

В. Ф. АНУФРИЕНКО, А. А. ШКЛЯЕВ

ОБМЕН ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТРЫ Э.П.Р.

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 2 IX 1969)

Исследование обмена лигандами методом э.п.р. в комплексах переходных металлов до настоящего времени не проводилось, хотя важность такого рода работ несомненна. Особенно это важно при исследовании ферментативных систем, где осуществляются обратимые изменения конформаций молекул. Имеющиеся данные относятся к обмену между конформациями в свободных радикалах (1). Изучение обмена в комплексах затруднено большими ширинами линий и слабой чувствительностью комплекса к координации. Недавно (2) для комплексов $\text{VO}(\text{ac})_2$ обнаружено влияние координации пиридином на характер спектров э.п.р. Однако прямых данных о влиянии обмена лигандами на спектры э.п.р. не было получено из-за слабой чувствительности спектра э.п.р. комплекса к обмену.

В настоящей работе изучена зависимость формы спектров э.п.р. диэтилдитиокарбоната меди $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ от характера взаимодействия комплекса с координирующими группами в растворе. Для снятия эффектов перекрытия компонент с.т.с. (3) был использован $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$, обогащенный на 96% изотопом Cu^{65} . Спектры э.п.р. снимались на радиоспектрометре JES — 3BS. Константы с.т.с. и g -факторы получены с помощью датчика я.м.р. и эталона ДФПГ. Все растворы тщательно обезгаживались вакуумной откачкой с перемораживанием. Использованные концентрации

($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л) исключали возможность уширений.

Спектр э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в толуоле при комнатной температуре (рис. 1, 1) состоит из четырех компонент с.т.с., соответствующих $I = 3/2$ для изотопа Cu^{65} . Зависимость ширины линий с.т.с. от m_I вытекает из механизма Мак-Коннела (4), учитывающего модуляцию случайным движением анизотропных g - и a -тензоров*. Для чистого пиридина спектр э.п.р. показан на рис. 1, 2. По форме этот спектр подобен спектру э.п.р. в толуоле. Отметим, что смена растворителей хотя и изменила значения гидродинамических радиусов за счет координации ($r_0 = 3,6 \text{ \AA}$ для толуола, $r_0 = 4,0 \text{ \AA}$ для пиридина), однако совершенно ясно, что природа связи в ДТК при координации существенно не изменилась. Очевидно, что малая ширина компонент с.т.с. в обоих случаях определяется относительно малыми значениями Δg , Δa в соотношениях Мак-Коннела (4) из-за большой

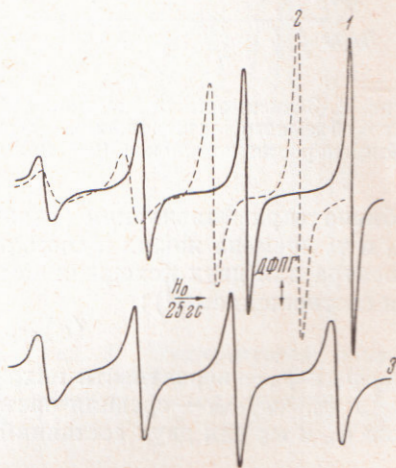


Рис. 1. Спектры э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в различных растворителях при 300° К: 1 — чистый толуол, 2 — чистый пиридин, 3 — толуол с добавкой пиридина (5%)

* Мы не обсуждаем характер зависимости ΔH_{mI} от температуры, вязкости и природы растворителя, так как эти результаты будут опубликованы отдельно.

ковалентности комплекса (5). Последняя вследствие значительной делокализации неспаренного электрона по периферии молекулы и обуславливает детектируемое изменение параметров g^0 , a^0 для этих двух растворителей (рис. 2).

Добавление к толуольному раствору $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ небольшого количества пиридина приводит к резкому изменению формы спектра э.п.р. при значи-

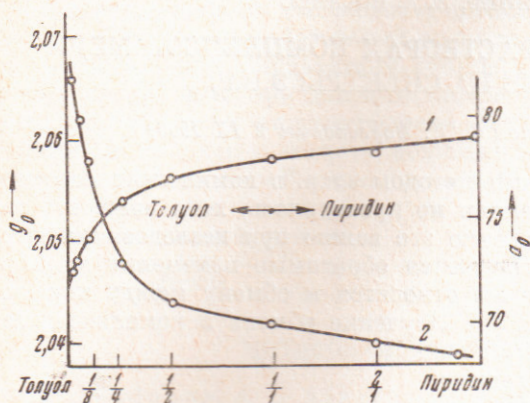


Рис. 2. Зависимость параметров g^0 (1) и a^0 (2) от объемного соотношения пиридин/толуол. Концентрация комплекса 10^{-3} мол/л, $T = 300^\circ \text{K}$

тельным изменением параметров g^0 , a^0 (их зависимость от соотношения толуол/пиридин показана рис. 2). Рассматривая положение компонент с.т.с. в случае добавления пиридина (рис. 1, 3) можно отметить, например, что положение компоненты $m_I = +3/2$ является промежуточным между крайними положениями ψ_a и ψ_b (толуол, пиридин). Причина такого положения компоненты с.т.с. становится ясной, если учесть возможность обмена между этими двумя состояниями. Положение линий спектра, соответствующего обмену в предельном случае быстрого

$$\langle \omega \rangle_{\text{обм}} = p_a \omega_a + p_b \omega_b, \quad (\text{I})$$

обмена (при выполнении условия $\tau(\omega_a - \omega_b) \ll 1$, где $\tau = \tau_a \cdot \tau_b / \tau_a + \tau_b$, τ_a и τ_b времена жизни в состояниях ψ_a и ψ_b , ω_a и ω_b — положения линий спектра для двух исходных состояний в отсутствие обмена) определяется соотношением (6):

$$\begin{aligned} \omega_a &= \omega_a^0 + |\gamma_e| a_a^2 m_I - |\gamma_e| \frac{a_a^{02}}{2B_a^0} [I(I+1) - m_I^2], \\ \omega_b &= \omega_b^0 + |\gamma_e| a_b^2 m_I - |\gamma_e| \frac{a_b^{02}}{2B_b^0} [I(I+1) - m_I^2] \end{aligned} \quad (\text{II})$$

в приближении, что $B_a^0 \approx B_b^0$ находим:

$$\langle \omega \rangle_{\text{обм}} \approx \hat{\omega}_0 + |\gamma_e| \hat{a}_0 m_I - |\gamma_e| \frac{1}{2B_0} [\hat{a}_0^2 - \langle (\delta a)^2 \rangle] [I(I+1) - m_I^2],$$

где

$$\hat{\omega}_0 = p_a \omega_a^0 + p_b \omega_b^0, \quad \hat{a}_0 = p_a a_a^0 + p_b a_b^0, \quad (\text{III})$$

$\langle (\delta a)^2 \rangle = p_a p_b (a_a^0 - a_b^0)^2$ — определяет так называемый «динамический сдвиг» (6), который есть среднеквадратичная флуктуация изотропного расщепления. Эта величина мала и экспериментально трудно наблюдается.

Нам удалось наблюдать смещение компонент с.т.с. в зависимости от температуры и концентрации, так как значения p_a и p_b определяются константой равновесия и концентрацией пиридина для обменной реакции $\psi_a + \text{Py} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \psi_b$. Подобный эффект хорошо известен в я.м.р. спектроскопии (см. (6)).

Остающийся непонятным вопрос об аномальной форме спектра — он более симметричен — становится понятным, если учесть соотношения Мак-Коннела — Кивельсона (⁴, ⁷) для ширины линий с.т.с. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в любом из растворителей (толуол, ψ_a):

$$T_{2,a}^{-1} = \Delta H_{m_I} = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2, \quad \alpha = \alpha' + \alpha'' \quad (\text{IV})$$

где α' , β , γ появляются вследствие анизотропии g -фактора и анизотропии с.т.с. для иона Cu^{2+} . Кроме этих термов, вызванных броуновской модуляцией анизотропных \hat{g} - и \hat{a} -тензоров (⁴), имеется «остаточная» ширина линии α'' , связанная со спин-вращательной релаксацией, обусловленной инерцией спинов при реориентации комплекса в растворе (⁷).

Формально вид спектра э.п.р. (рис. 1, 3) соответствует тому, что значение β уменьшается. Такое уменьшение можно понять, если учесть обмен между двумя состояниями — координированным и некоординированным — в ширине компонент с.т.с. Решение уравнений Блоха в случае быстрого обмена между двумя состояниями ψ_a и ψ_b приводит к следующим выражениям для ширины компонент с.т.с. (⁶):

$$T_{2,a}^{-1} = p_a T_{2,a}^{-1} + p_b T_{2,b}^{-1} + p_a^2 p_b^2 (\omega_a - \omega_b)^2 \times \\ \times (\tau_a + \tau_b) = p_a T_{2,a}^{-1} + p_b T_{2,b}^{-1} + T_{2,\text{обм}}^{-1} \quad (\text{V})$$

где $T_{2,a}^{-1}$, $T_{2,b}^{-1}$ для двух состояний имеют вид (IV). Последний член в выражении (V) обусловлен вкладом обменного взаимодействия в $T_{2,a}^{-1}$.

Используя выражение (II) без квадратичных членов и подставляя ω_a , ω_b в выражение (V), получим:

$$T_{2,\text{обм}}^{-1} = p_a^2 p_b^2 (\tau_a + \tau_b) \left[\delta^2 g \frac{\beta^2 H^2}{\hbar^2} - 2\delta g \delta a \frac{\beta H}{\hbar} m_I + \delta^2 a m_I^2 \right], \quad (\text{VI})$$

где $\delta g = g_a^0 - g_b^0$, $\delta a = a_a^0 - a_b^0$. Это выражение получено при условии, что процесс обмена происходит без изменения ядерного квантового числа m_I .

Рассматривая соотношение (V), (VI), легко понять указанную выше аномалию формы спектра э.п.р. в толуоле с добавкой пиридина — слабую зависимость ширины компонент с.т.с. от m_I (рис. 1, 3). Действительно, выражение (V) с учетом (VI) для случая малых добавок пиридина запишется следующим образом (величиной $p_b T_{2b}^{-1}$ в этом случае можно пренебречь):

$$T_{2,a}^{-1} = p_a [\alpha' + \alpha'' + \beta m_I + \gamma m_I^2] + \\ + p_a^2 p_b^2 (\tau_a + \tau_b) \left[\delta^2 g \frac{\beta^2 H^2}{\hbar^2} - 2\delta g \delta a \frac{\beta H}{\hbar} + \delta^2 a m_I^2 \right].$$

С учетом того, что $\beta < 0$, так как $A_z, A_x, A_y < 0$ (⁸) и $a_{a,b}^0 < 0$ для ионов Cu^{2+} , можно видеть, что знак коэффициента при m_I в части $T_{2,\text{обм}}^{-1}$ положителен. Последнее следует из того, что при добавлении пиридина g^0 -фактор возрастает, а константа a^0 падает (рис. 2). Таким образом, ме-

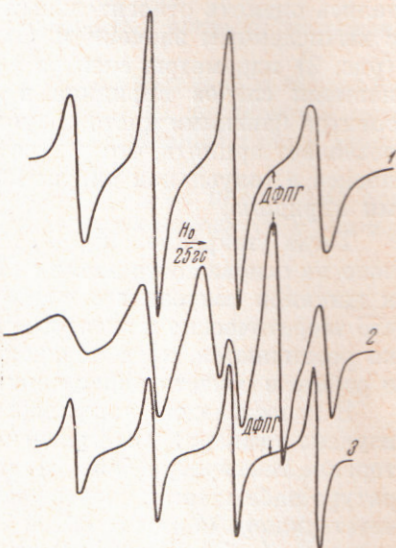


Рис. 3. Температурная зависимость спектров э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в растворе толуол / пиридин = 8 : 1. 1 — -5° , 2 — -40° , 3 — $+70^\circ$

ханизм обмена между состояниями может ослабить зависимость ΔH от m_I . Становятся понятными трудности при изучении обмена в $\text{VO}(\text{ac})_2$ (2), поскольку последний слабо изменяется при координации (мала разница $\delta g, \delta a$ в выражении (VI)) по сравнению с $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$.

Использование выражения (VI) для анализа влияния обмена на уширение линий затруднено, так как условие, ограничивающее использование уравнения (VI) ($\tau \ll (\omega_a - \omega_b)^{-1}, \tau T_2^{-1} \ll 1$) выполняется для каждой компоненты с.т.с. в определенной области температур (8). Кроме того, при данном соотношении концентраций пиридин / толуол величина $p_a^2 p_b^2$ не является строго постоянной, а изменяется с температурой, что приводит к изменению изотропных усредненных констант a_0 и g_0 . Все же мы попытались оценить относительный вклад, вносимый $\delta g H$ и δa , и сравнить его с вычисленным значением. Отметим, что хотя при добавлении пиридина (рис. 2) параметры спектра э.п.р. a^0 и g^0 меняются заметно, все же при наличии следов пиридина в толуоле (1:40) можно считать параметры спектра близкими чисто толуольным значениям. Это разумное допущение позволяет принять, что p_a , соответствующее вероятности нахождения комплекса в толуольном окружении, близко к единице для толуола со следом пиридина.

Тогда уширение $T_{2,\text{обм}}^{-1}$, обусловленное обменом, может быть получено на основе соотношения (VI) как разница между шириной обменного и шириной толуольного спектра при некоторой температуре. Оказалось, что теоретические и экспериментальные значения $\alpha_{\text{обм}}, \beta_{\text{обм}}, \gamma_{\text{обм}}$ несколько различаются, хотя порядок их верен. Причины расхождений не ясны и работа в области определения обменных параметров продолжается.

В качестве дополнительного доказательства обмена лигандами была изучена температурная зависимость формы спектров э.п.р. в широком интервале температур (рис. 3). Как и следовало ожидать, при низкой температуре наблюдается спектр, являющийся суперпозицией двух линий, соответствующих наличию обоих состояний: ψ_a и ψ_b . При повышенной температуре (-5°) (рис. 3, 1) наблюдается чисто обменный спектр ($\beta \approx 0$), а при 70° — только одна форма.

Таким образом, данная работа открывает богатые возможности изучения обменных взаимодействий с интервалом частот на 3—4 порядка больше, чем в я.м.р. спектроскопии.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Молину, К. И. Замараеву, В. М. Мастихину за стимулирующие дискуссии и Е. К. Мамаевой за синтез комплекса.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
7 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Hudson, G. R. Luckhurst, Chem. Rev., 69, 191 (1969). ² F. A. Walker, Ph. D. Thesis, Brown University, 1966; F. A. Walker, R. L. Carlin, P. H. Riger, J. Chem. Phys., 45, 4181 (1966). ³ T. Vanngard, R. Patterson, Arkiv Kemi, 17, 249 (1961). ⁴ H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709 (1956). ⁵ T. Ramasubba, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 43, 1404 (1965). ⁶ Дж. Попл, В. Шнайдер, Г. Бернстайн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, 1962. ⁷ R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 154 (1966). ⁸ D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 149 (1961). ⁹ N. M. Atherton, G. B. Luckhurst, Mol. Phys., 13, 145 (1967).