А.С., Авхутский Л.М. и др. ФЭ спектры летучих фторидов рения // У Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов: Тез. докл. Днепрпетровск, 1976. М.: Наука, 1978. С. 70.

11. Вовна В.И., Лопатин С.Н., Дудин А.С. Корреляция фото-электронных и электронных спектров гексафторидов Mo, W, Re // Всесоюз. семинар по физике ВУФ излучения и взаимодействия излучения с веществом: Тез. докл. Ленинград. Изд-во ЛГУ, 1978. С. 174-177.

12. Дудин А.С., Вовна В.И., Раков Э.Г., Лопатин С.Н. Синтез и фотоэлектронные спектры летучих фторидов рения(VI) и рения(VII) // Изв. ВУЗов. Сер. химия и химическая технология. 1976. Т. 21, № 11. С. 174-186.

13. Вовна В.И., Дудин А.С., Авхутский Л.М. и др. Фотоэлектронные спектры и электронная структура летучих фторидов рения // Журн. неорг. химии. 1979. Т. 24, в. 8. С. 2048-2053.

14. Вовна В.И., Дудин А.С., Лопатин С.Н., Раков Э.Г. Фото -

электронные спектры гексафторидов переходных металлов  $ReF_6$  и  $OsF_6$  с открытыми оболочками // Коорд. химия, 1980. Т. 6, в. 10. С. 1580-1584.

15. Вовна В.И., Дудин А.С., Клещевников А.М. и др. ФЭ спектры и электронная структура оксигексафторидов  $Mo$ ,  $W$ ,  $Re$  и  $Os$  // Координ. химия, 1981. Т. 7, в. 4. С. 575-580.

16. Вовна В.И., Дудин А.С., Лонатин С.Н. Фотоэлектронный спектр гексафторида иридия // УИ Всесоюз. симп. по химии неорганич. фторидов: Тез. докл. Новосибирск, 1981. С. 80.

17. Вовна В.И., Горчаков В.В., Кошелев В.А. и др. ФЭ спектры мономерных и тримерных пентафторидов переходных металлов // Там же. С. 84.

18. Вовна В.И., Горчаков В.В., Мамаев А.Ю. и др. Рентгеноэлектронные спектры некоторых  $\beta$ -дикетонатов европия(III) // Координ. химия, 1984. Т. 10, в. 10. С. 1362-1367.

19. Вовна В.И., Горчаков В.В., Петраченко Н.Е. и др. Рентгеноэлектронные, фотоэлектронные спектры и электронная структура бета-дикетонатов европия // XIV Всесоюз. совещ. по рентген. и электрон. спектроскопии: Тез. докл. Иркутск, 1984. С.31.

20. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура молекул фторидов и оксифторидов  $d$ -элементов // Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь: Междуз. сб. - Владивосток. Изд-во ДВГУ, 1986. С. 138-164.

21. Борисенко А.В., Вовна В.И., Горчаков В.В., Коротких О.А. Фотоэлектронные спектры и электронное строение некоторых  $\beta$ -дикетонатов бора // Журн. структ. химии. 1987. Т. 28, № 1. С.147-149.

22. Вовна В.И., Связывающий характер и  $3$ - $p$ -гибридизация орбиталей молекул гидридов по данным ФЭ спектроскопии // Журн. структ. химии. 1987. Т.29, № 5. С. 166-168.

23. Тополь И.А., Вовна В.И., Казачен М.В. Электронное строение и  $\Phi\Phi$  спектры тетраоксидов осмия и рутения // Теорет. и экспер. химия. 1987. Т. 23, № 4. С. 456-461.

24. Вовна В.И., Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Зиятдинов А.М. Рентгеноэлектронные спектры и электронная структура хелатных комплексов европия // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 10. С. 2403-2408.

25. Вовна В.И., Тополь И.А., Лопатин С.Н., Кошелев В.А. Фотоэлектронные спектры и электронное строение  $VF_5$  и  $VOF_3$  // Теорет. и экспер. химия. 1988. Т. 24, № 3. С. 348-353.

26. Вовна В.И. Сравнительный анализ электронного строения и химической связи молекул фторидов р- и d-элементов // Уш Все - союзн. симп. по химии неорг. фторидов: Тез. докл. 1987. М.: Наука. С. 80.

27. Вовна В.И., Горчаков В.В., Чередниченко А.И. Фотоэлектронная спектроскопия бета-дикетанатных комплексов // Строение вещества и свойства молекул: Межвуз. сб. Владивосток. Изд-во ДНГУ. 1987. С. 93-122.

28. Гринцевич П.П., Вовна В.И., Царев В.И., Шапкин Н.П. Электронное строение некоторых этилендимино-бис(ацетилацетонатных) комплексов 3d-элементов // Там же. С. 123-134.

29. Юдин Д.В., Петраченко Н.Е., Вовна В.И. Диалоговый подход к решению обратных задач обработки в интерпретации  $\Phi\Phi$  спектров/ Там же. С. 160-177.

30. Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура фторидов и оксифторидов переходных металлов // Коорд. химия. 1988. Т. 14, в. 10. С. 1299-1321.

31. Юдин Д.В., Петраченко Н.Е., Гринцевич П.П., Вовна В.И. Обработка и анализ  $\Phi\Phi$  спектров, полученных с использованием



Виталий Иванович Вовня

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
СО ФТОР- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ ПО ФОТОЭЛЕКТ-  
РОННЫМ ДАННЫМ

Автореферат

ВД-07272. Подписано в печать 16.05.89. Формат 60x84 I/I6.  
Офсетная печать. Усл.печ.л. 2,5. Уч.-изд.л. 2,0. Тираж 120 экз.  
Бесплатно. Заказ 44.

---

Офсетно-ротапринтный цех РИО ДВО АН СССР

690600, Владивосток, Ленинская, 50