

УДК 539.194; 541.49; 541.571

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ТИПА*О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин*

Рассмотрен и систематизирован материал по применению физических методов для оценки степени переноса заряда и характера его распределения в комплексах донорно-акцепторного типа. Рассмотрены метод дипольных моментов, ИК спектроскопия, ЯКР, ЯГР, рентгеноэлектронная спектроскопия и квантовохимические расчеты.

Библиография — 105 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2097
II. Эффективный заряд	2098
III. Метод дипольных моментов	2099
IV. ИК спектроскопия	2102
V. ЯКР и ЯГР	2105
VI. Рентгеноэлектронная спектроскопия	2112
VII. Квантовохимические расчеты	2114
VIII. Заключение	2117

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию донорно-акцепторного взаимодействия посвящено к настоящему времени очень большое количество работ. Их результаты обобщены в ряде обзоров и монографий¹⁻⁹. Обработка экспериментальных данных по термодинамическим параметрам (константа равновесия, энтальпия и энтропия), как правило, не вызывает особых затруднений. По этим параметрам можно сравнивать комплексы различного состава с различными исходными компонентами, их числом и строением, т. е. термодинамические параметры являются до некоторой степени универсальными. Несколько иначе обработка данных выглядит в структурном отношении. В этом случае по спектральным данным и другим характеристикам интерпретация, как правило, проводится лишь в плане сравнения. Поэтому для общей обработки экспериментальных данных необходимо выбрать такие же универсальные параметры, как и в случае изучения термодинамики комплексов. На наш взгляд, такими параметрами должны служить перенос заряда и характер его распределения в комплексе. Именно они являются ответственными за изменение строе-

ния, физико-химических и химических свойств при комплексообразовании. К сожалению, данные по переносу заряда достаточным образом не систематизированы.

В настоящей работе сделана попытка дать обзор имеющихся в литературе данных по оценке степени переноса заряда и характера его распределения для комплексов $\pi\sigma$ -, $\pi\sigma$ -, $\pi\nu$ - и $\nu\nu$ -типа. Данные по переносу заряда в $\pi\pi$ -комплексах достаточно хорошо освещены в работах ^{2, 3, 5, 6}, и поэтому в нашем обзоре не рассматриваются.

II. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД

Понятие заряда атомов в молекулах является фундаментальным при описании электронной структуры химических соединений. Естественно, что комплексные соединения представляют собой лишь частный случай. Поэтому следует выяснить, как определяется заряд атома в индивидуальных молекулах и каков его физический смысл.

Наиболее простое и наглядное описание электронной структуры молекул заключается в том, что атому в молекуле приписывается некоторый эффективный заряд *. При этом подразумевается, что само понятие заряда зависит от того экспериментального метода, с помощью которого он определяется. Известно, что атом в молекуле не сохраняет своей «индивидуальности», и чем больше он утрачивает ее, тем более неадекватным становится описание наблюдаемых свойств молекулы в терминах чисто атомных характеристик ¹². Однако на настоящем этапе развития теоретической химии, при известной осторожности, можно пользоваться понятием эффективного заряда атома для описания экспериментально наблюдаемых характеристик ¹³.

Модель эффективного заряда предполагает, что весь электронный заряд в атоме можно представить в виде некоторого точечного заряда, совпадающего по положению с ядром. Причем по Малликену электронная плотность перекрывания волновых функций атомов делится между атомами с учетом их неравноценности. Левдин же исходил из базиса предварительно ортогонализированных атомных орбиталей ¹². При этом отпадает необходимость в отнесении плотности перекрывания к атомам. В принципе определение эффективного заряда по Левдину лучше отражает действительное распределение заряда в молекуле, однако до настоящего времени практически все работы основываются на анализе заселенности по Малликену. Поэтому в настоящем обзоре мы также будем придерживаться оценки эффективных зарядов атомов по Малликену ^{2, 14, 15}.

Известно, что образование комплекса донорно-акцепторного типа обусловлено переносом заряда от донора к акцептору ⁹. В связи с тем, что мы рассматриваем перенос заряда в основном состоянии комплекса, ограничимся рассмотрением простейшей волновой функции основного состояния (ψ_N):

$$\psi_N = a\psi_0(DA) + b\psi_1(D^+A^-). \quad (1)$$

Коэффициенты a и b в уравнении (1) характеризуют долю структуры

* Недавно была сделана попытка дать общее квантовомеханическое определение заряда на атоме в молекуле и порядков связей ^{10, 11}. Такой подход использует технику проекционных операторов и операторов электронной плотности. Однако, несмотря на достоинства такого подхода (общий характер процедуры, инвариантность результатов к любым ортогональным преобразованиям и т. д.), получаемые результаты трудно интерпретировать. Так, например, все заряды атомов получаются отрицательными и т. д. ¹⁰.

«без связи» и структуры с полным переносом заряда. При малом отношении b/a доля состояния с переносом заряда мала, и комплекс стабилизируется в основном за счет электростатических сил (диполь — диполь, диполь — индуцированный диполь, ион — диполь и др.). При большом b/a вклад состояния с переносом заряда велик, и силы, обусловленные переносом заряда, могут заметно превосходить обычные межмолекулярные.

Коэффициенты a и b связаны условием нормировки:

$$\int \psi_N^2 d\tau = 1 \text{ или } a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1$$

где S_{01} — интеграл перекрывания волновых функций ψ_0 и ψ_1 . При этом S_{01} связан с интегралом перекрывания S_{DA} волновых функций донора ψ_D и акцептора ψ_A следующим образом⁹:

$$S_{01} = \frac{V\sqrt{2}S_{DA}}{(1 + S_{DA}^2)^{1/2}}.$$

Степень переноса заряда разными авторами определялась по-разному: b^2 , $b^2/(a^2 + b^2)$, $b^2 + abS_{01}$. Из оценки заселенности по Малликену следует, что степень переноса заряда правильнее характеризовать величиной $b^2 + abS_{01}$. Для слабых комплексов, для которых $b \ll a$, разные определения степени переноса заряда приводят практически к одинаковым численным результатам; для сильных комплексов отличие существенно. Во всех случаях мы придерживались единого определения степени переноса заряда величиной $b^2 + abS_{01} = \Delta$. Результаты, приведенные в таблицах, пересчитаны в тех случаях, когда авторы использовали другие определения степени переноса заряда.

Существует большое количество физических методов, которые позволяют оценить величину перенесенного заряда в комплексах, причем такая оценка основывается на определении заряда по Малликену. К таким методам можно отнести электронные спектры поглощения, метод дипольных моментов, ИК спектроскопию, ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), ядерный гамма-резонанс (ЯГР) или эффект Мёссбауэра, рентгеноэлектронную спектроскопию и квантовохимические расчеты. Электронная спектроскопия позволяет оценивать коэффициенты a и b только для очень слабых комплексов, поэтому в настоящем обзоре мы не будем рассматривать результаты, полученные этим методом.

Поскольку применение таких разных методов исследования приводит по сути к адекватной оценке степени переноса заряда, представляет интерес сопоставить величину перенесенного заряда и характер его распределения в комплексах, получаемых разными методами для одних и тех же соединений.

III. МЕТОД ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

Одним из первых методов, использованных для исследования переноса заряда в комплексах, был метод дипольных моментов. Как известно, этот метод очень чувствителен к изменению распределения заряда в молекуле, поэтому частичный перенос электронной плотности от донора к акцептору приводит к возникновению весьма существенного по своей величине дополнительного дипольного момента.

Бриглебом³ было получено выражение для дипольного момента комплекса (μ_N):

$$\mu_N = a^2\mu_0 + b^2\mu_1 + abS_{01}(\mu_1 + \mu_0),$$

где $\mu_0 = \mu_D + \mu_A$ — векторная сумма дипольных моментов не взаимодействующих донора и акцептора с задачной конфигурацией комплекса, μ_1 — дипольный момент комплекса с полным переносом заряда. Для удобства это выражение можно преобразовать к следующему виду:

$$\mu_N - \mu_0 = (b^2 + abS_{01}) (\mu_{DA} + \mu'_D + \mu'_A - \mu_D - \mu_A), \quad (2)$$

где μ_{DA} , μ'_D и μ'_A — соответственно дипольные моменты донорно-акцепторной связи и компонент при полном переносе электрона. Из уравнения (2) видно, что возникновение дополнительного дипольного момента $(\mu_N - \mu_0)$ обусловлено дипольным моментом донорно-акцепторной связи $(b^2 + abS_{01})\mu_{DA}$ и изменением дипольных моментов исходных компонент в результате комплексообразования $(b^2 + abS_{01})(\Delta\mu_D + \Delta\mu_A)$. Из уравнения (2) следует, что характеристикой степени переноса заряда, определяемой из дипольных моментов, является $b^2 + abS_{01}$, т. е. величина, близкая к заселенности по Малликену.

На практике степень переноса заряда обычно вычисляют следующим образом: из полученного дипольного момента комплекса вычитают дипольные моменты исходных компонент и полученную разницу относят к дипольному моменту донорно-акцепторной связи. Этот результат делят на er , где r — расстояние между непосредственно координирующими атомами, и таким образом получают величину перенесенного заряда. Как видно из уравнения (2), такая оценка является приближенной, и вычисленная степень переноса заряда тем ближе к истинной, чем меньше изменяются дипольные моменты компонент в результате комплексообразования. Достаточно подробно это изложено в монографии⁹. Здесь следует только упомянуть, что дипольный момент является величиной, характеризующей распределение заряда по всей молекуле комплекса в целом, а не по отдельным его фрагментам. В силу этого метод дипольных моментов в принципе не может дать истинное значение степени переноса заряда, а различие между истинной величиной и величиной, определенной из векторной схемы, будет тем больше, чем эффективнее передача влияния комплексообразования с координирующих центров на другие фрагменты молекул.

Наиболее точные результаты по исследованию переноса заряда должны получаться для комплексов неполярных компонент. В этом случае дипольные моменты донора μ_D и μ'_D равны нулю. Кроме того, для галогенов $\mu_A = 0$; полагая, что перенос заряда осуществляется на σ -разрыхляющую орбиталь, можно считать, что и μ'_A равно нулю. Тогда возникновение дипольного момента комплекса обусловлено только переносом заряда. Так, по значениям μ_N из двух различных источников^{3,5} степень переноса заряда в комплексе $I_2 \cdot C_6H_6$ составляет 0,03 или 0,08 e . Результаты работ по исследованию переноса заряда неполярного акцептора I_2 с полярными донорами приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из таблиц, степень переноса заряда меняется в широких пределах в зависимости от силы донора. В комплексах $TiCl_4 \cdot L$ (табл. 2) вклад μ_A в дипольный момент комплекса равен нулю из-за квадратного строения $TiCl_4$ в комплексах. Поэтому основную долю неопределенности в вычислении степени переноса заряда вносит изменение дипольного момента донора. В случае комплексов $SnCl_4 \cdot L$ (табл. 2) дополнительную ошибку в вычисление перенесенного заряда вносит изменение дипольного момента связи $Sn-Cl$. В настоящее время трудно оценить точность в определении степени переноса заряда — неопределенность вклада различных привходящих факторов делает такую оценку практически невозможной.

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные значения дипольных моментов (μ) и степень переноса зарядов (b^2+abS_{01}) в комплексах $I_2 \cdot L^3$, 16, 18

Комплекс	μ_D , Д	μ_N , Д	S_{01}	$\Delta = (b^2+abS_{01}) \cdot e$
$I_2 \cdot C_6H_5N$	2,21	4,50	0,1	0,25
$I_2 \cdot (CH_3)_4S_2$	0	2,15	0,1	0,11
$I_2 \cdot (CH_3)_2S$	1,40	3,62	0,1	0,12
$I_2 \cdot (CH_3)_4CSN_2$	4,70	7,52	0,1	0,18
$I_2 \cdot (CH_3)_4CON_2$	3,66	5,20	0,1	0,09
$I_2 \cdot (CH_3)_4O_2$	0	1,30	0,1	0,06
$I_2 \cdot (CH_3)_2SO$	3,85	5,59	0,02	0,18
$I_2 \cdot (C_8H_{17})_2PO$	4,10	6,21	0,02	0,21
$I_2 \cdot C_6H_5NO$	4,22	6,66	0,02	0,24
$I_2 \cdot 4 \cdot CH_3C_5H_4NO$	4,73	7,43	0,02	0,26
$I_2 \cdot (C_6H_5)_3AsO$	5,25	8,87	0,02	0,37

ТАБЛИЦА 2

Дипольные моменты (μ), степень переноса заряда (b^2+abS_{01}) и теплоты образования донорно-акцепторных связей (ΔH) для комплексов типа $p\sigma$ и $p\pi^0$

Комплекс	μ_N , Д	μ_D , Д	μ_{DA} , Д	r_{DA} , Å	$\Delta = b^2+abS_{01} \cdot e$	$-\Delta H$, ккал/моль
$I_2 \cdot (C_2H_5)_2O$	1,90	1,21	1,4	2,60	0,11	4,3
$I_2 \cdot C_6H_5O$	2,82	1,63	1,8	2,60	0,14	4,9
$I_2 \cdot C_6H_5O$	3,00	1,70	2,0	2,60	0,16	5,3
$I_2 \cdot (C_6H_5)_2S$	1,99	1,56	0,4	2,78	0,03	0,3
$I_2 \cdot (C_6H_5)_2S$	3,64	1,44	2,0	2,78	0,15	4,6
$I_2 \cdot (C_6H_5CH_2)_2S$	3,78	1,38	2,2	2,78	0,16	4,8
$I_2 \cdot (i-C_8H_{17})_2S$	4,72	1,63	3,1	2,78	0,23	7,4
$I_2 \cdot (i-C_7H_{15})_2S$	4,90	1,63	3,4	2,78	0,25	8,1
$I_2 \cdot (C_2H_5)_2S$	4,62	1,60	3,1	2,78	0,23	7,8
$I_2 \cdot (C_8H_7)_2S$	4,90	1,55	3,4	2,78	0,25	8,1
$I_2 \cdot (C_4H_9)_2S$	5,00	1,57	3,6	2,78	0,27	7,6
$I_2 \cdot (C_6H_{11})_2S$	5,34	1,58	3,8	2,78	0,28	7,0
$I_2 \cdot (C_8H_{17})_2S$	5,07	1,58	3,5	2,78	0,26	7,4
$I_2 \cdot C_6H_5S$	5,49	1,87	3,9	2,78	0,29	10,0
$I_2 \cdot (C_6H_{11})_2S$	5,44	1,60	4,0	2,78	0,30	10,5
$I_2 \cdot (C_6H_5CH_2)_3N$	2,80	0,65	1,1	2,30	0,10	2,3
$I_2 \cdot C_6H_5N$	5,70	2,02	2,7	2,30	0,24	7,5
$I_2 \cdot C_6H_7N$	5,70	2,25	2,5	2,30	0,23	7,1
$I_2 \cdot C_4H_9NH_2$	6,07	1,40	3,4	2,30	0,31	8,4
$SnCl_4 \cdot C_6H_5SC_2H_5$	4,20	1,48	0,9	2,27	0,07	2,0
$SnCl_4 \cdot (C_6H_5CH_2)_2S$	4,77	1,38	1,5	2,27	0,12	3,8
$SnCl_4 \cdot (C_8H_7)_2S$	6,49	1,55	3,3	2,27	0,27	12,9
$SnCl_4 \cdot (C_6H_9)_2S$	6,71	1,57	3,5	2,56	0,28	12,6
$SnCl_4 \cdot (C_8H_{17})_2S$	6,79	1,58	3,6	2,56	0,29	11,9
$SnCl_4 \cdot (i-C_8H_{17})_2S$	3,76	1,63	0,4	2,56	0,03	0,4
$SnCl_4 \cdot CH_3CN$	7,63	3,40	1,2	2,20	0,11	7,0
$SnCl_4 \cdot C_6H_5CN$	8,40	3,90	1,5	2,20	0,14	6,1
$TiCl_4 \cdot C_6H_5CN$	7,08	3,90	3,1	2,13	0,50	11,5
$TiCl_4 \cdot (C_4H_9)_2O$	3,67	1,22	2,5	2,18	0,24	6,0
$TiCl_4 \cdot (C_8H_{17})_2O$	3,83	1,22	2,6	2,18	0,25	6,3
$TiCl_4 \cdot C_5H_5O$	4,52	1,87	3,1	2,18	0,30	12,0
$TiCl_4 \cdot C_4H_9S$	4,54	1,71	4,1	2,47	0,34	12,0
$TiCl_4 \cdot (C_2H_5)_2S$	4,66	1,58	4,3	2,47	0,36	11,5
$BF_3 \cdot (CH_3)_2O$	4,35	1,25	1,7	1,54	0,23	13,7
$BF_3 \cdot C_4H_9O$	5,68	1,70	2,6	1,54	0,35	18,8

В качестве «производного» метода дипольных моментов можно считать метод оценки переноса заряда по энтальпиям комплексообразования ($-\Delta H$). Линейная зависимость $-\Delta H = 35,3 \mu_{\text{DA}}/e r_{\text{DA}}$ позволяет по известной ΔH определить величину перенесенного заряда (табл. 2). При малых и средних значениях переноса заряда это уравнение дает вполне приемлемые результаты. Однако при больших значениях $-\Delta H$ и μ_{DA} коэффициент зависимости $-\Delta H$ от μ_{DA} будет другим, и использовать ее для определения степени переноса заряда нельзя. Так, например, при исследовании комплексов SO_3 с эфирами¹⁸ коэффициент $\mu_{\text{DA}}/e r_{\text{DA}}$ оказался равным 79,96.

IV. ИК СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК спектроскопия является одним из основных методов, применяющихся для оценки степени переноса заряда. Степень переноса заряда можно оценить по изменению силовых постоянных связей галоген — галоген для σ -акцепторов и металл — галоген для ν -акцепторов, с помощью силовых постоянных донорно-акцепторных связей и по относительному изменению частот валентных колебаний при комплексообразовании. Необходимо отметить, что наиболее корректные значения должны получаться при использовании силовых постоянных, так как в этом случае отсутствует эффект приведенных масс. Однако в связи с трудностями расчета силовых постоянных связей наибольшее распространение получила оценка степени переноса заряда по изменению частот валентных колебаний, причем практически во всех работах такого рода рассматриваются комплексы σ -акцепторов. Для ν -акцепторов комплексообразование, как правило, приводит к снижению частот валентных колебаний связей металл — галоген, однако из относительного сдвига этих частот невозможно однозначно оценить степень переноса заряда, так как при комплексообразовании ν -акцепторов изменяется гибридизация центрального атома, и, следовательно, меняются параметры связей металл — галоген (ионность, двоевязность и т. д.), что, естественно, должно отражаться на их частотах.

В комплексах галогенов частоты валентных колебаний связи галоген — галоген ($\text{X}-\text{X}'$) также понижаются¹⁹⁻²⁸. Такие изменения у Малликена² связываются со степенью переноса заряда соотношением:

$$\Delta = b^2 + abS_{01} \approx \frac{8}{3} \cdot \frac{\Delta\nu}{\nu_1}, \quad (3)$$

где $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0$ — разность частот колебаний $\text{X}-\text{X}'$ в свободной молекуле галогена и в связанной в комплекс. В табл. 3 в третьем столбце приведено значение степени переноса заряда (Δ_2), полученное по литературным данным с использованием соотношения (3). Для оценки величины $b^2 + abS_{01}$ можно также воспользоваться изменением частот валентных колебаний связей молекул доноров. Однако в этом случае неизвестен коэффициент при $\Delta\nu/\nu_1$. Кроме того, при комплексообразовании изменяются частоты валентных колебаний многих связей в молекулах доноров, и невозможно выбрать какое-то одно колебание в качестве критерия оценки степени переноса заряда.

Как было отмечено ранее, наиболее точные значения степени переноса заряда получаются при использовании силовых постоянных связей галоген — галоген $f_{\text{X}-\text{X}'}$. Так, во многих работах, согласно Малликену², авторы используют величину $f_{\text{X}-\text{X}'}$ для оценки вклада дативной струк-

ТАБЛИЦА 3

Перенос заряда в комплексах σ -акцепторов по данным ИК спектров *

Комплекс	Δ_1, e	Δ_2, e	Δ_3, e	Комплекс	Δ_1, e	Δ_2, e	Δ_3, e
$\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	—	0,08	0,06	$\text{ICl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	0,17	0,11
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	—	0,13	0,09	$\text{ICl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	—	0,24	0,15
$\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	—	0,15	0,10	$\text{ICl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,46	0,64	0,42
$\text{Br}_2 \cdot \text{ClC}_6\text{H}_5$	—	0,09	0,07	$\text{ICl} \cdot 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	0,41	0,69	0,39
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	—	0,08	0,06	$\text{ICl} \cdot 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	0,46	0,77	0,43
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	—	0,08	0,06	$\text{ICl} \cdot 2,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$	0,44	0,77	0,43
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,36	0,76	0,42	$\text{ICl} \cdot 2,3(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$	0,46	0,81	0,45
$\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	—	0,08	0,06	$\text{ICl} \cdot 2,4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$	0,52	0,90	0,50
$\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	0,78	0,44	$\text{ICl} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$	—	0,92	0,51
$\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	—	0,09	0,07	$\text{ICl} \cdot \text{Cl}_3\text{CHSCH}_3$	—	0,41	0,24
$\text{I}_2 \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	—	0,11	0,08	$\text{ICl} \cdot \text{ClCH}_2\text{SCH}_3$	—	0,47	0,27
$\text{I}_2 \cdot 1,2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	—	0,13	0,09	$\text{ICl} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	—	0,56	0,32
$\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,21	0,53	0,24	$\text{ICl} \cdot \text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	—	0,71	0,40
$\text{I}_2 \cdot 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	—	0,39	0,23	$\text{ICl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$	—	0,99	0,55
$\text{I}_2 \cdot 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	—	0,39	0,23	$\text{ICl} \cdot \text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	0,53	0,92	0,51
$\text{I}_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,43	0,51	0,30	$\text{ICl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	0,53	0,92	0,51
$\text{I}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	0,31	0,18	$\text{IBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	0,09	0,11	0,08
$\text{I}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	—	0,08	0,06	$\text{IBr} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0,10	0,15	0,10
$\text{I}_2 \cdot \text{Cl}_2\text{CHSCH}_3$	—	0,15	0,10	$\text{IBr} \cdot 1,2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	0,10	0,15	0,10
$\text{I}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{SCH}_3$	—	0,36	0,21	$\text{IBr} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0,12	0,17	0,11
$\text{I}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	—	0,39	0,23	$\text{IBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,36	0,57	0,35
$\text{I}_2 \cdot \text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	—	0,43	0,25	$\text{IBr} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$	—	0,61	0,34
$\text{I}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$	0,30	0,54	0,31	$\text{IBr} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	—	0,60	0,34
$\text{I}_2 \cdot \text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	0,30	0,54	0,31	$\text{IBr} \cdot \text{Cl}_2\text{CHSCH}_3$	—	0,39	0,23
$\text{I}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	0,33	0,52	0,30	$\text{IBr} \cdot \text{ClCH}_2\text{SCH}_3$	—	0,49	0,28
$\text{I}_2 \cdot (t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	—	0,56	0,32	$\text{IBr} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	—	0,58	0,33
$\text{ICl} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	—	0,19	0,12	$\text{IBr} \cdot \text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	—	0,94	0,52
$\text{ICl} \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	—	0,19	0,12	$\text{IBr} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$	—	0,86	0,48
				$\text{IBr} \cdot \text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$	—	0,90	0,50

* Значения степени переноса заряда Δ_1 , Δ_2 и Δ_3 вычислены по уравнениям (4), (3) и (5) соответственно.

туры в основное электронное состояние комплексов^{19, 22, 29, 30}. Соотношение для оценки степени переноса заряда при этом представляется в виде:

$$\Delta = b^2 + abS_{01} = \frac{f_{X-X'}^0 - f_{X-X'}}{f_{X-X'}^0}, \quad (4)$$

где $f_{X-X'}^0$ и $f_{X-X'}$ — силовые постоянные связи галоген — галоген в свободной молекуле галогена и в комплексе. Во втором столбце табл. 3 приведена степень переноса заряда (Δ_1), вычисленная из соотношения (4) по литературным данным как авторами^{22, 23}, так и в некоторых случаях нами. Сравнивая величины перенесенного заряда, полученные по (3) и (4), можно видеть, что они плохо согласуются между собой. Учитывая то, что соотношение (4) лучше оценивает степень переноса заряда, чем (3), мы сделали попытку найти иной коэффициент при $\Delta v/v_1$ в (3), исходя из корреляции между величинами $\Delta v/v_1$ и $(f_{X-X'}^0 - f_{X-X'})/f_{X-X'}^0$. По полученному соотношению

$$\Delta = b^2 + abS_{01} \approx 1,42 \Delta v/v_1 + 0,02 \quad (5)$$

была оценена степень переноса заряда в комплексах галогенов. Из четвертого столбца табл. 3 можно видеть, что вычисленная по (5) степень переноса заряда (Δ_3) ближе к величинам, получаемым из отношения силовых постоянных связей, и, кроме того, соотношение (5) хорошо выполняется для разных типов комплексов — как $\pi\sigma$, так и $\pi\sigma$.

Аналогичные результаты получаются и при изучении комплексов хлора с олефинами. В работе³¹ вычислена степень переноса заряда по соотношению (3). Однако полученные результаты (исходя из донорных свойств олефинов) представляются завышенными, так как они совпадают с величинами перенесенного заряда в более сильных $\pi\sigma$ -комплексах иода с аминами. Оценка же по (5) приводит к более приемлемым значениям (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
Перенос заряда в $\pi\sigma$ -комплексах Cl_2 с олефинами^{31*}

Комплекс	$\nu_{\text{Cl}-\text{Cl}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu/\nu_1$	Δ_1, e	Δ_2, e
$\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	520	0,039	0,07	0,10
$\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	526	0,031	0,06	0,08
$\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_3\text{CCH}=\text{CH}_2$	500	0,076	0,13	0,20
$\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	500	0,076	0,13	0,20
$\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	500	0,076	0,13	0,20
$\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	495	0,085	0,14	0,23
$\text{Cl}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	480	0,113	0,18	0,30
$\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	518	0,042	0,08	0,11

* Δ_1 и Δ_2 — значения степени переноса заряда, вычисленные по соотношениям (5) и (3); $\nu_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ — частота валентного колебания связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ в комплексе.

ТАБЛИЦА 5
Перенос заряда в комплексах BX_3 с CH_3CN ³²

Соединение	Силовая постоянная, мдин/Å		$\Delta = b^2 + abS_{01}, e$	
	A	E	A	E
BF_3	8,82	7,82	—	—
$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	6,49	3,85	0,26	0,51
BCl_3	4,63	4,19	—	—
$\text{BCl}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	3,32	3,24	0,28	0,23
BBr_3	3,64	2,80	—	—
$\text{BBr}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	2,94	2,45	0,19	0,12

Степень переноса заряда можно также оценить по величине силовых постоянных донорно-акцепторных связей (f_{DA}). При этом обычно исходят из предположения, что значение f_{LA} определяется только величиной вклада дативной структуры⁹:

$$\Delta = b^2 + abS_{01} \approx f_{\text{DA}}/f_{\text{DA}}^0, \quad (6)$$

где f_{DA}^0 — силовая постоянная донорно-акцепторной связи в чисто дативной структуре. Совместное использование соотношений (4) и (6) приводит к (7)⁹:

$$f_{\text{DA}}^0 = \frac{f_{\text{DA}} f_{\text{X-X'}}^0}{f_{\text{X-X'}} - f_{\text{X-X'}}}. \quad (7)$$

Величина f_{DA}^0 , рассчитанная по (7) из экспериментальных значений f_{DA} и $f_{\text{X-X'}}^0$ для комплексов галогенов²², оказалась равной $2,5 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$, т. е. близка к значениям f_{DA} наиболее прочных донорно-акцепторных

комплексов галогенидов металлов III группы, в которых вклад структуры с переносом заряда играет преимущественную роль. Оценка величины перенесенного заряда в работе⁹ показала, что она составляет 0,4—0,8 e у комплексов галогенидов алюминия²⁹ и 0,2—0,4 e у комплексов иода с различными донорами²².

Для комплексов ν -акцепторов интересные результаты получены в работе³². Авторы вычислили силовые постоянные связей металл — галоген в комплексах $BX_3 \cdot NCSH_3$ ($X=F, Cl, Br$). В табл. 5 приведены силовые постоянные связей металл — галоген, вычисленные с использованием симметричных (A) и асимметричных (E) колебаний. Там же приведена степень переноса заряда, полученная авторами. Необходимо отметить, что большие отличия значений степени переноса заряда в комплексе $BF_3 \cdot NCSH_3$, вычисленные из силовых постоянных симметричных и асимметричных колебаний, вызывают сомнения в правильности проведенного расчета силовых постоянных в этом случае.

V. ЯКР и ЯГР

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) начал применяться для исследования переноса заряда сравнительно недавно. Метод позволяет оценивать степень переноса заряда в комплексах и характер его распределения в компонентах. Изменения констант квадрупольного взаимодействия ККВ (или градиента электрического поля ГЭП) при комплексообразовании непосредственно связаны с изменением электронной плотности на всех атомах взаимодействующих молекул. Вследствие этого по изменению ККВ (или ГЭП) можно оценить величину изменения заряда на квадрупольных ядрах. Для тех атомов, ядра которых в основном состоянии не обладают квадрупольным моментом, можно воспользоваться методом ЯГР. Спектры ЯГР также позволяют получить значения ККВ и, кроме того, величину изомерного сдвига (δ), которая связана с заселенностью s -орбиталей исследуемого атома. Однако по величине изомерного сдвига трудно количественно оценить заселенность s -орбиталей, так как большое влияние на δ оказывает экранировка s -электронов p - и d -электронами.

В работе³³ получены с использованием теории Малликена соотношения, связывающие изменения ГЭП (Δq_A) со степенью переноса заряда (b^2) и характером его распределения (c_{At}^2) в молекуле акцептора:

$$\Delta q_A = \frac{b^2}{1 + S_{DA}^2} \sum_t c_{At}^2 q_t, \quad (8)$$

где S_{DA} — интеграл перекрывания волновых функций ψ_D и ψ_A , c_{At}^2 — электронная плотность на t -атомной орбитали акцептирующей МО, q_t — вклад в ГЭП на рассматриваемом ядре молекулы акцептора от одного электрона на этой атомной орбитали.

Для двухатомных галогенов и межгалогидных соединений соотношение (8) переходит в более простое:

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} \approx \frac{\Delta q_{zz}}{q_{zz}} = - \frac{b^2}{2(1 - S_{DA}^2)}, \quad (9)$$

где Δq_{zz} — изменение ГЭП при комплексообразовании, $\Delta \nu$ — изменение частоты ЯКР атома галогена. Из соотношения (9) видно, что Δq_{zz} прямо пропорционально степени переноса заряда. Увеличение σ -электронной плотности молекулы приводит к увеличению заселенности p_z -орбитали атома галогена, что вызывает уменьшение ГЭП и частоты ЯКР.

Необходимо отметить, что в данном приближении учитывается изменение заряда только на молекуле, не принимая в расчет интеграл перекрывания волновых функций донора и акцептора.

Для более сложных комплексов π -акцепторов аналитическое выражение для оценки степени переноса заряда получить невозможно. Количественные оценки такого рода могут быть даны только лишь с помощью конкретных расчетов.

ТАБЛИЦА 6

Спектры ЯКР и перенос заряда в комплексах брома и хлора

Комплекс	ν^* , Мгц	b^2 , е	Комплекс	ν^* , Мгц	b^2 , е
Br_2	319,54	—	$\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	54,540	
$\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$	318,34	0,01		53,675	0,02
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	317,18	0,02		53,050	
$\text{Br}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	318,01	0,02	$\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	53,463	0,03
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	314,99	0,04	$\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	53,730	
$\text{Br}_2 \cdot \text{HCOOC}_2\text{H}_5$	318,78	0,01		53,595	0,03
$\text{Br}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	317,95			53,338	
	315,98	0,03		53,128	
$\text{Br}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	317,85	0,02	$\text{Cl}_2 \cdot 1,2\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	53,863	
Cl_2	54,247	—		53,530	0,02
$\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	53,257	0,04		53,400	
$\text{Cl}_2 \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5)_2$	53,573	0,02	$\text{Cl}_2 \cdot 1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	53,533	0,03

* Приведены частоты ^{81}Br или ^{35}Cl соответственно.

Рассмотрим некоторые количественные результаты для комплексов галогенов и межгалогидных соединений. Наиболее полно исследованы комплексы брома с π - и n -донорами³⁴⁻³⁷. Наблюдаемые низкочастотные сдвиги невелики и лежат в пределах 0,01—4%. В табл. 6 приведены частоты ЯКР ^{81}Br и рассчитанная по соотношению (9) степень переноса заряда. Слабее изучены комплексы хлора с π - и n -донорами³⁸. В этих комплексах также наблюдаются низкочастотные сдвиги, и по соотношению (9) можно оценить степень переноса заряда (табл. 6). Видно, что степень переноса заряда для комплексов как Br_2 , так и Cl_2 незначительна и хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью других методов⁹.

Комплексы галогенов и межгалогидных соединений I_2 , Br_2 , ICl , IBr с некоторыми азотсодержащими донорами представляют весьма сложный и интересный объект для изучения величины перенесенного заряда, и особенно его распределения в молекуле акцептора. Спектры ЯКР этих комплексов указывают на то, что значения ККВ центральных атомов галогенов больше, чем ККВ этих атомов в индивидуальных молекулах. Для объяснения этого в работах^{39, 40} предположено, что в прочных комплексах галогенов и межгалогидных соединений с азотсодержащими донорами молекулы акцепторов выступают как π -акцепторы. При этом центральный атом иода имеет sp^3d -гибридизацию, причем три орбитали заняты неподеленными парами электронов, одна участвует в образовании ковалентной связи с другим атомом галогена и одна участвует в межмолекулярном взаимодействии. Использование теории Дейли — Таунса приводит в этом случае к 40—50% степени переноса заряда, что хорошо согласуется с данными ИК спектров и дипольных моментов. В работах^{41, 42} авторами наблюдалась только одна частота ЯКР для центрального атома иода в комплексах с азотсодержащими лигандами. Из-за недостатка экспериментальных данных в работе³⁹ принималось,

что ионность связи иод-галоген при комплексообразовании не меняется. В спектрах же ЯКР комплексов $\text{ICl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{ICl} \cdot 4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^{43}$, ICl , IBr , Br_2 с $3,5\text{-Br}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}^{44}$ наблюдаются и частоты терминальных атомов галогенов. Значительное понижение этих частот при комплексообразовании указывает на существенное изменение степени ионности связи галоген — галоген. Учитывая это, авторы^{43, 44} провели оценку распределения заряда в комплексах (табл. 7). Оказалось, что на центральном атоме гало-

ТАБЛИЦА 7

Зарядовое распределение в комплексах типа $\pi\sigma$ и трехгалогидных ионах

Соединение	Заряд на атоме галогена, e		Общий заряд, e	Соединение	Заряд на атоме галогена, e		Общий заряд, e
	цент- ральный	терми- наль- ный			цент- ральный	терми- наль- ный	
$(\text{CH}_3)_4\text{NI}_3$	+0,08	-0,50	-0,92	CsICl_2	+0,35	-0,64	-0,93
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}_3$	+0,07	-0,50	-0,93	KICl_2	+0,28	-0,66	-1,04
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}_3$	+0,08	-0,50	-0,92	$(\text{CH}_3)_4\text{NIBr}_2$	+0,18	-0,58	-0,98
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NI}_3$	+0,05	-0,55	-1,05	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NIBr}_2$	+0,21	-0,60	-0,98
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2\text{I}_3$	+0,08	-0,51	-0,94	CsBr_2	+0,06	-0,52	-0,98
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2\text{I}_3$	+0,08	-0,51	-0,94	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}_3$	+0,01	-0,52	-1,04
TI_3	+0,03	-0,54	-1,06	$\text{Br}_2 \cdot 3,5\text{-Br}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	+0,10	-0,30	-0,20
CsI_3	+0,08	-0,49	-0,90	$\text{IBr} \cdot 3,5\text{-Br}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	+0,30	-0,55	-0,25
NH_3I_3	+0,07	-0,48	-0,88	$\text{ICl} \cdot 3,5\text{-Br}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$	+0,35	-0,65	-0,30
RbI_3	+0,08	-0,48	-0,89	$\text{ICl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	+0,35	-0,61	-0,26

гена во всех случаях находится положительный заряд. Исследование спектров ЯКР^{45, 46} и расчет методом ППДП без учета d -орбиталей⁴⁷ трехгалогидных ионов также приводят к положительному заряду на центральном атоме галогена. Распределение заряда в таких ионах, вычисленное авторами^{45, 46}, приведено в табл. 7.

Такое распределение заряда может быть объяснено в рамках трех-центральной делокализованной σ -орбитали. Простейшая волновая функция основного состояния прочных $\pi\sigma$ -комплексов амин — галоген (NX_2) записывается в виде:

$$\psi_N = a\psi(N, X_2) + b\psi(N^+ - X_2^-).$$

Учет поляризации молекулы акцептора приводит к

$$\psi_N = a\psi(N, X_2) + b_1\psi(N^+ - \text{XX}^-) + c\psi(N^+X^-X) + d\psi(\text{NX}^+X^-). \quad (10)$$

Наличие положительного заряда на центральном атоме галогена указывает на большую важность поляризационного члена $d\psi(\text{NX}^+X^-)$ в (10). По-видимому, в прочных $\pi\sigma$ -комплексах и трехгалогидных ионах существенную роль играет поляризация молекулы акцептора.

Сопоставление величин перенесенного заряда, вычисленных с использованием sp^3d -гибридизации центрального атома и с использованием трехцентральных орбиталей, показывает, что в обоих случаях степень переноса заряда в комплексах оказывается близкой. Однако рассмотрение с разных точек зрения приводит к различию в характере распределения заряда в акцепторах.

В работе⁴⁸ продемонстрировано применение метода ЯГР для оценки переноса заряда в комплексах иода. Авторы провели исследование комплекса $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Использование зависимости изомерного сдвига⁴²⁷ ^{127}I от числа вакансий в $5p$ -оболочке привело к 26%-ной степени переноса

заряда. Такое значение не подтверждается данными других методов, в том числе и ЯКР⁴⁴. Можно полагать, что подобная зависимость не позволяет правильно оценивать степень переноса заряда.

Как уже отмечалось ранее, для комплексов ν -акцепторов невозможно получить простое соотношение, подобное (8), связывающее изменение ГЭП и степень переноса заряда. Комплексообразование ν -акцепторов происходит в большинстве случаев с полной перестройкой всей электронной системы молекулы и образованием одной или нескольких дополнительных вакантных орбиталей. Вследствие такой перестройки изменяются и параметры связей металл — галоген (ионность, двоевязность и т. д.). Поэтому в большинстве случаев подробный анализ изменения ГЭП возможен только на основе детального расчета каждого конкретного комплекса. Если имеется возможность получить ККВ от всех атомов акцептора, то расчет переноса заряда для комплекса с известной геометрией можно провести по теории Дейли — Таунса. Иначе можно говорить лишь о качественном изменении степени переноса заряда в пределах какого-либо ряда комплексов.

К настоящему времени наиболее интересные результаты получены для комплексов галогенидов металлов III, IV и V групп. Большое внимание^{49–52} уделено исследованию октаэдрических комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$. Известная геометрия комплексов позволила в работе⁵¹ провести расчет этих комплексов методом МО. Было показано, что электронная плотность на экваториальных атомах хлора должна быть меньше, чем на аксиальном атоме. Действительно, такая картина наблюдается в комплексах SbCl_5 с метиловым и этиловым спиртами, ацетонитрилом и диметилформамидом. В остальных же комплексах пространственные влияния молекул доноров на квадрупольные частоты экваториальных атомов хлора велики, и провести отнесение частот ЯКР хлора к аксиальному и экваториальным атомам невозможно. Однако использование средних сдвигов частот при комплексообразовании позволяет оценить степень переноса заряда (Δ) и его распределение во всех комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$. В табл. 8 приведены данные для всех исследованных комп-

ТАБЛИЦА 8

Перенос заряда в комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$

Комплекс	Δ, e	Δ_{Sb}, e	Δ_{Cl}, e	Комплекс	Δ, e	Δ_{Sb}, e	Δ_{Cl}, e
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$	0,26	—0,04	0,30	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	0,29	—0,11	0,40
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	0,23	—0,09	0,32	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,28	—0,11	0,39
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	0,24	—0,09	0,33	$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{O}$	0,25	+0,02	0,23
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCN}$	0,20	—0,12	0,32	$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{O}_2$	0,28	—0,11	0,39

лексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ ^{51, 52} при $e^2 Q q_{\text{am}}^{\text{sb}} = 1300 \text{ Мгц}$ ⁵³ и положительном знаке ГЭП на ядре атома сурьмы^{54, 55}; Δ_{Sb} — изменение заряда на атоме сурьмы при комплексообразовании, Δ_{Cl} — то же самое по всем атомам хлора. Из табл. 8 видно, что при комплексообразовании существенно увеличивается электронная плотность на атомах хлора молекулы акцептора и незначительно уменьшается электронная плотность на атоме сурьмы.

Из комплексов элементов IV группы весьма интенсивно изучались октаэдрические комплексы $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ (рис. 1) как методом ЯКР^{42, 56–59}, так и ЯГР^{60–63}. Необходимо отметить, что если в комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ перенос заряда оценивался по известной ККВ атома сурьмы, полученной из спектров ЯКР, то в комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ для расчета переноса

заряда использовано квадрупольное расщепление на атоме олова, наблюдаемое в спектрах ЯГР^{64, 65}. В табл. 9 приведен расчет переноса заряда для всех к настоящему времени исследованных комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ с учетом знака ГЭП на атоме олова⁶⁰. Как и в комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$, существенно увеличивается электронная плотность на атомах

ТАБЛИЦА 9

Перенос заряда в комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$

Комплекс	Δ, e	Δ_{Sn}, e	Δ_{Cl}, e
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	0,37	-0,08	0,45
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	0,39	-0,05	0,44
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_4\text{O}_2$	0,27	-0,13	0,40
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2)_4\text{O}$	0,23	-0,21	0,44
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0,27	-0,13	0,40
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	0,34	0	0,34
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	0,40	0	0,40
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	0,35	-0,21	0,56
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,46	-0,05	0,51
$\text{SnCl}_4 \cdot 2[3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}]$	0,38	-0,18	0,56
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}(\text{SCH}_3)$	0,34	-0,18	0,52
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PO}(\text{SCH}_3)$	0,23	-0,24	0,47

хлора в акцепторе. Однако в отличие от комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$, почти во всех комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ при комплексообразовании на атомах олова происходит довольно значительное увеличение положительного заряда. Важно отметить также⁶⁴ (табл. 10), что в комплексах *цис*-строения, как и следовало ожидать из расчета методом МО⁵⁶, электронная плотность на аксиальных атомах хлора меньше, чем на экваториальных.

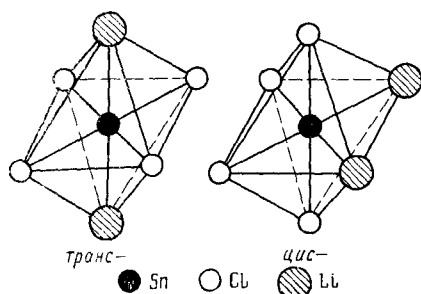


Рис. 1

Рис. 1. *Цис*-, *транс*-изомерия в октаэдрических комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$

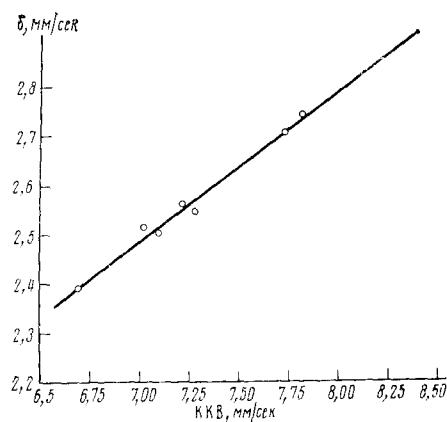


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость между δ и ККВ ^{121}Sb в комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{RCN}$

Такое перераспределение электронной плотности находится в согласии с концепцией взаимного влияния лигандов для комплексов непереходных элементов⁶⁶.

Расчет, проведенный для комплекса SnBr_4 с гексаметаполом по данным работ^{67, 68}, дал значение перенесенного заряда 0,37e. Характер

ТАБЛИЦА 10

Распределение заряда в *цис*-комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$

Комплекс	$\Delta_{\text{Cl}}^{\text{акс}}, e$	$\Delta_{\text{Cl}}^{\text{эkv}}, e$	Δ_{Cl}, e
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	0,17	0,28	0,45
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,16	0,28	0,44
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,17	0,23	0,40
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	0,15	0,19	0,34
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$	0,14	0,20	0,34
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$	0,10	0,18	0,28
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0,24	0,27	0,51

изменения заряда на атомах акцептора оказался таким же, как и в комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$: на атомах брома отрицательный заряд увеличивается на 0,60 e , а на атоме олова происходит увеличение положительного заряда на 0,23 e .

Изучение комплексов $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ с помощью эффекта Мёссбауэра^{54, 55, 60-63} должно было дать сведения о заселенности $5s$ - и $5p$ -орбиталей атомов сурьмы и олова. На рис. 2 приведена зависимость между изомерным сдвигом (δ) и ККВ ^{121}Sb в некоторых комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{RCN}^{54}$. Увеличение изомерного сдвига приводит к увеличению ККВ. Для комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ также наблюдается симбатность между δ и ККВ ^{119}Sn . Такая зависимость может быть обусловлена как уменьшением заселенности $5s$ -, так и увеличением экранировки $5p$ -орбиталей⁶⁹. Поэтому для обоих типов комплексов по спектрам ЯГР невозможно однозначно ответить, как меняется заселенность орбиталей атомов сурьмы и олова при комплексообразовании.

Из комплексов элементов III группы Тонгом подробно исследованы комплексы GaCl_3 с рядом n -доноров⁷⁰. Отсутствие конкретных данных по частотам ЯКР не позволяет рассчитать степень переноса заряда в этих комплексах. Однако наличие зависимости между частотами ЯКР ^{35}Cl и ^{69}Ga позволило провести оценку распределения заряда в этих комплексах. В работе³⁹ показано, что 2/7 части перенесенного заряда локализуется на атоме галлия, а 5/7 распределяются между тремя атомами хлора.

ТАБЛИЦА 11

Перенос заряда в комплексах $n \text{ SbCl}_3 \cdot \text{Ar}$ по данным эффекта Мёссбауэра⁷⁶ *

Комплекс	n_p	Δ, e	$ \psi(0) ^2/a_0^3$
SbCl_3	1,35	—	33,0
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	1,57	0,22	32,5
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,47	0,12	32,9
$2\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$	1,53	0,18	32,6
$\text{SbCl}_3 \cdot 1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	1,60	0,25	32,3
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	1,53	0,18	32,6
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	1,30	—	33,1
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	1,35	—	33,0
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_8$	1,50	0,15	32,8

* n_p — число вакансий в $5p$ -оболочке атома сурьмы, Δ — степень переноса заряда, $|\psi(0)|^2/a_0^3$ — полная электронная плотность на ядре сурьмы.

Очень широко исследованы комплексы тригалогенидов сурьмы и мышьяка с ароматическими основаниями⁷¹⁻⁷⁵. Попытка оценить степень переноса заряда в этих комплексах, предпринятая нами в работе⁷⁵, оказалась неудачной вследствие неверного выбора знака ГЭП на ядре атома сурьмы^{76, 77}. По-видимому, такая неудача связана с неизвестной точно гибридизацией атома сурьмы и мышьяка в этих комплексах.

Мёссбауэровское изучение комплексов $n\text{SbHal}_3 \cdot \text{Ar}$ ^{76, 77} дает дополнительную информацию о переносе заряда в них. Авторы считают, что заселенность $5s$ -орбиталей атома сурьмы меняется незначительно вследствие малого изменения изомерного сдвига. Использование зависимости между изомерным сдвигом и заселенностью $5p$ -орбиталей атома сурьмы⁷⁸ позволило оценить последнюю⁷⁶ (табл. 11). Однако, как было указано ранее, уменьшение изомерного сдвига обусловлено как уменьшением заселенности $5s$ -орбиталей сурьмы, так и увеличением экранировки $5p$ -орбиталей⁶⁹. Поэтому результаты, приведенные в табл. 11, являются в достаточной степени дискуссионными.

Во всех изученных комплексах исследовалось изменение заряда на атомах акцепторов. Несомненно, большой интерес представляет изменение заряда на атомах доноров. К сожалению, в этом плане исследований методом ЯКР практически проведено не было. Можно отметить лишь две работы. В работе⁷⁹ исследованы комплексы ацетонитрила с

хлором и бромом. Наблюдение сигналов ЯКР от ядер азота и галогенов позволило оценить степень переноса заряда в этих комплексах как по спектру ЯКР донора, так и по спектру акцептора (табл. 12). Различие в величинах перенесенного заряда, вычисленных по ККВ ^{14}N и ^{81}Br , авторы объясняют тем, что часть заряда переносится от молекулы CH_3CN через d_{z^2} -орбитали атома брома, которые дают много меньший вклад в ГЭП, чем p_z -орбитали.

В работе⁸⁰ изучено распределение заряда в комплексах $\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$ и $\text{AlBr}_3 \cdot \text{BiBr}_3$. Величина перенесенного заряда (Δ) рассчитывалась по ККВ атомов сурьмы, висмута и брома, входящих в молекулы доноров. Изменение заряда на атоме алюминия при комплексообразовании оценивалось относительно димера Al_2Br_6 по изменению ККВ атомов брома. Результаты работы (табл. 13) показали, что в молекулах доноров заряд переносится преимущественно с неподеленной пары центрального атома и практически не затрагивает атомы галогенов донора.

Таким образом, использование методов ЯКР и ЯГР для расчета степени переноса заряда и его распределения в комплексах приводит к весьма интересным результатам. Степень переноса заряда хорошо со-

ТАБЛИЦА 12

Перенос заряда в комплексах
 $2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Hal}_2$

Комплекс	Изменение заряда, e	
	на азоте	на галогене
$2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Cl}_2$	+0,028	—0,021
$2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Br}_2$	+0,029	—0,00

Перенос заряда в комплексах $\text{AlBr}_3 \cdot \text{L}$

ТАБЛИЦА 13

Комплекс	Δ , e	$\Delta_{\text{Sb (Bi)}}$, e	Δ_{Br} , e	Δ_{Al} , e	Δ_{Br} , e
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{SbBr}_3$	0,20	—0,15	—0,05	—0,08	0,28
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{BiBr}_3$	0,27	—0,29	0,02	—0,05	0,32

впадает с данными, полученными другими методами. Наиболее важно то, что ЯКР и ЯГР позволяют получать распределение перенесенного заряда в отличие от других, ранее описанных методов. В настоящее время можно считать, что как в комплексах π -типа, так и в комплексах σ -акцепторов существенную роль, по-видимому, играет поляризация валентных оболочек центрального атома-комплексобразователя. В комплексах σ -акцепторов к тому же изменения зарядов на атомах при комплексообразовании связаны с изменением гибридизации центрального атома.

VI. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В последнее время очень интенсивно развивается рентгеноэлектронная спектроскопия комплексных соединений. Применение рентгеноэлектронных спектров для изучения донорно-акцепторного взаимодействия основано на симбатности изменений эффективного заряда изучаемых атомов и сдвига их рентгеноэлектронных линий. Поэтому по изменению энергии связи электронов ($E_{св}$) можно судить об изменении электронной плотности на исследуемых атомах.

С использованием модели электростатического потенциала⁸¹ сдвиг внутреннего уровня энергии записывается в виде

$$\Delta E_{св} = Kq_i + V_i + l, \quad (11)$$

где $V_i = \sum_{j \neq i} q_j/R_{ij}$ — молекулярный потенциал в окрестности ядра i ,

q_i — заряд на атоме i , R_{ij} — расстояние между ядрами i и j , l — константа, определяемая выбором начала отсчета. Постоянная K приблизительно равна интегралу электростатического взаимодействия между рассматриваемой внутренней орбиталью и валентной атомной орбиталью в одном и том же атоме. Соотношение (11) может быть упрощено до

$$\Delta E_{св} = K'q_i.$$

Согласно модели свободного иона⁸², $K' \approx 1/r$, где r — радиус валентной оболочки. Для атомов С, О и N средний радиус радиальной плотности распределения валентных электронов $\sim 1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} \approx 2 \text{ ат. ед.}$), и при удалении одного электрона сдвиг в энергии связи внутренних электронов, приходящийся на единицу заряда, равен 14 эв.

Можно улучшить модель свободного иона, приняв во внимание, что валентные электроны не переносятся на бесконечное расстояние при образовании химической связи. Если расстояние между ядрами равно R_{ij} , сдвиг энергии внутренних электронов можно записать в виде:

$$\Delta E_{св} = \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R_{ij}} \right) q_i, \quad (12)$$

где α — постоянная Маделунга⁸³. Для ионных кристаллов сдвиг внутренних электронов, рассчитанный по (12), равен приблизительно 5 эв/ед. заряда. Ясно, однако, что использование даже улучшенной модели свободного иона для вычисления сдвига энергии внутренних электронов при удалении одного электрона в комплексах с большой ковалентностью связей в принципе не может привести к хорошей количественной оценке степени переноса заряда. Поэтому степень переноса заряда, оцененная нами с помощью улучшенной модели свободного иона, не очень хорошо согласуется с данными других методов.

ТАБЛИЦА 14

Перенос заряда в комплексах $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$ по данным фотоэлектронных спектров⁸³

Комплекс	$\Delta E_{\text{св. эф}}$	Δ, e
$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	0,2	0,04
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	0,2	0,04
$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NCS}$	0,9	0,18
$\text{SnBr}_4 \cdot \alpha, \alpha' - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	1,7	0,34
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2,0	0,40

В работе⁸⁴ исследован перенос заряда в комплексе $\text{ICl} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, причем авторами использовано значение $K' = 14$ эв/ед. заряда. Изменение энергии 1S-состояния атома азота на 0,9 эв приводит к появлению заряда $+0,06 e$ на атоме азота молекулы пиридина. При использовании нами значения $K' = 5$ эв/ед. заряда заряд на атоме азота получается равным $+0,18 e$, т. е. ближе к величине перенесенного заряда, получаемой из данных дипольных моментов и ЯКР.

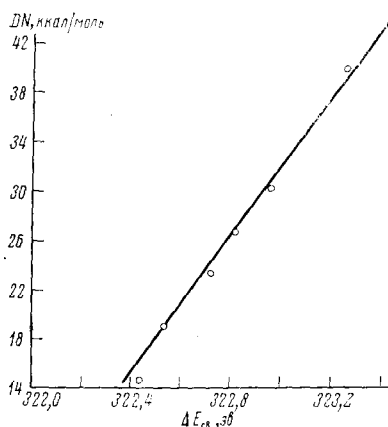
В работе⁸⁵ изучены фотоэлектронные спектры некоторых комплексов галогенидов олова и определен сдвиг внутренних электронов донорного атома, непосредственно участвующего в комплексообразовании. Нами проведена оценка степени переноса заряда (Δ) в этих комплексах также с использованием $K' = 5$ эв/ед. заряда (табл. 14).

Недавно появилась работа⁸⁶, в которой изучены фотоэлектронные спектры растворов SbCl_3 в некоторых n -донорных растворителях. Энергия связи $3d_{5/2}$ -внутренних электронов атома сурьмы сравнивается с энтальпией образования этих комплексов или с донорными числами (DN) Гутмана⁸⁷. Полученная корреляция между ΔE и DN (рис. 3) представляет прямую линию. Известно, однако, что изменение электронной плотности на атомах галогенов в комплексах, получаемое из спектров ЯКР (Δ_{Cl}), находится в прямой зависимости от DN ⁸⁷. Сопоставление этих двух корреляций — зависимости ΔE от DN и Δ_{Cl} от DN — позволяет получить соотношение между ΔE и Δ_{Cl} . Эту зависимость можно представить в виде:

$$\Delta E = 321,5 + 3,16 \Delta_{\text{Cl}} \pm 0,2 \text{ (эв)}. \quad (13)$$

Довольно большая погрешность не позволяет проводить количественную оценку сдвига энергии связи внутренних электронов атома сурьмы, но соотношение (13) дает возможность качественно оценивать изменение этой энергии.

В настоящее время ясно, что рентгеноэлектронная спектроскопия наряду с ЯКР и квантовохимическими расчетами может дать уникальную информацию о распределении заряда в комплексах по всем атомам взаимодействующих молекул. Однако пока отсутствуют работы, в которых были бы изучены рентгеноэлектронные спектры всех атомов в комплексе. Поэтому представляет интерес проведение подобных исследований с помощью рентгеноэлектронных спектров тех же самых комплексов, которые изучены другими методами.

Рис. 3. Зависимость между $\Delta E_{\text{эф}}$ и DN

VII. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В настоящее время квантовохимический расчет является одним из основных методов, с помощью которого можно оценить изменение заряда на каждом из атомов комплекса. При этом, однако, величина заряда сильно зависит от выбранного метода расчета. Наиболее строгие расчеты типа *ab initio* могут быть выполнены только для небольших молекул с малым числом орбиталей. Полуэмпирические же расчеты дают распределение электронной плотности, которое существенно зависит от выбора параметров расчета. Кроме того, использование полуэмпирических методов для расчета комплексов ограничено отсутствием достаточно надежных параметров для элементов с большим числом орбиталей. Вследствие этого к настоящему времени известно сравнительно небольшое число расчетов комплексов $\pi\sigma$ -, $\pi\sigma$ - и $\pi\pi$ -типа.

Рассмотрение имеющихся данных начнем с неэмпирических методов, которые приводят к более точным результатам.

В работе⁸⁸ проведен расчет комплексов BF_3 с различными лигандами методом *ab initio*. В табл. 15 приведено распределение перенесенного

ТАБЛИЦА 15

Перенос заряда в комплексах $\text{BF}_3 \cdot \text{L}$ ⁸⁸

L	Δ, e	Δ_B, e	Δ_F, e	$\Sigma\Delta_F, e$	$\Delta_B/\Delta, e$
NH_3 (затененная)	0,269	0,092	0,059	0,177	0,34
	0,269	0,080	0,063	0,189	0,30
NH_3 (шахматная)	0,285	0,105	0,060	0,180	0,37
	0,285	0,093	0,064	0,192	0,33
H_2O	0,217	0,052	0,055	0,165	0,24
	0,217	0,040	0,059	0,177	0,18
H_2S	0,297	0,204	0,031	0,093	0,69
	0,297	0,192	0,035	0,105	0,65
Ne	0,122	0,047	0,025	0,075	0,39
	0,122	0,035	0,029	0,087	0,29
Ar	0,215	0,146	0,023	0,069	0,68
	0,215	0,134	0,027	0,081	0,62
CO	0,074	-0,010	0,028	0,084	-0,14
	0,074	-0,022	0,032	0,096	-0,30
F^-	0,411	0,090	0,107	0,321	0,22
	0,411	0,078	0,111	0,333	0,19
Cl^-	0,472	0,250	0,074	0,222	0,53
	0,472	0,238	0,078	0,234	0,50

заряда в молекуле акцептора, вычисленное нами по заселенностям орбиталей. Легко заметить, что в этих комплексах происходит существенное смещение электронной плотности на атомы фтора ($\Sigma\Delta_F$) молекулы акцептора. Кроме того, часть заряда переносится на атом бора (Δ_B). Распределение перенесенного заряда в молекуле акцептора неодинаково для разных комплексов. В табл. 15 приведено отношение перенесенного заряда на атом бора к степени переноса заряда (Δ_B/Δ).

Большое внимание уделено также расчету боразана $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ⁸⁹⁻⁹⁵. Результаты всех работ хорошо согласуются между собой. В качестве примера в табл. 16 приведены заселенности орбиталей атомов в молекулах⁸⁹ BH_3 , NH_3 и $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$, и вычисленная нами степень переноса заря-

ТАБЛИЦА 16

Заселенность орбиталей в $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ⁸⁹

Атом	Орбиталь	BH_3	NH_3	$\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$	Δ, e
B	s	3,437		2,994	-0,143
	$2p_x, 2p_y$	0,902		0,876	-0,026
	$2p_z$	0		0,275	0,275
H _B	s	1,020		1,075	0,055
N	s		3,516	3,518	0,002
	$2p_x, 2p_y$		1,240	1,347	0,137
	$2p_z$		1,861	1,677	-0,184
H _N	s		0,734	0,621	-0,113

да (Δ). Наибольшие изменения наблюдаются в заселенности $2p_z$ -орбиталей атомов бора и азота. При образовании комплекса 0,1 e переходит на орбитали атома бора, 0,16e — на 1s-орбитали трех атомов водорода. Видно, что в этом комплексе также происходит существенное смещение электронной плотности на атомы водорода молекулы акцептора. Методом *ab initio* были исследованы также комплексы $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ ⁸⁹, $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ⁹⁶, BF_3 с эфирами⁹⁷ и $\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_3$ ⁹⁸. Все расчеты приводят к такому же распределению заряда, что и для комплекса $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$. Необходимо отметить только, что в комплексах галогенидов бора смещение электронной плотности на атомы галогенов при комплексообразовании больше, чем на атомы водородов в комплексах BH_3 . По-видимому, это связано с большей электроотрицательностью атомов галогенов.

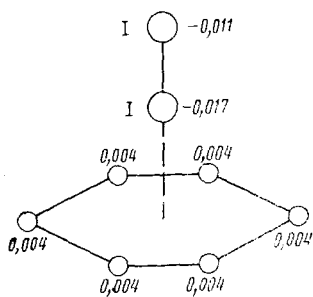


Рис. 4. Изменение заряда на атомах в комплексе $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ⁹⁷. На атомах I заряды положительные, на атомах C — отрицательные

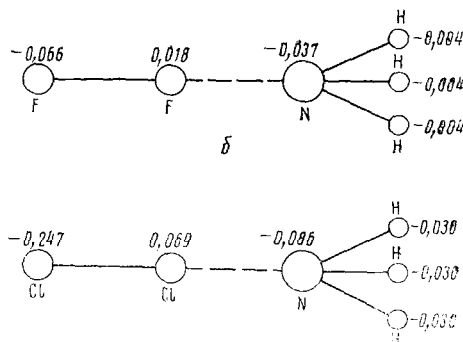


Рис. 5. Изменение заряда на атомах в комплексах $\text{NH}_3 \cdot \text{Hal}_2$ ^{99, 100}. На удаленных от N атомах Hal заряды положительные, на связанных с N атомах Hal — отрицательные

Перейдем к рассмотрению полуэмпирических методов расчета комплексов. В работах^{99, 100} проведен расчет комплексов иода с бензолом, пирролом, фураном и тиофеном по теории возмущений. Изменение заряда в комплексе $\text{I}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ⁹⁹ приведено на рис. 4; видно, что заряд распределяется равномерно по обоим атомам иода. В остальных комплексах

распределение заряда аналогичное. Однако использование более точных методов расчета приводит к другому распределению заряда в молекуле акцептора. Так, в работе ¹⁰¹ модифицированным методом ЧПДП исследовано электронное строение комплексов $I_2 \cdot C_6H_6$ и $I_2 \cdot NH_3$. В комплексе $I_2 \cdot C_6H_6$ на атоме иода, непосредственно координирующем с кольцом, появляется избыточный положительный заряд в $0,06e$, а на другом атоме иода — отрицательный — $0,09e$. Такое распределение заряда находится в соответствии с большим влиянием поляризации в комплексах. В комплексе $I_2 \cdot NH_3$ (рис. 5а) распределение заряда такое же, как в комплексе с бензолом, но малая степень переноса заряда не согласуется с данными экспериментальных методов для комплексов иода с *n*-донорами. Распределение заряда в комплексах $F_2 \cdot NH_3$ и $Cl_2 \cdot NH_3$, полученное методом ЧПДП ¹⁰², приведено на рис. 5(б и в). В этих комплексах на атомах галогенов, непосредственно связанных с атомом азота, также уменьшается электронная плотность.

Из комплексов ν -акцепторов проведен интересный расчет октаэдрического комплекса $TiCl_4 \cdot 2HCN$ ¹⁰³ методом ППДП. Этот расчет является одним из первых по изучению электронной структуры комплексов донорно-акцепторного типа, в которых центральный атом имеет *d*-электроны. Вычисленная степень переноса заряда оказалась равной $0,2 e$. Интересно проследить изменение заселенности валентных орбиталей атомов при комплексообразовании. Из табл. 17 видно, что заселенность *s*-орбита-

ТАБЛИЦА 17

Заселенность орбиталей в комплексе $TiCl_4 \cdot 2HCN$ ¹⁰³

Атом	Орбиталь	$TiCl_4$	HCN	$TiCl_4 \cdot 2HCN$	Атом	Орбиталь	$TiCl_4$	HCN	$TiCl_4 \cdot 2HCN$
Ti	<i>s</i>	0,31	—	0,21	N	<i>s</i>		1,80	1,75
	<i>p_x</i>	0,15		0,16		<i>p_x</i>		1,16	1,20
	<i>p_y</i>	0,15		0,14		<i>p_y</i>		1,16	1,19
	<i>p_z</i>	0,15		0,26		<i>p_z</i>		1,06	1,08
	$d_{x^2-y^2}$	0,17		0,12		<i>q</i>		—0,18	—0,22
	d_{xy}	0,44		0,53	C	<i>s</i>		1,19	1,16
	d_{z^2}	0,17		0,69		<i>p_x</i>		0,87	0,85
	d_{yz}	0,44		0,14		<i>p_y</i>		0,88	0,85
	d_{xz}	0,44		0,19		<i>p_z</i>		0,95	0,93
	<i>q</i>	1,56		1,56		<i>q</i>		0,11	0,21
$Cl_{1,2}^{акс}$	<i>s</i>	1,97		1,99	H	<i>s</i>		0,93	0,89
	<i>p</i>	5,42		5,44		<i>q</i>		0,07	0,11
	<i>q</i>	—0,39		—0,43					
$Cl_{3,4}^{экр}$	<i>s</i>	1,97		1,99					
	<i>p</i>	5,42		5,46					
	<i>q</i>	—0,39		—0,45					

лей атома титана уменьшается, суммарная заселенность *p*-орбиталей увеличивается и заселенность *d*-орбиталей не меняется. Существенно увеличивается заселенность *p_z*- и *d_{z^2}*-орбиталей атома титана при комплексообразовании, однако из-за уменьшения заселенности других орбиталей общий заряд на атоме титана не меняется. На атомах хлора существенно увеличивается электронная плотность, причем это увеличение больше на экваториальных атомах, чем на аксиальных. Хотя атом титана в отличие от атомов олова или сурьмы имеет частично заполненную *d*-оболочку, общность процессов комплексообразования позволяет сравнить распределение заряда в молекуле акцептора в комплексах

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}_2$ с комплексами $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$. Из табл. 17 видно, что характер изменений заряда на атомах акцептора в комплексах $\text{TiCl}_4 \cdot \text{L}_2$ такой же, как и в комплексах $\text{SbCl}_5 \cdot \text{L}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot \text{L}_2$, что показано с помощью метода ЯКР.

В работе¹⁰⁴ проведен расчет комплексов металлоорганических соединений и галогенидов бора и алюминия методом ППДП. В табл. 18

ТАБЛИЦА 18

Перенос заряда в комплексах бора и алюминия

Комплекс	Δ, e	$\Delta_{\text{B(Al)}}, e$	$\Sigma \Delta_{\text{CH}_3(\text{Cl})}, e$	Δ_{N}, e	$\Sigma \Delta_{\text{CH}_3}, e$	$\Delta_{\text{B(Al)}}/\Delta, e$
$\text{B}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,41	0,12	0,30	-0,16	-0,24	0,30
$\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,57	0,03	0,54	-0,19	-0,36	0,05
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,38	0,22	0,16	-0,12	-0,24	0,60
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,42	0,41	0,02	-0,11	-0,30	0,98
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	0,46	0,18	0,29	-0,14	-0,30	0,40

приведено изменение заряда на всех атомах компонент, вычисленное нами по данным авторов. Как и в предыдущих расчетах, при комплексообразовании галогенидов бора и алюминия происходит существенное увеличение электронной плотности на атомах галогенов.

Методом Хюккеля проведены расчеты ряда комплексов $\text{BF}_3^{105-107}$. В этих расчетах распределение заряда в молекуле акцептора оказалось сходным с распределением заряда, получаемым при расчетах более точными методами.

Необходимо отметить, что хотя различные методы расчета дают разные величины заселенностей орбиталей, величина перенесенного заряда и характер его распределения в одних и тех же комплексах мало зависят от конкретного метода расчета. При этом распределение заряда, полученное по квантовохимическим расчетам комплексов как σ -, так и π -акцепторов, хорошо согласуется с распределением заряда, полученным с помощью экспериментальных методов исследования комплексных соединений.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все методы, которые использованы для определения степени переноса заряда, можно разделить на две группы. К одной группе относятся метод дипольных моментов и ИК спектроскопия. Степень переноса заряда определяется при этом либо по величине дипольного момента донорно-акцепторной связи, либо с помощью силовых постоянных (или частот валентных колебаний) связей. Характер изменения заряда на атомах в молекулах доноров и акцепторов в этом случае определить невозможно. Это связано с тем, что экспериментально полученные величины относятся только к связям и поэтому не позволяют судить об изменении заряда на атомах. К другой группе методов относятся ЯКР, ЯГР, рентгеноэлектронная спектроскопия и квантовохимические расчеты. Эти методы непосредственно характеризуют атомы в молекуле и поэтому позволяют оценивать эффективные заряды атомов.

Сравнение степени переноса заряда, вычисленной для одних и тех же комплексов с помощью разных методов, позволяет сделать некоторые выводы. Хотя вторая группа методов за исключением квантовохимических расчетов, не учитывает электронной плотности в области перекрывания волновых функций донора и акцептора, численные значения степени переноса заряда близки между собой (табл. 19). Это

ТАБЛИЦА 19

Сравнение степени переноса заряда, полученной с помощью разных методов

Комплекс	ИК спектры	μ_{DA} (ΔH)	ЯКР	Квантовохимические расчеты
$Cl_2 \cdot C_6H_6$	0,06	—	0,03	—
$Br_2 \cdot 2CH_3CN$	0,06	—	0,03	—
$I_2 \cdot C_6H_6$	0,07	0,03	0,08	0,03
		0,08		
$I_2 \cdot NH_3$	—	0,13	—	0,04
$I_2 \cdot C_5H_5N$	0,24	0,23	0,21	—
$I_2 \cdot (CH_3)_3N$	0,43	0,34	—	—
$I_2 \cdot (CH_3)_2S$	0,30	0,22	—	—
$ICl \cdot C_5H_5N$	0,46	—	0,26	—
$ICl \cdot 4-CH_3C_5H_4N$	0,46	—	0,26	—
$IBr \cdot CH_3CN$	0,12	0,12	—	—
$BF_3 \cdot C_5H_5N$	—	0,71	—	0,48
$BCl_3 \cdot (CH_3)_3N$	—	0,86	—	0,57
$B(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$	—	0,50	—	0,41
$Al(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$	—	0,85	—	0,38
$SnCl_4 \cdot 2C_6H_5O$	—	0,68	0,23	—
$SnCl_4 \cdot 2CH_3CN$	—	0,34	0,34	—
$SnCl_4 \cdot 2C_6H_5CN$	—	0,29	0,40	—
$SbBr_3 \cdot AlBr_3$	—	0,23	0,20	—
$SbCl_5 \cdot CH_3OH$	—	0,54	0,29	—
$SbCl_5 \cdot CH_3CN$	—	0,40	0,23	—
$SbCl_5 \cdot POCl_3$	—	0,33	0,26	—

указывает на то, что электронная плотность в области донорно-акцепторной связи не дает существенного вклада в значение степени переноса заряда.

О точности получаемых данных по переносу заряда судить пока трудно, поэтому невозможно оценить, какой из методов приводит к более корректным результатам. Это обусловлено тем, что каждый метод связан с определенными допущениями, роль которых в эксперименте не всегда поддается точной оценке. Кроме того, следует принять во внимание, что при расчетах степени переноса заряда, как правило, не учитывается ни возможность образования π -связи между молекулами донора и акцептора, ни возможность их взаимной поляризации. Вообще необходимо отметить, что учет поляризации при оценке переноса заряда в прочных комплексах в настоящее время практически не разработан, хотя, как следует из вышеизложенного, поляризация может играть существенную роль в процессах комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rose, *Molecular Complexes*, Pergamon Press, N. Y., 1967.
2. R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley Intersci. Publ., N. Y., 1969.
3. G. Briegleb, *Electron-Donator-Acceptor Komplexe*, Springer — Verlag, Berlin, 1961.
4. E. M. Kosower, *Prog. in Phys. Org. Chem.*, Academ. Press., N. Y.—London, 1965.
5. R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, N. Y.—London, 1969.
6. Л. Андрус, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
7. С. П. Мак-Глинн, *Успехи химии*, 29, 1149 (1960).
8. В. П. Парини, Там же, 31, 822 (1962).
9. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», М., 1973.
10. K. R. Roby, *Mol. Phys.*, 27, 81 (1974).
11. K. R. Roby, *Theor. Chim. Acta*, 33, 105 (1974).
12. Е. М. Шусторович, *Химическая связь*, «Наука», М., 1973.

13. Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, 15, 977 (1974).
14. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
15. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
16. L. Sobszyk, J. Danel, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 8, 1544 (1972).
17. S. N. Bhat, C. N. R. Rao, J. Am. Chem. Soc., 90, 6008 (1968).
18. Б. В. Пассет, А. П. Меньшин, Л. М. Елагин, Г. М. Гаевой, Реакц. спос. орг. соедин., 10, 749 (1973).
19. J. N. Gayles, J. Chem. Phys., 49, 1840 (1968).
20. R. F. Lake, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc., A297, 440 (1967).
21. R. F. Lake, H. W. Thompson, Spectrochim. Acta, A24, 1321 (1968).
22. L. Jarwood, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 90, 3930 (1968).
23. Y. Yagi, A. I. Popov, W. B. Person, J. Phys. Chem., 71, 2439 (1967).
24. P. Klaboe, J. Am. Chem. Soc., 89, 3667 (1967).
25. J. Hague, J. L. Wood, Spectrochim. Acta, A23, 2523 (1967).
26. S. G. W. Ginn, J. L. Wood, J. Hague, Spectrochim. Acta, A24, 1531 (1968).
27. J. Hague, J. L. Wood, Там же, A23, 959 (1967).
28. S. G. W. Ginn, J. L. Wood, Trans. Faraday Soc., 62, 777 (1966).
29. W. Sawodny, J. Gonbean, Z. Phys. Chem., N. F., 44, 227 (1965).
30. J. Yarwood, Spectrochim. Acta, A26, 2099 (1970).
31. Я. М. Кумельфельд, Э. В. Лумер, А. П. Шведчиков, ДАН СССР, 214, 142 (1974).
32. D. F. Shriver, B. Swanson, Inorg. Chem., 10, 1354 (1971).
33. Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Ж. структ. химии, 9, 701 (1968).
34. H. Hooper, J. Chem. Phys., 41, 599 (1964).
35. M. Read, R. Cahay, P. Cornil, J. Duchesne, Compt. Rend., 257, 1778 (1963).
36. P. Cornil, J. Duchesne, M. Read, R. Cahay, Acad. Belge Bull. Chem. Sci., 50, 239 (1964).
37. P. Cornil, J. Duchesne, M. Read, R. Cahay, Bull. Belge Phys., 1964, 89.
38. В. С. Грецишкин, С. И. Гуцин, Ж. структ. химии, 15, 302 (1974).
39. Ю. К. Максютин, Канд. дисс., НИИФХИ им. Карпова, М., 1968.
40. Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Успехи химии, 39, 301 (1970).
41. H. Thieme, Diss., München, 1965.
42. L. T. Jones, Jr., Diss. Abs., 27, 130 (1966).
43. H. C. Fleming, M. W. Hanna, J. Am. Chem. Soc., 93, 5030 (1971).
44. G. A. Bowmaker, S. Hacobian, Austral. J. Chem., 22, 2047 (1969).
45. H. Harada, D. Nakamura, M. Kubo, J. Magn. Res., 13, 56 (1974).
46. W. Gabes, D. J. Stufkens, H. Gerding, J. Mol. Struct., 20, 343 (1974).
47. R. W. Hollingworth, S. Hacobian, Austral. J. Chem., 27, 1381 (1974).
48. S. Bukshan, C. Goldstein, T. Sonnino, J. Chem. Phys., 49, 5477 (1968).
49. M. Rogers, J. A. Rian, J. Phys. Chem., 72, 134 (1968).
50. R. F. Schneider, J. V. DiLorenzo, J. Chem. Phys., 47, 2343 (1967).
51. О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, И. Г. Орлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 109.
52. M. Burgard, E. A. C. Lucken, J. Mol. Struct., 14, 397 (1972).
53. G. A. Jeffrey, T. Sakurai, Prog. Solid State Chem., 1, 380 (1964).
54. J. M. Friedt, G. K. Shenoy, M. Masson, M. J. F. Leroy, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 1374.
55. J. M. Friedt, G. K. Shenoy, M. Burgard, J. Chem. Phys., 59, 4468 (1973).
56. Э. А. Кравченко, Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Г. К. Семин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1271.
57. D. Biedekapp, A. Weiss, Z. Naturforsch., 19a, 1518 (1964).
58. H. G. Dehmelt, J. Chem. Phys., 21, 380 (1953).
59. Ю. К. Максютин, Е. Н. Гурьянова, Е. А. Кравченко, Г. К. Семин, Chem. Commun., 1973, 429.
60. D. Cunningham, M. J. Frazer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 1647.
61. S. Ichiba, M. Mishima, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 49 (1968).
62. A. G. Maddock, R. H. Platt, J. Chem. Phys., 55, 1490 (1971).
63. D. Cunningham, M. J. Frazer, J. D. Danalson, J. Chem. Soc. (A), 1971, 2049.
64. О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, Координационная химия, 1, 666 (1975).
65. О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, И. Г. Орлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 234.
66. Е. М. Шусторович, Ю. А. Буслаев, Координационная химия, 1, 740 (1975).
67. V. S. Petrosyan, N. S. Yashina, O. A. Reutov, E. V. Bruchova, G. K. Semín, J. Organometal. Chem., 52, 321 (1973).
68. J. Philip, M. A. Mullins, C. Curran, Inorg. Chem., 7, 1895 (1968).
69. Химические применения Мёссбауэровской спектроскопии, Под ред. В. И. Гольданского, «Мир», М., 1970.
70. D. A. Tong, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1969, 790.
71. В. С. Грецишкин, И. А. Кюнцель, Труды ЕНИ при Пермском Гос. Унив., 12, 15 (1966).
72. В. С. Грецишкин, И. А. Кюнцель, Там же, 11, 119 (1964).
73. В. С. Грецишкин, И. А. Кюнцель, Ж. структ. химии, 5, 53 (1964).
74. В. С. Грецишкин, М. З. Юсупов, Там же, 14, 1028 (1973).

75. М. Ф. Шостаковский, О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, И. Г. Орлов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 15.
76. М. И. Усанович, Е. Ф. Макаров, Д. Х. Касымбаев, А. Ю. Александров, Т. Н. Сумарокова, И. И. Амелин, ДАН СССР, 217, 151 (1974).
77. L. H. Bowen, K. A. Taylor, H. K. Chin, G. G. Long, J. Inorg. Nuclear Chem., 36, 101 (1974).
78. D. I. Baltrunas, S. P. Ionov, A. Yu. Aleksandrov, E. F. Makarov, Chem. Phys. Lett., 20, 55 (1973).
79. H. Negita, K. Shibata, Y. Furukona, K. Yamada, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 2662 (1973).
80. О. Х. Полещук, Ю. К. Максютин, Теор. эксп. химия, 11, 406 (1975).
81. U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siebahn, Phys. Scripta, 2, 70 (1970).
82. A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Nordling, K. Siebahn, Nature, 210, 4 (1966).
83. E. Madelung, Phys. Ztschr., 19, 524 (1918).
84. A. Mostad, S. Svensson, R. Nilson, E. Basilier, U. Gelius, G. Nordling, K. Siebahn, Chem. Phys. Lett., 23, 157 (1973).
85. P. A. Gruttsch, M. V. Zeller, T. P. Fehlaer, Inorg. Chem., 12, 1431 (1973).
86. K. Burger, E. Fluck, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 10, 171 (1974).
87. V. Gutman, Coordination, Chemistry in Nonaqueous Solutions, Springer — Verlag, N. Y., 1968.
88. R. M. Archibald, D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 24, 1780 (1973).
89. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc. (A), 1969, 1044.
90. A. Veillard, B. Levy, Theor. Chim. Acta, 8, 312 (1967).
91. M. C. Moireau, A. Veillard, Там же, 11, 344 (1968).
92. O. Kahn, J. Chim. Phys., 66, 869 (1969).
93. S. A. Kudchadner, C. N. R. Rao, Theor. Chim. Acta, 18, 259 (1970).
94. W. E. Palke, J. Chem. Phys., 56, 5308 (1972).
95. M. Barber, J. A. Connor, M. F. Guest, I. H. Hiller, M. Schwarz, M. Stacey, J. Chem. Soc., Faraday Trans., II, 69, 551 (1973).
96. E. A. Castro, O. M. Sararrain, Theor. Chim. Acta, 28, 209 (1973).
97. M. T. Meanme, S. Odier, J. Mol. Struct., 11, 147 (1972).
98. I. R. Sabin, Chem. Phys. Lett., 20, 212 (1973).
99. M. Dobrescu, Rev. Roum. Chimie, 16, 1841 (1971).
100. M. Dobrescu, Там же, 18, 921 (1973).
101. T. Ohta, T. Fujikawa, H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2115 (1974).
102. L. A. Carrlira, W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 94, 1485 (1972).
103. F. Choplin, G. Kaufmann, Theor. Chim. Acta, 25, 54 (1972).
104. O. Gropen, A. Haaland, Acta Chem. Scand., 27, 521 (1973).
105. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
106. R. Hoffmann, Там же, 40, 2474 (1964).
107. O. Martensson, J. Mol. Struct., 12, 405 (1972).

Институт химии нефти
СО АН СССР,
Томск