

УДК 538.413+541.49:546.562

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ГАВРИЛОВ, Ю. В. ЯБЛОКОВ, В. Ф. ПИШКОВ,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, Л. Н. МИЛКОВАИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТАТОВ МЕДИ (II) МЕТОДОМ Э.П.Р.

Многие карбоксилаты Cu(II) характеризуются тем, что в их молекулах или в кристаллических решетках находятся пары близко расположенных атомов меди, между которыми имеют место обменные взаимодействия $JS_1 \cdot S_2$. Важным моментом при исследовании таких систем является установление механизма обмена. В ряде работ (¹⁻³) модели, объясняющие экспериментальные данные, строятся либо в предположении прямой связи Cu—Cu, либо этой связью пренебрегают. В последнее время нами получены новые результаты, свидетельствующие о косвенном характере обмена медь—медь (⁴). Было использовано то обстоятельство, что, вводя в кислотные остатки RCOO заместители, различающиеся электрон-дативными свойствами, или заменяя осевые лиганды *L*, можно воздействовать на обменные взаимодействия. При этом, конечно, закономерным образом изменяются и все параметры, характеризующие спектр э.п.р. Показано, что увеличение электроотрицательности *R* вызывает симбатные изменения константы тонкого расщепления *D* и обменного интеграла *J*, причем сначала они возрастают, затем уменьшаются (^{4, 5}). В этом ряду происходит увеличение *g*-фактора и уменьшение константы сверхтонкой структуры *A*. Отмеченные закономерности были установлены для всех исследованных нами двуядерных карбоксилатов Cu(II). При измерениях использовались мелкокристаллические образцы.

Полученной зависимости констант спин-гамильтониана от электрон-дативных свойств лигандов противоречили данные Кокоска и др. (^{6, 7}) об изменении константы *A*, полученные для монокристаллов $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для выяснения мы исследовали э.п.р. в монокристалле гидрата фторацетата меди $(\text{FCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, у которого группа CH_2F является более электроотрицательной по сравнению с CH_3 или CH_2Cl . Были также вновь измерены монокристаллы гидратов ацетата и монохлорацетата меди. Измерения проведены на спектрометрах 3-сантиметрового диапазона при 77—100° К. Монокристаллы выращены из водных растворов соответствующих соединений.

Исследованные соединения являются двуядерными и описываются спиновым гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = g_x \beta H_x \hat{S}_x + g_y \beta H_y \hat{S}_y + g_z \beta H_z \hat{S}_z + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + A \hat{S}_z I_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (1)$$

с $S = 1$. Полученные данные приведены в табл. 1.

Отметим, что изучение угловой зависимости спектра фторацетата меди показало, что в элементарной ячейке этого соединения содержатся 2 типа центров, различающихся ориентацией относительно плоскости *ac* кристалла. Параметры спектров э.п.р. обоих типов совпадают.

Из табл. 1 видно, что изменение констант спектров э.п.р. монохлор- и монофторацетатов Cu(II) полностью соответствует описанным выше закономерностям. В то же время оказалось, что, как и в измерениях Ко-

Таблица 1

Соединение	g_x	g_y	g_z	A , эрст.	D , см ⁻¹	E , см ⁻¹
(CH ₃ COO) ₄ Cu ₂ ·2H ₂ O	2,057	2,079	2,358	62	0,335	0,04
(ClCH ₂ COO) ₄ Cu ₂ ·5H ₂ O	2,077	2,078	2,385	66	0,346	0,004
(JCH ₂ COO) ₄ Cu ₂ ·2H ₂ O	2,068	2,072	2,393	63	0,374	0,002

Здесь $\Delta g = \pm 0,005$; $\Delta A = \pm 1$ эрст.; $\Delta D = \pm 0,005$ см⁻¹; $\Delta E = \pm 0,001$ см⁻¹.

Таблица 2

Соединение	$S = 1$					$S = 1/2$	
	g_{\perp}	g_{\parallel}	D , см ⁻¹	E , см ⁻¹	A , эрст.	g_{\parallel}	A , эрст.
I	2,070	2,347	0,340	0,008	65	2,345	138
II	2,072	2,356	0,371	0,002	59	2,360	130

Здесь $\Delta g = \pm 0,007$; $\Delta A = \pm 1$ эрст.; $\Delta D = \pm 0,005$ см⁻¹; $\Delta E = \pm 0,001$ см⁻¹.

коска и др., величина A в ацетате меди меньше, чем в хлорацетате меди. Отметим только, что полученные нами значения A меньше соответствующих значений, найденных в (6, 7).

Для дальнейшей проверки этого несоответствия мы изучили аддукты хинолина к ацетату и хлорацетату меди состава (CH₃COO)₄Cu₂·2NC₉H₇ (I) и (ClCH₂COO)₄Cu₂·2NC₉H₇ (II), незначительно разбавленных при синтезе ацетатом и хлорацетатом цинка. В результате удалось получить хинолилаты карбоксилатов меди, молекулы которых являются двуядерными, имеют одинаковое строение и содержат пары Cu — Cu и Cu — Zn. Измерения выполнены в поликристаллах. В этом случае спектр э.п.р. состоит из двух типов линий, обусловленных либо ячейками Cu — Cu ($S = 1$), либо ячейками Cu — Zn ($S = 1/2$). Полученные для них данные приведены в табл. 2.

Видно, что для обоих типов центров здесь наблюдается найденная в (6) закономерность изменения параметров. Кроме того, наблюдаются следующие факты: а) значения g -факторов для центров с $S = 1$ и $S = 1/2$ совпадают в пределах точности эксперимента; б) константы сверхтонкого взаимодействия A для центров с $S = 1/2$ более чем в 2 раза превосходят A для $S = 1$.

Аналогичные соотношения обнаружены в (6, 7) для гидратов ацетата и монохлорацетата меди. Наши данные для аддуктов к хинолину исключают их случайный характер. Совпадение g -факторов подтверждает, что атомы меди в молекулах, содержащих пары Cu — Cu и Cu — Zn, существенно эквивалентны и характеризуются одинаковыми наборами возбужденных состояний. Данные по сверхтонким взаимодействиям в исследованных соединениях можно рассматривать как еще одно подтверждение того, что не прямая обменная связь Cu — Cu определяет наблюдаемые значения J (см. также (8, 9, 10)).

Можно предположить следующее объяснение заниженного значения константы A в моногидрате ацетата меди. Данные табл. 1 и 2 показывают, что молекулы этого соединения имеют наибольшие отклонения от осевой симметрии (максимальное значение параметра E). Известно, что ромбические искажения комплекса, снимая ось симметрии 4-го порядка, приводят к перемешиванию $4s$ -, $3d_{z^2}$ - и $3d_{x^2-y^2}$ -состояний (10). Электронная плотность дает положительный вклад (11) в величину χ

$$\chi = (4\pi/S) \langle \sum \delta(r_i) S_{z_i} \rangle = -\frac{1}{2} (hca_0^2 / g_i g_j \mu_B \mu_N) K, \quad (2)$$

определяющую изотропную часть сверхтонких взаимодействий. Поскольку

$$A \simeq -K + P(-\frac{1}{2}\alpha^2 + (g_{\parallel} - g_{\perp}) + \frac{3}{2}(g_{\perp} - g_{\parallel})) \quad (3)$$

(в (2) и (3) обозначения общепринятые), уменьшение (K) проявляется в уменьшении константы A .

В заключение авторы выражают признательность Б. М. Козыреву и И. Б. Берсукеру за внимание к работе и А. И. Филиппову за помощь при проведении экспериментов.

Физико-технический институт
Академии наук СССР
Казань

Поступило
3 III 1970

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. N. Figgis, R. L. Martin, J. Chem. Soc., 1956, 3837. ² I. G. Ross, Trans. Farad. Soc., 55, 1057 (1959). ³ A. E. Hansen, C. I. Ballhausen, Trans. Farad. Soc., 61, 631 (1965). ⁴ Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., Всесоюз. юбилейная конфер. по парамагнитному резонансу, Казань, 1969 г., Тез. докл. 1969, стр. 41. ⁵ Л. Н. Рожаненко, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, 188, 1332 (1969). ⁶ G. F. Kokoszka, H. C. Allen, G. Gordon, J. Chem. Phys., 42, 3693 (1965). ⁷ G. F. Kokoszka, H. C. Allen, G. Gordon, J. Chem. Phys., 47, 10 (1967). ⁸ B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., 214A, 451 (1952). ⁹ G. F. Kokoszka, M. Linzer, G. Gordon, Inorg. Chem., 9, 1730 (1968). ¹⁰ B. Bleaney, K. D. Bowers, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., 298A, 166 (1955). ¹¹ A. J. Freeman, R. E. Watson, In: Magnetism, 11A, N. Y., 1965, p. 167.