

УДК 54-386:546.96+546.97+546.98

С.І. Орисик

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ru (III), Rh (III) ТА Pd (II) З АМБІДЕНТНИМИ O-, N-, S-ВМІСНИМИ ЛІГАНДАМИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено ступінь окиснення металу, таутомерні форми координованих лігандів, склад сформованих координаційних вузлів та положення йонів хлору в комплексах Ru (III), Rh (III) та Pd (II) з гідразонами карбонових кислот, саліцилальдімінами та похідними карботіоаміду.

Синтезу та дослідженню координаційних сполук металів з O-, N-, S-вмісними органічними лігандами присвячено багато робіт, що зумовлено різними особливостями їх природи (йонні, молекулярні), будовою (моно-, бі-, гетероядерні, кластерні, місткові) та перспективою застосування.

Одним із наукових напрямів, що розвивається в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, є синтез, дослідження будови та фізико-хімічних властивостей сполук металів платинової групи з амбідентними O-, N-, S-вмісними органічними лігандами, такими як гідразони карбонових кислот, саліцилальдіміни, похідні карботіоаміду (табл. 1) [1—11].

Слід відмітити, що платинові метали (ПМ) є досить складними об'єктами досліджень, оскільки відрізняються електронною будовою, координаційною здатністю та спорідненістю до донорних атомів.

Суттєве ускладнення при вивченні будови нових сполук вносять і лігандні системи. В залежності від рН середовища $HL^{(I)}$ та $HnL^{(III)}$ можуть перебувати в тіонній чи тіольній таутомерній формі, а для H_4L можливий одночасно кето-енольний та тіон-тіольний вид таутомерії (табл. 1). Наявність рухливого атома водню біля карбонільної групи забезпечує можливість цілеспрямованого синтезу стійких різнотипних комплексів з прогнозованими властивостями, що є складовою частиною основних питань сучасної координаційної хімії платинових металів. Окрім того, приведені в табл. 1 лігандні системи відносяться до полідентатних, оскільки до їх складу входять два, три і більше донорних центри, здатність яких до комплексоутворення залежить як від гео-

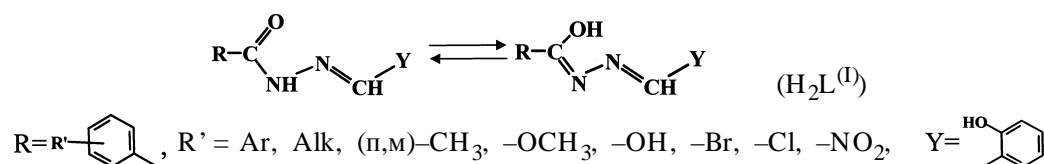
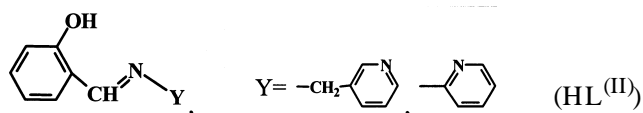
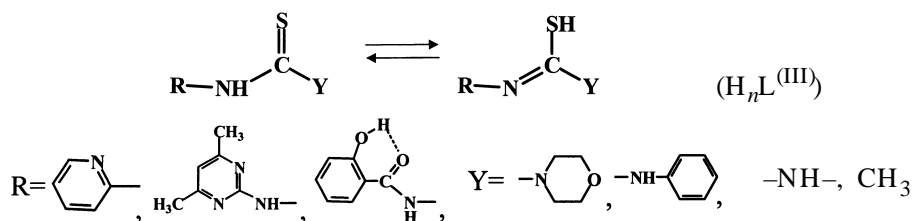
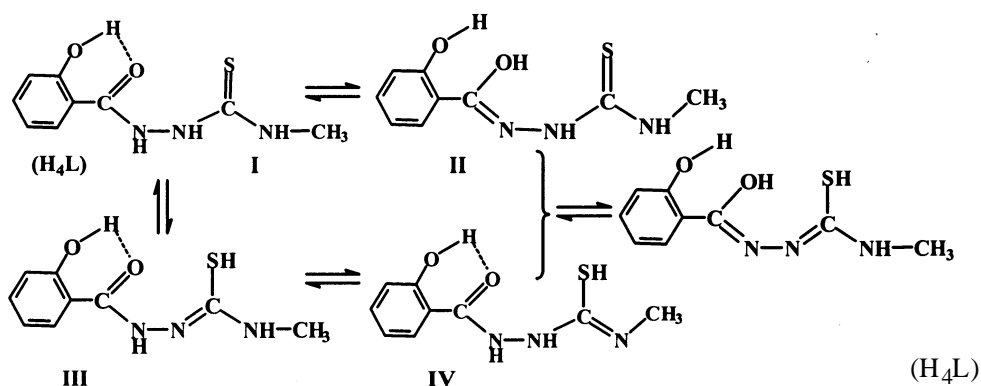
метричного їх розміщення в молекулі, так і від рН середовища синтезу, природи металу-комплексотворювача та форми його знаходження в розчині, що приводить до конкуренції при формуванні ближнього координаційного оточення центрального йона металу.

Таким чином, при тонкому регулюванні умов синтезу можна одержати цілий ряд нових координаційних сполук, дослідження будови яких потребує використання широкого спектру взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів дослідження.

Одним з достовірно інформативних методів встановлення ступеня окиснення металу та способу координації лігандів у комплексах є рентгенофотоелектронна спектроскопія (РФС), що дає змогу дослідити хімічний зв'язок у сполуках, валентні та внутрішні електронні рівні атомів, а також з'ясувати рівноцінність, гомо- чи гетерогенне їх оточення в координаційному вузлі [12—19]. Положення спектральної лінії досліджуваного елемента дає змогу розрізнити не тільки його валентний стан, але і характер його координації. Інтенсивність кожного максимуму пропорційна кількості таких груп елементів у сполуці.

У даній роботі показано можливість використання методу РФС для вивчення будови комплексних сполук Ru (III), Rh (III) та Pd (II) з O-, N-, S-вмісними гідразонами карбонових кислот, саліцилальдімінами, похідними карботіоаміду. Інтерпретація наведених експериментальних даних проводилась після дослідження комплексів методами елементного хімічного аналізу, ЕСП, ІЧ, ЯМР H^1 , C^{13} та РСА [1—11]. Метою ж цієї роботи було показати, як методом РФС можна одержати важливі дані про будову координаційних сполук.

© С.І. Орисик, 2008

Гідрозони
карбонових
кислотСаліцил-
альдіміниПохідні
карботіоамідуТаутомерні
форми
карботіоаміду
 H_4L 

Рентгенівські фотоелектронні спектри записані на електронному спектрометрі ЭС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100_SPECS ($E_{MgK\alpha} = 1253.6$ eV, $P=200$ W, робочий вакуум складав $2 \cdot 10^{-7}$ Pa). Спектрометр обладнаний йонною гарматою IQE-11/35 і гарматою повільних електронів FG-15/40 для компенсації ефектів зарядження поверхні. Калібрування спектрів здійснювалось по $C1s$ -лінії ($E_{3B} = 285.0$ eV). Спектри Rh3d і Pd3d рівнів було розкладено на пари компонентів з параметрами $Id_{3/2}/Id_{5/2} = 0.66$, $\Delta E_{3B}(3d_{3/2}-3d_{5/2}) = 4.6$ і 5.3 eV відповідно. ПШПВ складала 1.2 і 1.0 eV. Для $S2p$ -рівня $Ip_{1/2}/Ip_{3/2} = 0.5$, ПШПВ = 1.2 eV, $\Delta E_p(2p_{1/2}-2p_{3/2}) = 1.0$ eV. Спектри N1s-рівня розкладені на компоненти з ПШПВ = 1.3 eV. Розклад проводився методом Гауса-Ньютона. Площа ком-

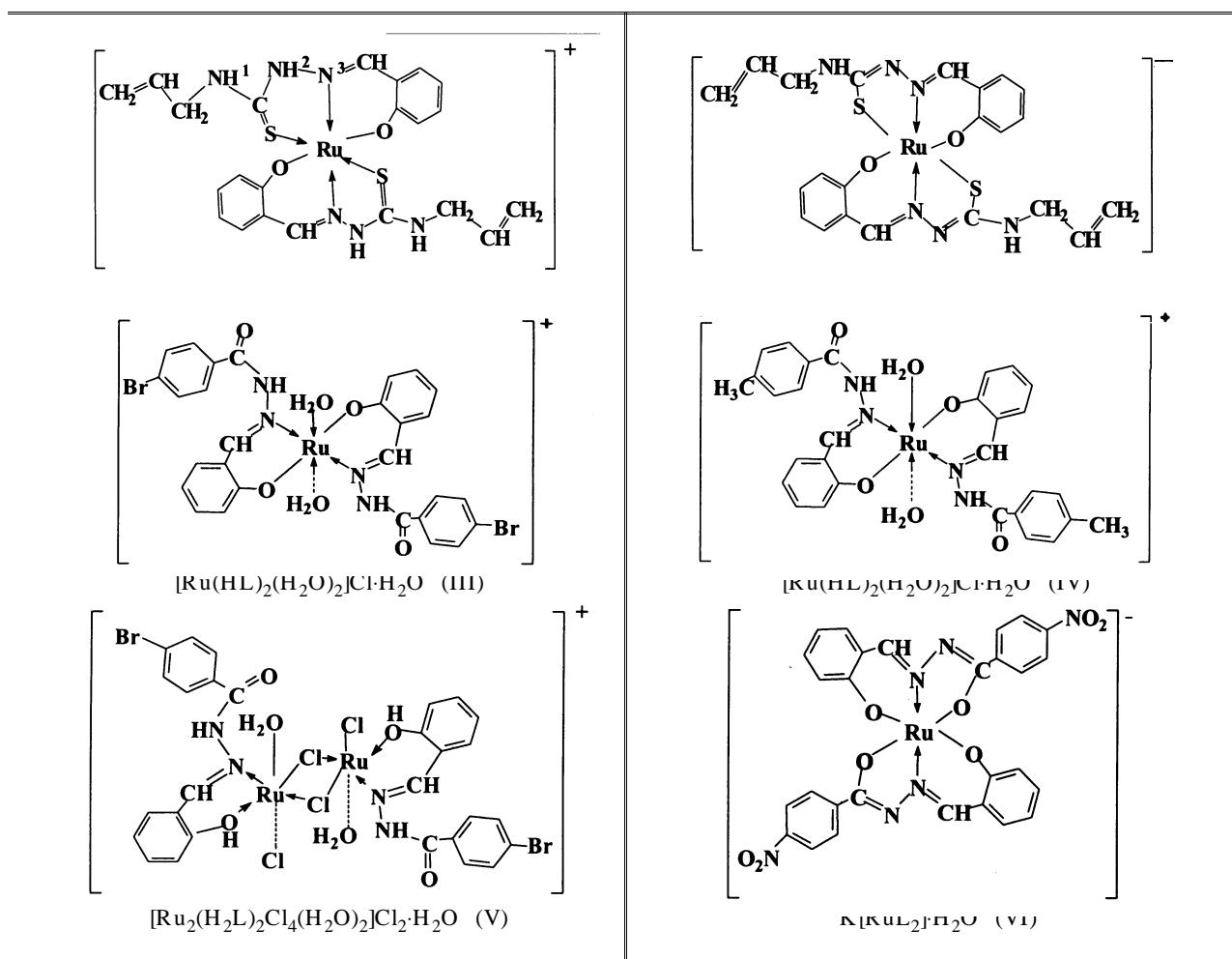
понент визначалася після віднімання фону за методом Ширлі [20]. Зразки готували у вигляді тонких плівок на алюмінієвій підложці (10×10 мм) шляхом випаровування ацетонової суспензії.

Аналіз літературних даних свідчить, що інформація щодо РФС-спектроскопії сполук рутенію досить обмежена, в той час як для інших сполук платинових металів приведено ряд експериментальних даних та встановлено певні закономірності [12—19, 21]. Одним із завдань, що можна вирішити при дослідженні комплексів РФС, є встановлення формального ступеня окиснення металу.

Відомо, що із збільшенням позитивного ступеня окиснення елементу спостерігається загальна тенденція до зростання енергії зв'язку електронів внутрішніх рівнів [12—14]. Однак на величину

Т а б л и ц я 2

Комплекси Ru (III) з гідрозонами саліцилового альдегіду



E_{3B} значною мірою впливає і ближнє оточення (ліганди) центрального елемента, при чому ліганди-акцептори (F, NO₂, C₂H₂) відтягують електронну густину від центрального атома (M), що приводить до збільшення $E_{3B}(M3d_{5/2})$. Для Ru (III) $E_{3B} M3d_{5/2}$ знаходиться в межах 281–283 eВ [15], для Rh (III) — 310–312 eВ, для Pd (II) — 337–339 eВ [12–14]. Виходячи із зазначеного та одержаних нами експериментальних даних, можна стверджувати, що в сполуках I–VI (табл. 2) рутеній, для якого найбільш характерне явище відновлення та окиснення, перебуває у формальному ступені окиснення +3 (табл. 3).

Відомо, що в деяких випадках взаємодія солей Rh (III) з органічними системами може супроводжуватися відновленням центрального йона до двовалентного стану [16]. Однак положення максимумів Rh3d_{5/2}-ліній у РФС комплексів VII (E_{3B}

Rh3d_{5/2}=311.9 eВ) та IX, X ($E_{3B} Rh3d_{5/2}$ =311.4, 311.1 eВ) (табл. 4, 5) дозволяє стверджувати про тривалентний стан центрального атома. Не відбулось відновлення родію і в умовах синтезу комплексів XIII, XIV, оскільки значення $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ виділених комплексів складає 310.6 і 310.3 eВ, що відповідає його тривалентному стану. Різниця ($\Delta E_{3B} Rh3d_{5/2}$ =0.3 eВ) в значеннях для комплексів XIII та XIV обумовлена різним донорним оточенням центрального йона в координаційному вузлі.

Кожна сполука в залежності від природи ліганду та способу його координації до металу має свої особливості. Згідно з експериментальними даними (табл. 3), значення енергії зв'язку максимуму Ru3d_{5/2}-ліній у досліджуваних координаційних сполуках коливається в межах 281.3–282.65 eВ. Збільшення $E_{3B} Ru3d_{5/2}$ до 282.65 eВ ($\Delta E_{Ru3d_{5/2}}$ =1.2 eВ) обумовлене зміною природи та способу

Т а б л и ц я 3

Значення енергії зв'язку (eВ) $Ru3d_{5/2}$, $N1s$, $Cl2p$ та $S2p$ у координаційних сполуках $Ru(III)$ з ГСА*

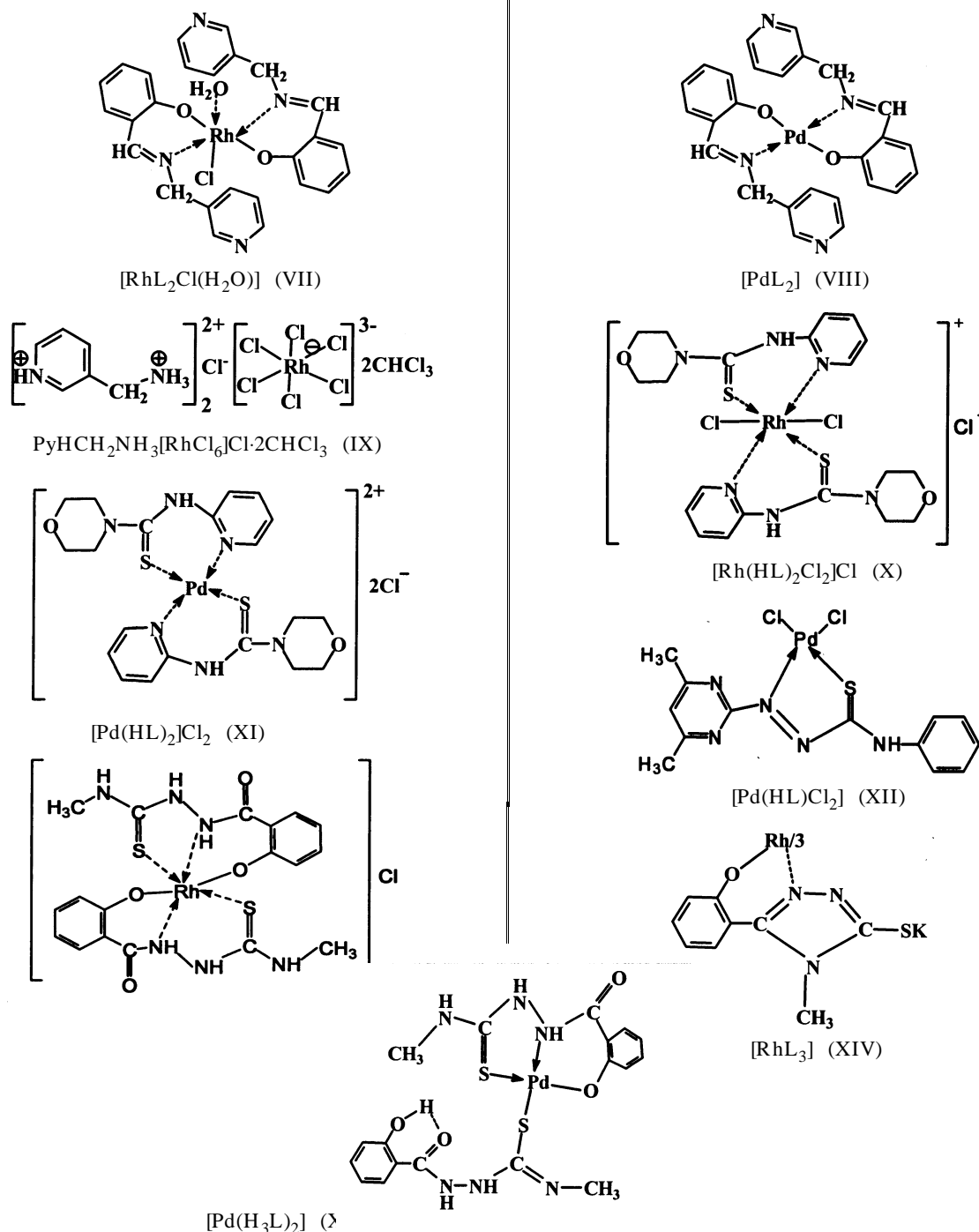
Сполука	$E_{3B} Ru3d_{5/2}$		$E_{3B} N1s$		$E_{3B} Cl2p$		$E_{3B} S2p$
	а	б	а	б	а	б	а
I	281.3 (1369.4)	280.4 (220.28) 281.15 (1090.75) 282.2 (583.17)	400.0 (1884.9)	399.1 (823.31) 399.9 (1067.68) 400.7 (685.76)	197.9 (208.7)		162.8 (950.2)
II	281.5 (549.21)	280.45 (41.49) 281.25 (360.51) 282.3 (231.34)	400.2 (653.31)	399.0 (179.44) 399.8 (364.87) 400.4 (355.50)	—	—	162.35 (950.1)
III	282.35 (2074.41)	281.65 (453.25) 282.20 (1364.57) 283.0 (839.11)	400.1 (976.0)	399.0 (678.93) 400.4 (702.46)	197.8 (210.0)		—
IV	282.65 (1431.3)	281.65 (105.20) 282.35 (795.87) 282.85 (708.08)	400.7 (1337.52)	399.35 (368.25) 400.8 (1069.68)	198.0 (225.3)		—
V	282.4 (1490.27)	280.5 (107.45) 281.15 (882.87) 281.65 (985.3) 283.0 (524.27)	401.0 (1032.60)	399.9 (549.05) 401.1 (789.50)	197.8 (209.2) 199.3 (147.85)	197.5 (157.92) 198.2 (63.72) 199.3 (37.85) 199.6 (84.26)	—
VI	282.45 (2564.82)	281.65 (207.75) 282.15 (1790.75) 282.85 (1266.25)	399.4 (1160.7) 400.3 (1190.61) 405.9 (1002.55)	399.1 (887.83) 400.5 (849.72) 406.0 (795.23)	—	—	—

* а — Максимуми основних ліній $E_{3B} Ru3d_{5/2}$, $N1s$, $Cl2p$ та $S2p$; б — окремих компонент; в дужках наведено інтегральні інтенсивності в імп/с.

координації ліганду. При координації до рутенію сірковмісного гідразону — саліциліденгідразону алілтіосемікарбазону (СГАТСК) (сполуки I, II) величина $E_{3B} Ru3d_{5/2}$ становить 281.3—281.5 eВ (табл. 3, рис. 1, а). При координації до рутенію гідразонів з акцепторними (C=O та NO₂) групами атомів (сполуки III—VI) $E_{3B} Ru3d_{5/2}$ зростає до 282.35—282.65 eВ, що узгоджується з літературними даними [12, 22]. Слід відмітити, що вода, яка входить до складу координаційного вузла комплексних сполук (з потенціалом йонізації 12.6 eВ, а для порівняння, потенціал йонізації CO складає 14.0 eВ), хоч і є донором в утворенні координаційного зв'язку $M \leftarrow OH_2$, також здатна відтягувати електронну густину з атома металу, в результаті чого може спричинювати зростання значення $E_{3B} Ru3d_{5/2}$, що добре узгоджується з літературними даними [12—14]. Відмінність у $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ сполук VII та IX також пов'язана з різним координаційним оточенням родію в зазначених комплексах. У РФС комплексу VIII максимум $Pd3d_{5/2}$ -лінії зафіксовано при $E_{3B} Pd3d_{5/2} = 338.6$ eВ, що відповідає двовалентному стану

йона паладію [24].

Результати аналізу РФС-спектрів дають змогу вирішити ще одне завдання при дослідженні будови комплексів — це встановлення складу координаційного вузла в комплексі. Відомо, що при координації до металу ліганду атомом азоту з утворенням координаційного зв'язку $M \leftarrow N(L)$ величина $E_{3B} N1s$ зростає, оскільки відбувається зміщення електронної густини ліганду-донору до металу-комплексоутворювача. При розкладанні ліній спектру $N1s$ сірковмісних комплексних сполук I та II на компоненти отримано три значення енергій зв'язку $N1s$ 399.2, 399.9, 400.7 та 399.0, 399.8, 400.4 eВ, зумовлені наявністю трьох атомів азоту NH(1), NH(2) та $-N(3)$ у сполуках. У випадку комплексу I смуга поглинання $N1s$ має характер дублету з більшою інтенсивністю при $E_{3B} N1s$ 399.9 eВ. Значення $E_{3B} N1s$ 399.2, 399.9 eВ відповідають протонуваним атомам азоту NH^(1,2) сполуки I, більше значення $E_{3B} N1s = 400.7$ eВ обумовлене наявністю у сполуці непротонуваним атомом азоту $-N(3)$, яким гідразон координований до металу. У випадку комплексу II зафіксовано зростання



інтенсивності лінії N1s та відповідних компонент при 399.8, 400.4 eV, які роблять внесок в її формування, що обумовлено збільшенням кількості непротонованих атомів азоту в комплексі внаслідок

координації ліганду до рутенію в тій самій депротонованій формі.

У спектрі вільного саліциліденгідрозону алілітіосемікарбазону (СГАТСК) значення $E_{3B}S_{2p}$

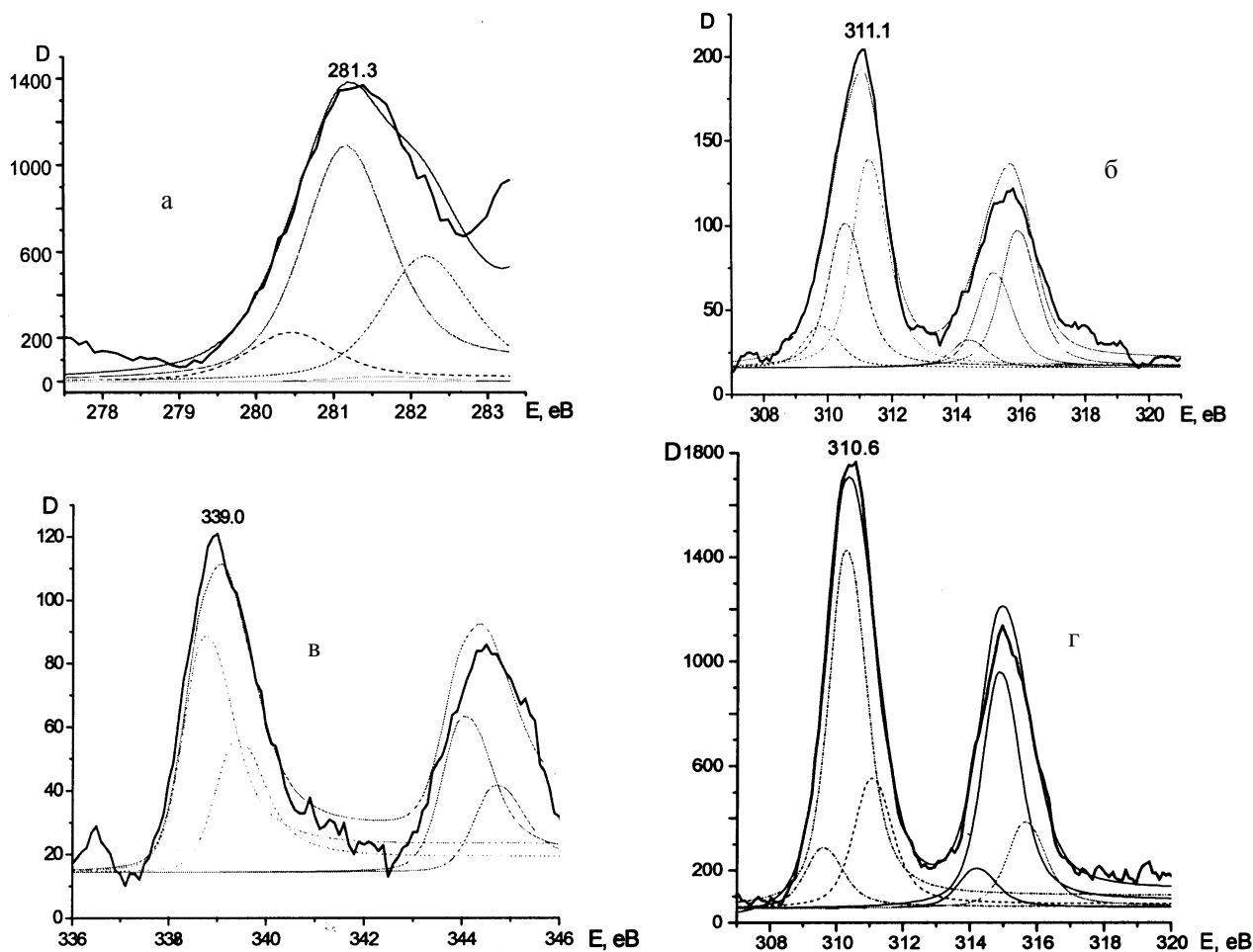


Рис. 1. РФС комплексних сполук I (а — Ru3d_{5/2}), X (б — Rh3d_{5/2}), XI (в — Pd3d_{5/2}), XIII (г — Rh3d_{5/2}).

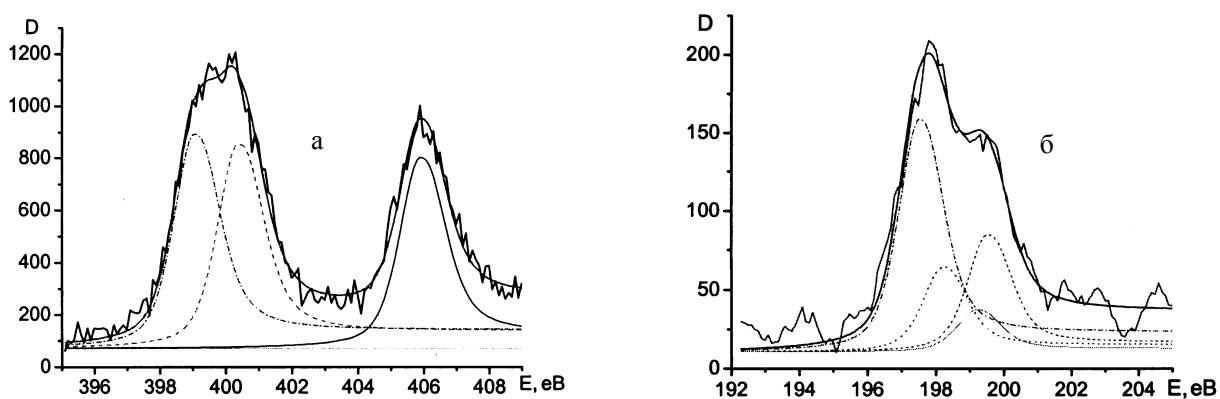


Рис. 2. РФС комплексних сполук VI (а — N1s), V (б — Cl2p).

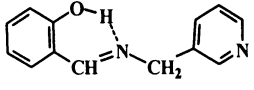
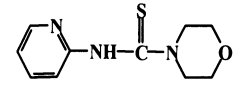
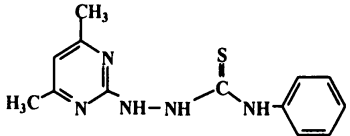
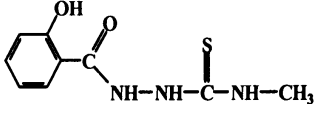
дорівнює 162.2 еВ. При координації ліганду до металу в тій формі завдяки утворення зв'язку S → Ru (комплекс I) енергія S2p зростає до 162.8 еВ. У випадку комплексу II E_{зв} S2p становить 162.35 еВ. Значення E_{зв} S2p координованого від-

носно некоординованого СГАТСК практично не змінюється, що свідчить про утворення внаслідок координації ліганду ковалентного зв'язку S–Ru.

Аналіз РФС-ліній N1s комплексів III–V свідчить про наявність у сполуках атомів азоту в

Т а б л и ц я 5

Значення $E_{зв}$ максимумів (а) та окремих компонент (б) РФС-спектрів комплексів Rh(III) та Pd(II) з саліцилальдідами та похідними карботіоаміду*

Сполука	N1s, eB		S2p, eB3	Rh3d _{5/2} , eB		Pd3d _{5/2} , eB	
	а	б		а	б	а	б
	399.6 (401.76)	399.1 (220.35), 400.1 (217.57)	—	—	—	—	—
VII	400.2 (875.42)	399.2 (382.56), 400.6 (556.07)	—	311.9 (1569.89)	310.8 (272.43), 311.4 (647.50), 312.1 (1114.2)	—	—
VIII	400.7 (285.36)	399.2 (78.76), 401.2 (154.46)	—	—	—	338.6 (442.1)	337.7 (129.15), 338.7 (339.20)
IX	400.6 (157.0)	400.1 (79.50), 402.2 (80.55)	—	311.4 (214.6)	311.55 (123.00)	—	—
	400.3 (111.97)	399.2 (51.42), 400.1 (62.60), 400.6 (48.71)	163.6 (75.37)	—	—	—	—
X	400.3 (679.76)	399.2 (222.98), 400.1 (417.78), 400.6 (308.68)	164.4 (79.22)	311.1 (204.00)	309.9 (42.82), 310.6(101.21), 311.3 (138.74)	—	—
XI	400.4 (72.86)	399.4 (43.56), 400.1 (50.00), 400.6 (28.65)	164.1 (75.17)	—	—	339.0 (121.00)	338.7 (88.55), 339.4 (55.50)
	400.5 (2188.54)	399.2 (1470.7), 400.6 (1347.5)	162.4 (504.35)	—	—	—	—
XII	400.5 (1823.62)	399.2 (1119.9), 400.6 (989.03), 401.2 (604.30)	163.4 (680.59)	—	—	338.3 (1815.35)	337.3 (401.20), 338.1 (1370.3), 338.8 (723.50)
	400.6 (2745.0)	400.1 (1210.6), 400.6 (1465.9), 401.2 (1169.7)	162.4 (808.27)	—	—	—	—
XIII	400.7 (2657.6)	400.2 (1676.0), 400.7 (853.31), 401.3 (1302.0)	163.7 (697.0)	310.6 (1775.43)	309.7 (283.4), 310.4 (1425.3), 11.2 (563.15)	—	—
XIV	400.5 (1281.33)	400.1 (823.38), 400.6 (430.52), 401.2 (636.08)	163.6 (489.79)	310.3 (1411.52)	309.6 (460.79), 310.3 (1054.1), 310.9 (388.37)	—	—
XV	400.5 (2724.54)	400.1 (1217.8), 400.6 (1456.5), 401.2 (1190.2)	163.3 (1046.65)	—	—	338.3 (3476.93)	337.3 (486.21), 338.1 (2635.9), 338.8 (1318.5)

* В дужках наведено інтегральні інтенсивності в імп/с.

двох нееквівалентних станах (NH та $-N=$). У випадку комплексу VI (рис. 2, а), крім двох депротонованих атомів азоту з $E_{3B}N1s$ 399.2, 400.5 eВ у спектрі зафіксовано лінію з $E_{3B}N1s$ 406.0 eВ, яка обумовлена присутністю в сполуці атома азоту у формі NO_2 -групи.

При розкладанні $N1s$ -лінії саліцилальдіміну (NH^{II}) (табл. 1) на гаусові компоненти отримано два максимуми з $E_{3B}N1s$ — 399.1 та 400.1 eВ, що відповідають двом нееквівалентним станам атомів азоту в його складі: піридиновому та азометиновому відповідно (табл. 5). При комплексоутворенні внаслідок часткового переносу електронної густини з ліганду на метал значення $E_{3B}N1s$ основної лінії в комплексі VII зростає на $\Delta E_{3B}N1s = 0.6$ eВ. При цьому зростає значення E_{3B} лише однієї з двох компонент $N1s$ відповідно до 400.6 eВ, що вказує на участь у координації до металу тільки одного з двох наявних у молекулі ліганду атомів азоту, а саме азометинового. У випадку спектра комплексу VIII спостерігається аналогічна картина з ще більшим зміщенням максимуму основної лінії $\Delta E_{3B}N1s$ 1.1 eВ, що може бути пов'язано з особливістю природи центрального атома та повним насиченням координаційної ємності атома паладію молекулами ліганду. Аналогічного зміщення зазнає компонента, яка відповідає азометиновому атому азоту в ліганді, що підтверджує даний спосіб координації NH (II) до Pd (II). Значне зміщення максимуму $N1s$ -лінії, в порівнянні зі спектром ліганду, спостерігається у РФС комплексу IX: $\Delta E_{3B}N1s = 1.0$ eВ. Основний внесок в її формування вносять дві компоненти з максимумами при $E_{3B}N1s$ 400.1 та 402.2 eВ, наявність та зміщення яких у бік більших енергій обумовлено різними атомами азоту — піридиновим з приєднаним протоном та аміним, сформованим внаслідок гідролізу ліганду при комплексоутворенні [4].

$N1s$ -лінія РФС ліганду NH^{III} характеризується максимумом при E_{3B} 400.3 eВ (табл. 5) та складається з трьох компонент ($E_{3B} = 399.2, 400.1$ та 400.6 eВ), які відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту в молекулі ліганду — піридиновому, карботіоамідному та морфоліновому. Максимум $S2p$ -лінії в спектрі індивідуальної сполуки розміщений в області енергії 163.6 eВ, що, згідно з літературними даними [12, 13], відповідає карботіоамідному угрупованню.

Положення максимумів компонент $N1s$ -лінії комплексу X залишається незмінним (табл. 5), що може бути пов'язано зі слабкою донорно-акцепторною взаємодією, яка суттєво не впливає на пере-

розподіл електронної густини в молекулі комплексу. На відміну від сполуки родію максимум $N1s$ -лінії в РФС комплексу XI знаходиться при E_{3B} 400.4 eВ і складається з компонент з енергіями E_{3B} 399.4, 400.1 та 400.6 eВ. Незначне зміщення першої компоненти зумовлене стабілізуючим ефектом π -системи піридинового ядра при комплексоутворенні, в результаті чого перенесення електронної густини з піридинового азоту на центральний атом паладію майже не відбувається [24].

При порівнянні РФС $S2p$ -лінії вихідного реагенту та комплексів X і XI слід відмітити значне зміщення максимуму лінії $S2p$ на ΔE_{3B} 0.8 та 0.5 eВ відповідно, що обумовлено утворенням в обох випадках зв'язку $M \leftarrow S$ за донорно-акцепторним механізмом. Положення максимумів ліній $Rh3d_{5/2}$ ($E_{3B} = 311.1$ eВ) та $Pd3d_{5/2}$ ($E_{3B} = 339.0$ eВ) дозволяє стверджувати, що в процесі синтезу їх ступінь окиснення не змінюється (рис. 1, б, в, табл. 5).

У РФС некоординованого ліганду H_3L^{III} $N1s$ -лінія розкладається на дві компоненти при 399.2 та 400.6 eВ, що відповідає двом типам атомів азоту — піримідиновому та тіосемикарбазидному (табл. 5). Максимум лінії сірки в $S2p$ -спектрі ліганду знаходиться при E_{3B} 162.4 eВ, що відповідає його тіонній формі.

У РФС комплексу XII максимум $E_{3B}Pd3d_{5/2}$ розташований при 338.3 eВ, що свідчить про двовалентний стан центрального йона в молекулі комплексу. Як і в спектрі ліганду, дві компоненти $N1s$ -лінії спектра комплексу XII зберігаються, однак при її розкладанні з'являється додаткова компонента при 401.2 eВ, яка відповідає атомам азоту в депротонованому стані. Зміщення максимуму лінії в $S2p$ -спектрі сполуки XII на ΔE_{3B} 1.0 eВ, порівняно зі спектром ліганду, в бік більших енергій вказує на зменшення електронної густини на атомі сірки, обумовленого утворенням координаційного зв'язку $M \leftarrow S$.

Наявність у молекулі ліганду акцепторної карбонільної групи $C=O$ може привести до збільшення E_{3B} металу в комплексах до 1 eВ. Деякою мірою така тенденція спостерігається в комплексах XIII та XV, хоч $C=O$ і не приймає безпосередньої участі в донорно-акцепторній взаємодії з центральним йоном металу. $E_{3B}Rh3d_{5/2}$ та $Pd3d_{5/2}$ у комплексах XIII, XV збільшується порівняно з вихідними хлоридами металів відповідно на $\Delta E_{3B}Rh(Pd)3d_{5/2} = 0.6$ (0.7) eВ [23]. У комплексі XIV, який не містить акцепторну групу, $E_{3B}Rh3d_{5/2}$ значно нижча за $E_{3B}Rh3d_{5/2}$ комплексу VII, що містить координовану молекулу води, яка, як і у випадку комплексів рутенію, підви-

щує $E_{3B} Rh3d_{5/2}$ на $\Delta E_{3B} Rh3d_{5/2} = 1.9$ eV порівняно з трихлоридом родію та на $\Delta E_{3B} Rh3d_{5/2} = 1.6$ eV порівняно з комплексом XIV (табл. 5). Однак ні паладій, ні родій не зазнають окисно-відновного перетворення в умовах синтезу комплексів, приведених у табл. 5.

При розкладанні $N1s$ -спектрів H_4L на компоненти отримано три значення $E_{3B} N1s$ — 400.1, 400.6 і 401.2 eV (з рівним співвідношенням вкладів), які відповідають трьом нееквівалентним станам атомів азоту у вільному ліганді. У всіх трьох досліджуваних комплексах XIII—XV $E_{3B} N1s$ відносно $E_{3B} N1s$ некоординованого ліганду практично не змінюються (табл. 5), що свідчить про слабку донорно-акцепторну взаємодію між атомами азоту ліганда та центральним іоном металу. Однак енергії зв'язку $S2p$ -ліній спектрів некоординованого ліганду та комплексів XIII і XV відрізняються. Спостерігається зміщення максимуму $S2p$ -лінії у відповідних комплексах у бік більших енергій на 1.3 та 0.9 eV відповідно, що свідчить про участь атому сірки в утворенні координаційного зв'язку. Комплекс XIV було отримано темплатним синтезом при взаємодії H_4L з тетрааквахлоридом родію (III) [25], тому, якщо порівнювати $E_{3B} S2p$ некоординованого карбодіаміду H_4L з $E_{3B} S2p$ комплексу XIV, то можна відмітити, що $\Delta E_{3B} S2p = 1.2$ eV. Таке зміщення пов'язане з внутрішньомолекулярним перегрупуванням у молекулі комплексу та утворенням триазольного кільця, в результаті чого атом сірки зв'язаний із спряженою системою триазольного кільця, що і викликає таку зміну величини енергії $S2p$ -лінії. Однак якщо б в якості вихідного ліганду було застосовано уже сформований триазол, то картина зміщення $E_{3B} S2p$ була б іншою. Тому порівнювати величини $E_{3B} S2p$ H_4L з $E_{3B} S2p$ комплексу XIV в даному випадку недоцільно.

На основі РФС-спектрів можна розрізнити зовнішньосферні, кінцеві та місткові атоми хлору, що також входить у завдання дослідження будови комплексних сполук. Зовнішньосферні атоми хлору несуть негативний заряд, тому значення величини їх енергії в координаційних сполуках складає ≤ 198.4 eV [12—14]. Всі внутрішньосферні атоми хлору сполук, в яких метал не зв'язаний з сильним донорним лігандом (наприклад PPH_3 або Ru), мають значення $E_{3B} Cl_{2p_{3/2}} > 198.4$ eV [12].

Стосовно E_{3B} внутрішньосферних кінцевих Cl_{K2p} та місткових Cl_{M2p} атомів хлору в багатьох роботах приведені цілком суперечливі дані. Одні автори вважають, що місткові атоми хлору в сполуці зв'язані сильніше з металом, ніж кінцеві, на-

віть якщо довжина $M-Cl_M > M-Cl_K$, і тому $E_{3B} Cl_{M2p}$ має бути більшою за $E_{3B} Cl_{K2p}$ з відповідною трактовкою експериментальних даних. В інших публікаціях показано, що $E_{3B} Cl_{K2p} > E_{3B} Cl_{M2p}$. Однак в обох випадках енергія внутрішніх електронів є більшою за 198.4 eV [12—14].

При розкладанні на компоненти “основної” лінії хлору комплексу V, яка має два максимуми при 197.8, 199.3 eV, отримано складові з E_{3B} 197.5, 198.2, 199.3, 199.6 eV (табл. 3, рис. 2, б), які характеризують нееквівалентний стан атомів хлору в цій сполуці. Аналіз літературних та отриманих експериментальних даних дозволяє припустити, що компоненти з високими значеннями E_{3B} 199.3 та 199.6 eV відповідають атому хлору, зв'язаному з рутенієм у кінцевому положенні, а компоненти з більш низькими значеннями енергії зв'язку, швидше за все, можуть бути віднесені до місткових (198.2 eV) та зовнішньосферних (197.5 eV) атомів хлору. Наявність двох компонент Cl_{K2p} при 199.3 та 199.6 eV може бути пов'язана з різним просторовим розміщенням атомів хлору в молекулі комплексу V.

Присутність хлору в координаційній сфері комплексів VII, IX, X, XII підтверджується наявністю $Cl2p$ -лінії з максимумом при $E_{3B} = 201.1$ —201.2 eV, що відповідає внутрішньосферному його розміщенню. А значення $E_{3B} Cl2p$ 198.3 eV комплексу XIII однозначно характеризує зовнішньосферне розташування йонів Cl . У комплексах II, VI, VIII, XIV сигнал в області $E_{3B} Cl2p$ рівня не зареєстровано, що вказує на відсутність у них хлору.

Таким чином, на основі даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що в досліджуваних комплексах I—XV атом центрального йона металу знаходиться в тривалентному (рутеній, родій) або двовалентному (паладій) станах. У спектрах комплексів I, X, XI—XIII, XV спостерігався зсув електронної густини по зв'язку $M \leftarrow S$, що викликає збільшення $E_{3B} S2p$ на величину $\Delta E_{3B} S2p = 0.6$ —1.3 eV, яке характеризує координацію ліганду в тіольній формі. Одночасно з цим координація ліганду до металу азотометиним атомом азоту за донорно-акцепторним механізмом викликає зміщення величини $E_{3B} N1s$ на $\Delta E_{3B} N1s = 0.6$ —1.1 eV, тоді як утворення зв'язку $NH \rightarrow M$ майже не спричиняє зміщення величини енергії зв'язку $N1s$, що характеризує слабку донорно-акцепторну взаємодію між протонуваними атомами азоту та центральним іоном металу. Встановлено розташування йонів хлору як у внутрішній (кінцеве та місткове положення),

так і зовнішній сфері комплексів. Доведено, що ближнє оточення металу в координаційних поліедрях формують атоми азоту, сірки, кисню, хлору та молекули води.

Автор висловлює подяку співробітнику Інституту металофізики НАН України О.М. Кордубану за реєстрацію РФС спектрів досліджуваних комплексів та лігандних систем.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгеновської фотоелектронної спектроскопії установлені ступінь окислення металла, спосіб координації лігандів, склад сформованих координаційних вузлів і положення іонів хлору в комплексах Ru (III), Rh (III) і Pd (II) з гідразонами карбонових кислот, салицилальдімінами і проізоводними карботіоаміда.

SUMMARY. The oxidation number of metal, the tautomeric forms of coordinated ligands, the composition of coordination units formed and the position of chlorine ions in Ru (III), Rh (III) and Pd (II) complexes with carboxylic acid hydrazones, salicylaldehydes and carbothioamides derivatives have been determined by X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Волков С.В., Рыбачук Л.Н., Орысык С.И., Пехньо В.И. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 5. -С. 770—778.
2. Орысык С.И., Рыбачук Л.Н., Пехньо В.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 11. -С. 102—108.
3. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И. и др. // Там же. -2005. -**69**, № 11—12. -С. 5—15.
4. Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V., Orysyk V.V. // Polish J. Chem. -2006. -**80**, № 11. -P. 1767—1779.
5. Пехньо В.И., Бонь В.В., Орысык С.И., Волков С.В. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 3. -С. 409—417.
6. Bon V.V., Orysyk S.I., Pekhnyo V.I. et al. // Polyhedron. -2007. -**26**, № 13. -P. 2935—2941.
7. Bon V.V., Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Volkov S.V. // The Younger Europ. Chemists' Conf. Highlights of Europ. Chem. Research and R&D. -Brno, 2005. № 3.
8. Орысык С.И., Пехньо В.И., Бонь В.В., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняев. конф. по хи-

мии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 36.

9. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И., Волков С.В. // XVIII Международ. Черняев. конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -Москва, 2006. -Ч. I. -С. 136.
10. Volkov S.V., Pekhnyo V.I., Orysyk S.I., Bon V.V. // Abstr. 13th Int. Conf. on Biological Inorganic Chemistry. -July – 15–20, 2007. -Vienna, Austria. -P. 090, release in JBIC. -2007. -Vol. 12, Suppl. 1, July 2. -P. 49.
11. Орысык С. И., Пехньо В.И., Бонь В.В. и др. // XXIII Международ. Чугаев. конф. по координации химии. -Одесса, 2007. -С. 203—205.
12. Нефедов В.И. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 3. -С. 291—318.
13. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
14. Нефедов В.И., Вовна В.И. Электронная структура органических и элементоорганических соединений. -М.: Наука, 1989. -С. 167, 168.
15. Citrin P.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1973. -**95**, № 19. -P. 6472—6473.
16. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.Ш., Валямова Ф.Г., Васильева Е.В. // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, №2. -С. 226—232.
17. Clark D.T., Briggs D., Adams D.B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1973. -**2**. -P. 169—172.
18. Нефедов В.И., Прокофьева И.В., Буканова А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, № 6. -С. 1578—1580.
19. Нефедов В.И., Сальнь Я.В., Захарова И.А., Банковский Ю.А. // Координац. химия. -1975. -**1**, № 11. -С. 1545—1551.
20. Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф. и др. Статистические методы в экспериментальной физике. -Женева: ЦЕРН, 1976.
21. Казимиров В.П., Степаненко И.Н., Поук А.С. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 1. -С. 3—7.
22. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
23. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. -М.: Мир, 1966.
24. Schroder U., Richter R., Beyer L. et al. // Anorg. Allg. Chem. -2003. -**629**, № 6. -P. 1051—1058.
25. Бонь В.В., Орысык С.И., Пехньо В.И. // XXIII Международ. Чугаевская конф. по координационной химии. -Одесса, 2007. -С. 79—82.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 06.11.2007