

УДК 544.171.6:544.18

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА
[Co(CO)₄GeCl₃ И Co[Ge(C₆H₅)₃](CO)₃[P(C₆H₅)₃]****А.В. Максимова¹, В.Г. Власенко¹, А.В. Козинкин¹, О.В. Куликова¹, С.С. Подсухина¹,
В.Н. Уваров²**¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: anyuto4ka2006@rambler.ru

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

Статья поступила 20 января 2014 г.

Электронная структура двух биядерных гетеролигандных металлокомплексов с Co—Ge связью Co(CO)₄GeCl₃ и Co[Ge(C₆H₅)₃](CO)₃[P(C₆H₅)₃] была исследована методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности. Совместный анализ тонкой структуры CoKβ₅-спектров и данных расчета позволяет сопоставить характеристики компонентов спектра и определить химические взаимодействия в молекулах.

DOI: 10.15372/JSC20150314

Ключевые слова: рентгеновские спектры эмиссии, метод теории функционала плотности, электронное строение, гетероядерные карбонильные комплексы кобальта.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы с химическими связями между переходными металлами и элементами IV группы (кремний, германий, олово и свинец) представляют значительный интерес [1] в связи с определением природы σ- и π-связывания в этих соединениях. Анализ связей Co—M в комплексах Co(MX₃)(CO)₄ (M = Si, Ge, Sn и X = галид или органическая группа), проведенный с использованием метода ⁵⁹Co ЯКР, дал подтверждение значительного вклада π-связывания для Co—Ge и Co—Sn в этих соединениях [2]. Существование π-связывания для Co—Si в комплексах Co(SiCl₃)(CO)₄ также было постулировано в [3]. Электронное строение комплексов вида Co(CO)₄MCl₃ (M = Si, Ge) рассматривалось ранее в работах [4—6] на основе анализа фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и квантово-химических расчетов. Была проведена интерпретация отдельных линий ФЭС этих соединений и сделан вывод об отсутствии обратной π-дотации вдоль связи Co—M.

С целью детального изучения электронного строения гетероядерных комплексов с Co—M связями в настоящей работе проведено исследование электронного строения комплексов Co(CO)₄GeCl₃ и Co[Ge(C₆H₅)₃](CO)₃[P(C₆H₅)₃] методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов на основе теоремы функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеноспектральные исследования. Рентгеновские эмиссионные CoKβ₅-спектров были получены на длинноволновом рентгеновском спектрографе конструкции Блохина ДРС-2М

с кварцевым кристалл-анализатором с плоскостью отражения ($13\bar{4}0$), которая находится под углом 14° к поверхности кристалла (1010). В качестве источника рентгеновского излучения, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию в образце, использовали рентгеновскую запаянную трубку БХВ-7Cu при напряжении 40 кВ и токе 60 мА. С целью увеличения светосилы спектрографа образец крепили во флуоресцентной камере под углом $\approx 15^\circ$ к основной плоскости спектрографа, что обеспечивало отбор излучения с большей, по сравнению с серийным прибором, поверхности образца. Контроль накопления продуктов радиолиза комплексов проводили по изменению характеристик $\text{CoK}\beta_1$ -спектров до и после съемок $\text{CoK}\beta_5$ -спектров. С целью минимизации влияния продуктов радиолиза на результаты эксперимента проводили замену облучаемого образца в течение экспозиции. Рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_1$ - и $\text{CoK}\beta_5$ -спектры регистрировали на фотопленку РТ-3.

Методы расчета электронного строения. Квантово-химические расчеты электронного строения двух гетероядерных комплексов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ проводили методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного комплекса Gaussian-03 [7]. Предварительно молекулярную структуру комплексов оптимизировали с использованием функционалов B3LYP [8, 9], B3PW91, MPW1PW91 [10] и SVWN [11] с одинаковым валентно-расщепленным базисом TZVP [12, 13] для всех атомов, входящих в молекулу. Координаты атомов, необходимые для расчетов, были взяты из кристаллографических данных соединений $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ [14] и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [15].

Энергии рентгеновских переходов E_{ij} вычисляли как разность между энергиями валентных ε_i и внутренних уровней ε_j , найденных в приближении "замороженных" орбиталей (вертикальные потенциалы ионизации по теореме Купманса):

$$E_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (1)$$

Интенсивности рентгеновских переходов с занятых молекулярных орбиталей на основную атомную орбиталь j атома A вычисляли по формулам [16]:

$$I_{ij} \propto \left| \int \varphi_i^A(r)(er)\varphi_j(r)d\tau \right|^2 = N \left| \int \sum_A \varphi_{2s}^A(r)(er) \sum_A C_{jp} \varphi^A(r)d\tau \right|^2, \quad (2)$$

$$I_{ij}^A \sim N \sum_i |C_{ij}^A|^2, \quad (3)$$

где C_{ij}^A — коэффициенты ЛКАО, с которыми в избранные МО входят АО i и j ; N — нормировочный множитель; e -заряд электрона. Для получения эмиссионного $\text{CoK}\beta_5$ -спектра найденные из расчета коэффициенты C_{ij}^2 ($i = 4p$) суммировали по формуле (3) для атомов кобальта. При построении рентгеновских эмиссионных спектров дискретные линии, возникающие за счет переходов с определенных МО, уширялись на лоренцову функцию с шириной $\gamma = 0,7$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная структура комплексов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ была изучена методом ТФП в сопоставлении с полученными ранее данными РСА. Расчеты, проведенные с различными функционалами, показали, что наименьшие отклонения как по величинам межатомных расстояний, так и углов между связями были получены при использовании однопараметрического гибридного функционала MPW1PW91 (базис TZVP). Для данной схемы расчета среднее отклонение теоретических межатомных расстояний от эксперимента составило около $0,02 \text{ \AA}$, углов — не более $0,5^\circ$. Использование других функционалов в настоящей работе дают вдвое большие ошибки. Наилучшие оптимизированные параметры (избранные длины связей и углы) структур молекул $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, полученные при достижении минимума на поверхности потенциальной энергии, приведены в табл. 1, вид оптимизированных структур показан на рис. 1. Как видно из данных табл. 1, значения всех полученных теоретических расстояний для обеих молекул получились сравнимы с экспериментальными величинами. Анализ молекулярной структуры $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ показал, что она имеет симметрию, близкую к C_{3v} . Экваториальные карбонильные группы и атомы хлора образуют (за-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и теоретические избранные межатомные расстояния (Å) и углы между связями (град.) для комплексов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$

Связь	$\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$		$\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	
	Эксперимент [14]	Теория	Эксперимент [15]	Теория
Длина связи				
Co—Ge	2,310	2,342	2,342	2,369
Co—C(CO)	1,792±0,028	1,801±0,003	1,703±0,01	1,786±0,002
Ge—Cl	2,138±0,018	2,164±0,005		
Ge—C(Ph)			1,933	1,993±0,002
C—O	1,170±0,020	1,180±0,005	1,170±0,02	1,147±0,002
Co—P			2,260	2,268
P—C(Ph)			1,872	1,854±0,001
Угол				
Co—Ge—Cl	114,2±1,0	113,6±0,1		
Ge—Co—P			173	179,68
C—Co—C	119,4±1,0	119,4±0,1	120±2	119,3±1,6
Cl—Ge—Cl	104,5	104,4±0,2		
Co—C—O	173,4±1,0	178,6±0,5	178,2	179,0±0,1
C(Ph)—P—C(Ph)			104,4	103,6

торможенную) шахматную конформацию. Атом кобальта находится в тригонально-бипирамидальном окружении. Экспериментально найденное расстояние Co—Ge составляет 2,322 Å, что намного меньше суммы 2,467 Å ковалентных радиусов Co (1,263 Å) и Ge (1,204 Å) [14]. Такое укорочение расстояния может быть обусловлено увеличением кратности ковалентной гетероатомной связи Co—Ge. Геометрию молекулы $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ можно представить как тригонально-бипирамидальную с тремя карбонильными группами в экваториальной плоскости, образующими шахматную конфигурацию относительно шести фенильных групп, которые, в свою очередь, имеют заслоненную конфигурацию. Расстояние Co—P короче Co—Ge

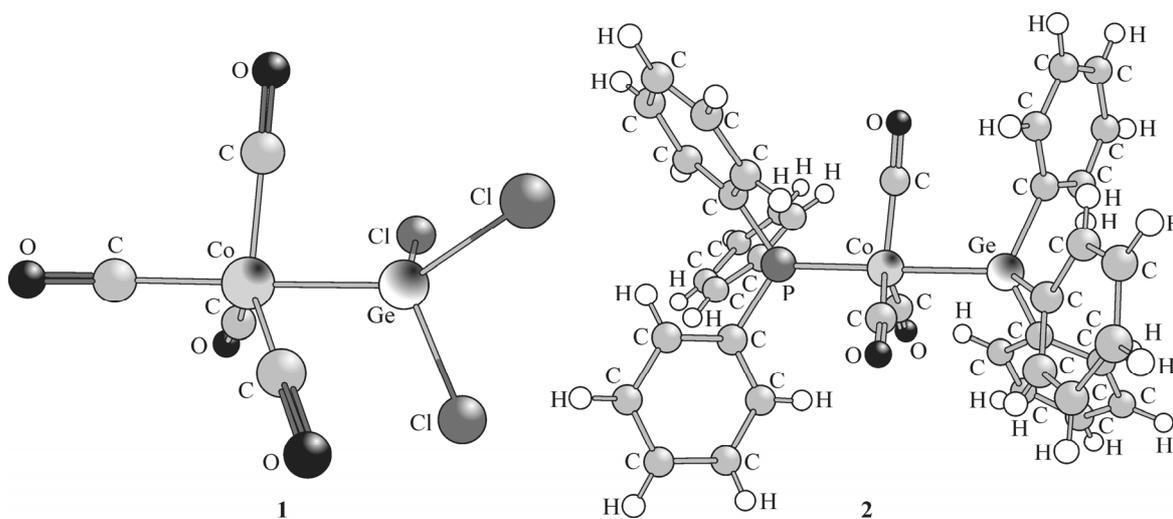


Рис. 1. Оптимизированные структуры молекул $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ (1) и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (2)

в соответствии с меньшим ковалентным радиусом P (1,073 Å) по сравнению с Ge (1,204 Å). Расстояние Co—Ge 2,342 Å в комплексе $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ несколько длиннее, чем таковое в комплексе $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$, но также короче суммы ковалентных радиусов, указывая на существенную роль многократного связывания в этом соединении.

Электронное строение комплексов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ и $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ изучено методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии высокого разрешения на основе анализа $\text{CoK}\beta_5$ -спектров этих соединений. Известно [17], что тонкая структура рентгеновских эмиссионных $\text{K}\beta_5$ -спектров формируется в результате разрешенных правилами отбора электронных переходов с верхних заполненных уровней или валентной полосы на внутреннюю вакансию и передает энергетическую структуру МО комплекса. Интенсивности компонентов рентгеновских флуоресцентных спектров пропорциональны квадратам коэффициентов C_{ij}^2 соответствующих АО (формулы (2) и (3)). Таким образом, рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_5$ -спектры ($4p \rightarrow 1s$) позволяют получить картину распределения $4p$ -орбиталей кобальта по валентной полосе исследованных комплексов, а интегральные интенсивности компонент спектра пропорциональны степени участия $\text{Co}4p$ -АО в МО соединений, образованных в результате химического связывания атомов. Так как вклады $\text{Co}4p$ в МО комплекса весьма малы (несколько процентов), то возмущающее воздействие этих АО на молекулярные орбитали лигандов также незначительно, что позволяет использовать характеристики уровней свободных лигандов для интерпретации электронного строения комплексов.

На рис. 2 показаны экспериментальные рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_5$ -спектры для $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$, $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ и парциальные распределения плотности электронных состояний $\text{Co}(s,p,d)$, $\text{Ge}(s,p)$, $\text{C}(s,p)$, $\text{O}(s,p)$, $\text{Cl}(s,p)$ и $\text{P}(s,p)$ для различных атомов, входящих в состав комплексов.

Совместный анализ тонкой структуры $\text{CoK}\beta_5$ -спектров и данных расчета позволяет сопоставить характеристики отдельных компонент спектра с определенными химическими взаимодействиями в исследованных комплексах. Структура $\text{CoK}\beta_5$ -спектра $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ показывает, что она близка к рассмотренной ранее для $\text{MnK}\beta_5$ -спектра комплекса $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [18]. Компоненты B и C в $\text{CoK}\beta_5$ -спектрах обоих комплексов, как и в спектрах других карбонил переходных металлов, соответствуют взаимодействию с 5σ -($p_\sigma\text{C}$) и 4σ -($s_\sigma\text{C}$) уровнями CO и имеют близкие энергетические характеристики.

В $\text{CoK}\beta_5$ -спектрах комплексов $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$, $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, прежде всего, обращает на себя внимание большая интенсивность коротковолновой компоненты A . Эта компонента, согласно расчетам, соответствует проявлению самых верхних МО, состоящих в основном из $3d$ -АО кобальта (~46 %) с примесью $4p$ -АО (~2 %). Высокая интенсивность A указывает на значительное смешивание $4p$ - и $3d$ -состояний металла из-за отсутствия центра симметрии в этих комплексах. Это обстоятельство является также причиной довольно значительного расщепления d -уровней на две компоненты в $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ (см. рис. 2, $\text{Co}(d)$). Полученные нами значения энергий МО (-8,166 эВ), соответствующих p - d -смешиванию, близки к значениям соответствующих потенциалов ионизации из ФЭС $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeH}_3$ (8,8 эВ, табл. 2) [19]. Для $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ в силу более низкой симметрии окружения иона Co существует целый набор МО в области -6,0...-8,6 эВ с вкладами $\text{Co}3d$ -АО до 20 %. Согласно расчетам, ниже по энергии лежат МО, отвечающие Co—Ge $p\sigma$ - и $(p-d)\pi$ -связям. Этим МО отвечает особенность A' $\text{CoK}\beta_5$ -спектра, делающая пик A асимметричным в $\text{CoK}\beta_5$ -спектре $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$. В $\text{CoK}\beta_5$ -спектре $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ пик A' практически не виден, однако хорошо видно увеличение интенсивности пика A , и по форме он становится узким и симметричным. Такие изменения обусловлены увеличением энергии МО, отвечающих Co—Ge $p\sigma$ - и $(p-d)\pi$ -связям в этом комплексе по сравнению с таковыми характеристиками в $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$, что естественно связать с дополнительным влиянием взаимодействия иона Co с фосфором и Ge с фенильными группами. Действительно, из рис. 2 видно, что максимум плотности электронных состояний $\text{Ge}(p)$ лежит при -11,4 эВ в $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ по сравнению с -9,8 эВ

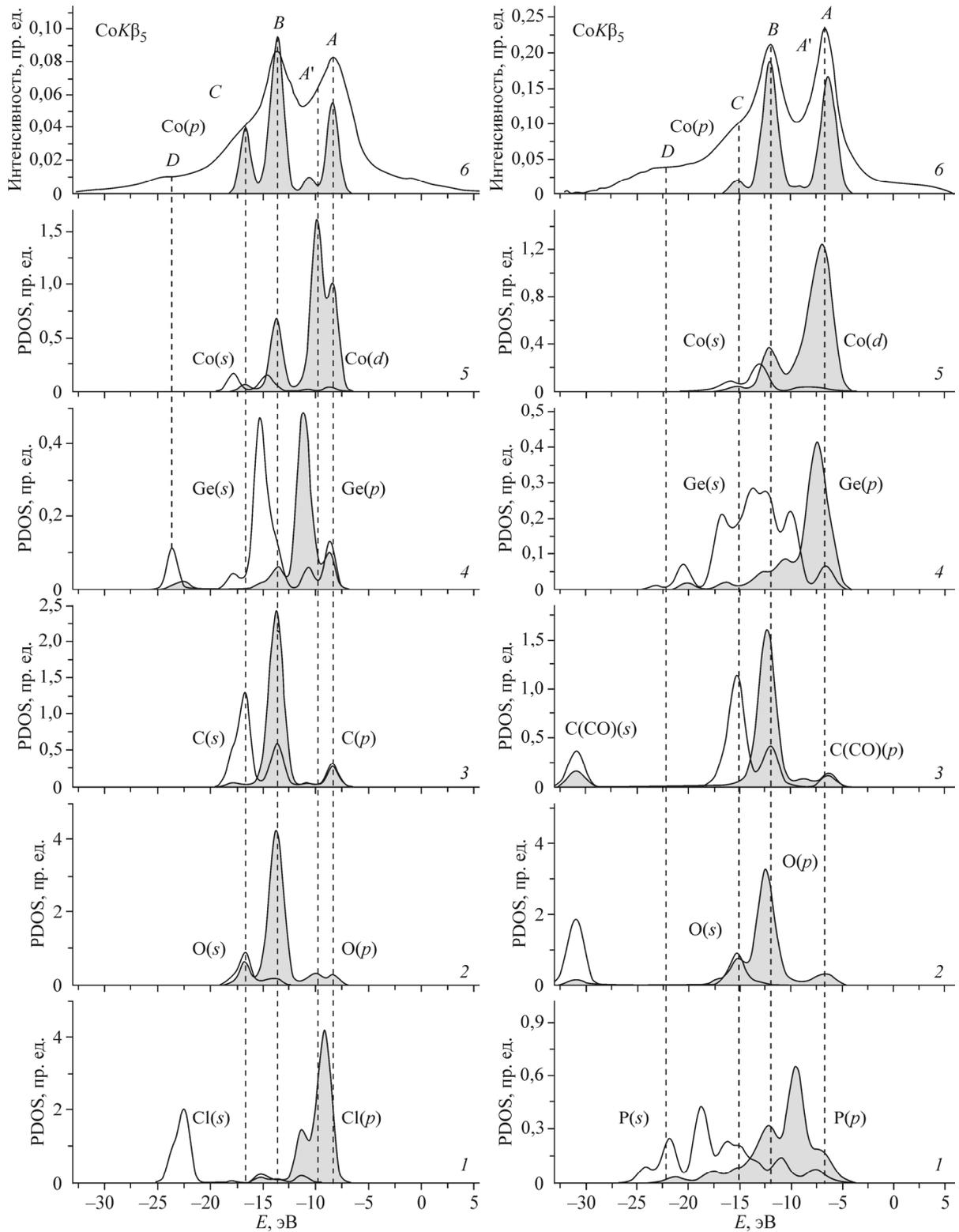


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $\text{CoK}\beta_5$ спектры (6) для $\text{Co}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3$ (левая панель), $\text{Co}[\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (правая панель) и соответствующие плотности электронных состояний $\text{Co}(p)$ (6), $\text{Co}(s, d)$ (5), $\text{Ge}(s, p)$ (4), $\text{C}(s, p)$ (3), $\text{O}(s, p)$ (2), $\text{Cl}(s, p)$ и $\text{P}(s, p)$ (1)

Т а б л и ц а 2

Энергии (E) компонент $CoK\beta_5$ для $Co(CO)_4GeCl_3$ и $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$
и вертикальные потенциалы ионизации (I_p) $Co(CO)_4GeH_3$ [19]

Компонента $CoK\beta_5$	$Co(CO)_4GeCl_3$			$Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$	
	E , эВ	I_p , эВ	Хим. связь	E , эВ	Хим. связь
A	7706,5	8,8, 9,8	$Co(d+p)$	7706,6	$Co(d+p)$
A'	7702,2	11,9	$Co-Ge(p_\sigma)$ и $(p-d)_\pi$	7702,8	$Co-Ge(p_\sigma)$ и $(p-d)_\pi$
B	7701,1	13,5	$p_\sigma C(CO)$	7701,0	$p_\sigma C(CO)$
C	7696,6	17, 18,1	$s_\sigma C(CO)$	7696,6	$s_\sigma C(CO)$
D	7690,5	23,7	$s_\sigma Ge$	7689,5	$s_\sigma Ge + s_\sigma P$
Ошибка измерений	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$		$\pm 0,2$	

в $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$. То, что этот пик A' так слабо проявляется в спектре, показывает на малую гибридизацию $4p$ -АО Co и $4p$ -АО Ge .

С длинноволновой стороны (7690,5 эВ) в обоих $CoK\beta_5$ -спектрах имеется широкая компонента D , интегральная интенсивность которой вдвое выше в спектре $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$ по сравнению с таковой в $Co(CO)_4GeCl_3$. Согласно ТФП расчетам, компонента D обусловлена в обоих спектрах проявлением гибридизации $4p$ -орбиталей Co с $4s$ -уровнями германия. Однако для $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$ в области энергий $-22...-24$ эВ МО имеют значительный вклад $3s$ -АО фосфора, что и приводит к увеличению интегральной интенсивности компоненты D .

ВЫВОДЫ

Проведено исследование электронного строения двух гетеролигандных полиядерных комплексов кобальта $Co(CO)_4GeCl_3$ и $Co[Ge(C_6H_5)_3](CO)_3[P(C_6H_5)_3]$ методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности. Для рассмотренных рентгеновских эмиссионных $CoK\beta_5$ -спектров исследованных соединений показано, что энергетические характеристики компонент этих спектров определяются уровнями лигандов, слабо возмущенных взаимодействиями с АО металла. Все полученные теоретические рентгеновские $CoK\beta_5$ -спектры на основе расчета распределения p -плотности металла по валентной полосе имеют хорошее соответствие с экспериментом с точностью до $0,2-0,4$ эВ. Этот результат подтверждает правомерность использования орбиталей Кона—Шэма в приближении теории функционала плотности для получения значений энергий ионизации МО в рамках теоремы Купманса. В основном химическая связь атомов металла с карбонильными лигандами подчиняется модели Дьюара—Чатта—Дункинсона: σ -дотация электронной плотности от лигандов CO на переходной металл и π -обратная дотация от металла к карбонильному лиганду. Взаимодействие атомов кобальта и германия слабо проявляется в $CoK\beta_5$ -спектрах из-за незначительного перекрывания соответствующих АО.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта ЮФУ № 213.01-2014/011-ВГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stone F.G.A. Pathways in Inorganic Chemistry / Eds. E.A.V. Ebsworth, A.G. Maddock and A.G. Sharpe. – Cambridge: Cambridge University Press, 1968, Ch. 12.
2. Brown T.L., Edwards P.A., Harris C.B., Kirsh J.L. // Inorg. Chem. – 1969. – 8. – P. 763.
3. Hacnanda A.P., Macdiarid G. // Inorg. Chem. – 1967. – 6. – P. 686.
4. Berry A.D., Corey E.R., Hagen A.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – 92:7, N 8. – P. 1940.
5. Novak I., Huang W., Luo L. et al. // Organometallics. – 1997. – 16. – P. 1567.

6. Уваров В.Н. Рентгеноспектральное исследование электронного строения кристаллов комплексных соединений ванадия, хрома, кобальта и фаз внедрения на основе графита. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1976.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. – 1988. – **37**. – P. 785.
9. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
10. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**. – P. 4978.
11. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200.
12. Schaefer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**. – P. 2571.
13. Schaefer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. – 1994. – **100**. – P. 5829.
14. Van de Berg G.C., Oskam A., Olie K. // J. Organometal. Chem. – 1974. – **80**. – P. 363.
15. Stalick J.K., Ibers J.A. // J. Organometal. Chem. – 1970. – **22**. – P. 213.
16. Мазалов Л.Н. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 1. – С. 7.
17. Нефедов В.И., Курмаев Э.З., Порай-Кошиц М.А. и др. // Журн. структур. химии. – 1972. – **13**, № 4. – С. 637.
18. Власенко В.Г., Шуваев А.Т., Зарубин И.А. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2008. – **13**, № 4. – С. 508.
19. Craddock S., Ebsworth E.A.V., Robertson A. // J. Chem. Soc. Dalton. – 1973. – **1**. – P. 22.