

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. АНУФРИЕНКО, А. А. ШКЛЯЕВ

ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ
ДЛЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Cu(II) МЕТОДОМ Э.П.Р.
И ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 2 VI 1970)

В предыдущих работах было показано (^{1, 2}), что плоский комплекс диэтилдитиокарбамата меди (II) (Cu (ДТК)_2) способен образовать пентакоординационное соединение с дополнительным присоединением одной молекулы пиридина вдоль направления, перпендикулярного плоскости комплекса. Образующийся аддукт является неустойчивым, и в растворах с добавкой пиридина устанавливается равновесие координированного и некоординированного состояний комплекса, между которыми осуществляется быстрый обмен. Присоединение дополнительного лиганда меняет магнитное состояние комплекса, и быстрая смена ближайшего окружения меди приводит к модуляции магнитных параметров исходных состояний. Скорости процессов образования аддукта и его диссоциации столь велики, что возможно изучение равновесия между разными состояниями комплекса посредством анализа динамических параметров спектров э.п.р. в растворе.

В связи с некоторой уникальностью комплекса Cu(ДТК)_2 (³), представляло интерес сравнить его способность к дополнительному присоединению лиганда с менее ковалентным комплексом (⁴) ацетилацетоната меди (II) (Cu (AA)_2), для которого хорошо известна способность образовывать аддукты с некоторыми гетероциклическими основаниями (⁵) *. Кроме того, оставалось неясным, насколько широко применен метод э.п.р. для исследования процессов дополнительного координирования основаниями в случае комплексов другой структуры. Отсутствие дополнительной с.т.с. от лигандов в Cu(AA)_2 упрощает анализ спектров э.п.р. Детали методики исследования обмена изложены в предыдущих сообщениях (^{1, 2}). Использован комплекс Cu(AA)_2 , обогащенный на 96% изотопом Cu^{65} .

Спектры э.п.р. Cu(AA)_2 в растворах толуола и пиридина, полученные при 20° С, показаны на рис. 1 а, б. Форма спектров имеет типичный для ионов меди в растворах «скошенный» вид, вызванный большим значением коэффициента β при первой степени m_1 в выражении для ширины компонент с.т.с. иона меди в чистых растворителях (^{9, 10}):

$$\Delta H_{m_1} = \alpha' + \alpha'' + \beta m_1 + \gamma m_1^2, \quad (I)$$

здесь α' , α'' , β , γ — параметры, зависящие от величин анизотропии g -фактора и констант с.т.с. и от времени корреляции τ_c , характеризующего броуновское вращение комплекса в растворе. Температурная зависимость ширины компонент с.т.с. Cu(AA)_2 в толуоле исследовалась в работе (¹⁰), в которой на примере этого комплекса была доказана применимость модели Мак Коннелла — Кивельсона для описания спектров э.п.р. комплексов в растворах.

* Попытка (⁶) изучить обмен лигандами в случае Cu(AA)_2 , успеха не имела, и в последующих публикациях (^{7, 8}) этот вопрос не обсуждается.

Параметры спектров э.п.р. в разных растворителях различаются, и значения g -факторов и констант с.т.с. следующие: $a_0 = 82,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 2,117$ для раствора $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в толуоле, и $a_0 = 59,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 2,148$ для раствора комплекса в пиридине.

При добавлении к раствору $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в толуоле пиридина характер спектра э.п.р. заметно изменяется (рис. 1 в): линии уширяются, и наибольшему уширению подвержена компонента с.т.с., находящаяся в больших полях ($m_1 = +3/2$). В целом уширение носит такой характер, что в замет-

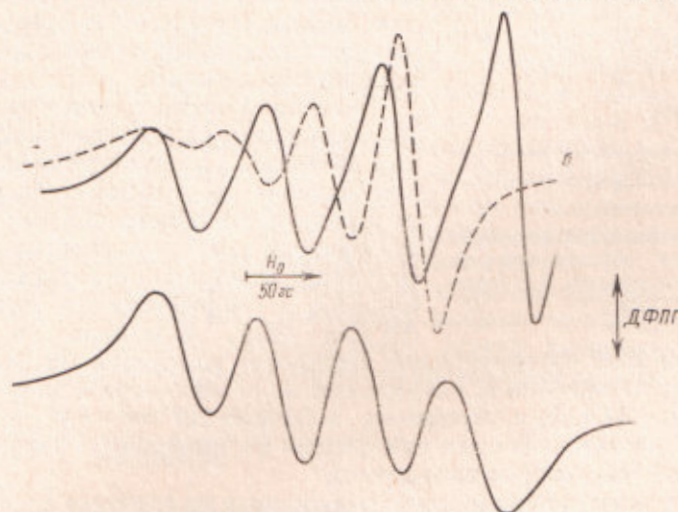


Рис. 1. Спектры э.п.р. $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в различных растворителях при 300°K : а — чистый толуол, б — чистый пиридин, в — толуол с малой добавкой пиридина

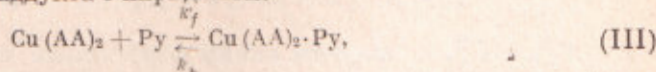
ной степени уменьшается зависимость ширины компонент с.т.с. от m_1 . Изотропные константы a_0 и g_0 для $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в смеси принимают значения, промежуточные между крайними состояниями, соответствующими параметрам в толуоле и пиридине. Как показано ранее (¹, ²), такие изменения спектров однозначно свидетельствуют о наличии быстрого обмена между двумя неэквивалентными состояниями комплекса в смешанном растворителе — некоординированным (состояние А) и координированным (состояние В).

Для описания положения компонент с.т.с. в случае обменных спектров можно воспользоваться решением уравнений Блоха для системы при наличии обмена (¹¹). В случае достаточно быстрого обмена (при выполнении условия $\tau(\omega_a - \omega_b) \ll 1$, $\tau = \tau_a \tau_b / (\tau_a + \tau_b)$, где τ_a и τ_b — времена жизни в каждом из обменивающихся состояний, ω_j — положение линий в отсутствие обмена) выполняются следующие соотношения для изотропных констант, усредненных обменом:

$$\bar{a} = p_a a_a + p_b a_b, \quad \bar{g} = p_a g_a + p_b g_b, \quad (\text{II})$$

где $p_a = \tau_a / (\tau_a + \tau_b)$, $p_b = \tau_b / (\tau_a + \tau_b)$ — вероятности нахождения системы в одном из состояний.

Обмен можно представить как обратимую равновесную реакцию образования и диссоциации аддукта с пиридином:



где k_f , k_b — константы прямой и обратной реакции соответственно. Тогда константу равновесия можно определить (с учетом (I)), следующим образом (¹²):

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[\text{Cu}(\text{AA})_2 \cdot \text{Py}]}{[\text{Cu}(\text{AA})_2][\text{Py}]} = \frac{a_a - \bar{a}}{\bar{a} - a_b} \left[C_{\text{осн}} - C_a \frac{a_a - \bar{a}}{a_a - a_b} \right]^{-1}, \quad (\text{IV})$$

где $C_{\text{осн}}$ — концентрация основания, C_a — концентрация комплекса, \bar{a} — константа с.т.с. в случае обменного спектра, a_a, a_b — константы с.т.с. в состояниях А и В соответственно. Аналогично можно записать выражение для K через значения g -факторов.

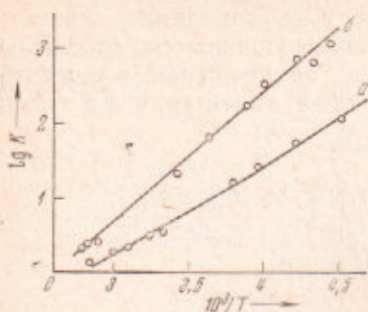


Рис. 2. Анаморфоза для определения энтальпии образования аддуктов: а — пиперидин, б — пиридин

В случае очень медленного обмена, когда спектры, соответствующие двум состояниям, разделяются, константа равновесия при известной концентрации основания определяется из сравнения интегральных интенсивностей линий, соответствующих двух состояниям.

Значения констант устойчивости аддуктов находились из спектров э.п.р. в широком интервале температур в областях, соответствующих предельным случаям быстрого и медленного обмена. Из температурной зависимости константы равновесия (рис. 2) получены энтальпии образования аддуктов $\text{Cu}(\text{AA})_2$ с пиридином и пиперидином $\Delta H^\circ = -5,4$ ккал/моль и $\Delta H^\circ = -8,0$ ккал/моль соответственно. Найденное изменение энтальпии хорошо совпадает со значением, полученным из калориметрических измерений для реакции $\text{Cu}(\text{AA})_2$ с пиридином в бензоле $\Delta H^\circ = -6,05 \pm 1,05$ ккал/моль⁽¹³⁾. Рост энтальпии для пиперидина по сравнению с пиридином связан с большей основностью пиперидина.

Значения констант равновесия, полученных из спектров э.п.р. $\text{Cu}(\text{AA})_2$ в толуоле при 20° с добавками пиридина и пиперидина, равны $K = 5,8$ л/моль для пиридина и $K = 13,3$ л/моль для пиперидина. Различие в величинах констант равновесия, полученных разными методами, связано с влиянием растворителя. Заметим, что в случае $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ константа равновесия, получаемая из спектров э.п.р. ($K = 0,58$ л/моль)⁽²⁾ и спектрофотометрически ($K = 0,62 \pm 0,2$ л/моль)⁽¹¹⁾ в растворе толуола с добавкой пиридина при 20° , различаются незначительно.

Была получена энтальпия образования аддукта с пиридином в случае $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в толуоле $\Delta H^\circ = -4,90$ ккал/моля. Малое различие значений ΔH° для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ и $\text{Cu}(\text{AA})_2$, имеющих разную ковалентность связи металл — лиганд связано, вероятно, с тем, что образование дополнительной связи пиридина с d_{z^2} -орбитой иона меди существенно не затрагивает природы связи d -орбит в экваториальной плоскости хелатного комплекса.

Анализ ширины линий обменных спектров дает возможность получить значения абсолютных скоростей образования аддукта и его диссоциации. Время жизни аддукта обратно пропорционально константе скорости первого порядка $k_b = 1/\tau_b$, а константа скорости прямого процесса, зависящая от концентрации основания, определяется из соотношения $k_f = 1/\tau_a[\text{Py}]$. При достаточно быстром обмене решение уравнений Блоха⁽¹¹⁾ дает следующее выражение для ширины линий, в предположении, что переход комплекса из одного состояния в другое осуществляется без изменения ядерного квантового числа m_1 :

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

где $T_{2,a}^{-1}, T_{2,b}^{-1}$ — ширины линий в отсутствие обмена, и определяются выражением (I). Третий член в выражении (V) ($T_{2,\text{обм}}^{-1}$) учитывает уширение спектров, вызванное обменом. Этот член может быть также записан в виде полинома по коэффициентам m_1 при использовании выражения $\omega_j = g; \beta H_0 + a m_1$ для характеристики положения линий спектра обменивающихся состояний. Поскольку значения констант с.т.с. (a_0) и g -факторов (g_0) при добавлении пиридина меняются антибатно, в этом случае значе-

нте $\delta g_{\text{дба}}$ в $T_{2,\text{обм}}^{-1}$ положительно, т. е. зависимость $\Delta H m_1$ от m_1 в соотношении (V) для ширины линий обменных спектров ослабляется (^{1, 2}).

В случае медленного обмена время жизни комплекса в свободном состоянии τ_2 может быть получено из соотношения (II) $T_2^{-1} = T_{2,a}^{-1} + \tau_a^{-1}$, связывающего уширенный обменом спектр T_2^{-1} с начальной шириной $T_{2,a}^{-1}$.

Константа скорости прямого процесса k_f , полученная для $\text{Cu}(\text{AA})_2$, мало изменяется с температурой, принимает значения $1 \cdot 10^9$ л/моль⁻¹·сек⁻¹ M при -45° и возрастает до $3 \cdot 10^9$ л/моль⁻¹·сек⁻¹ M при 35° . Эти значения констант скорости близки к значениям, определяемым диффузией реагирующих молекул. Действительно, предельная диффузионная константа скорости для толуола при 35° может быть оценена из соотношения $k_0 = 8RT/3000 \eta$ (¹⁵) и составляет $1 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·сек⁻¹ при 20° . Поведение k_f с температурой описывается диффузионным уравнением, но абсолютная величина оказывается заниженной. Такое уменьшение, вероятно, вызвано стерическими препятствиями, так как не каждое столкновение реагирующих молекул эффективно, и образование аддукта происходит только при определенной ориентации сталкивающихся молекул.

Таким образом, найденная возможность изучения быстрого комплексобразования в случае $\text{Cu}(\text{AA})_2$ доказывает полезность обнаруженного эффекта (^{1, 2}) для изучения лимитирующих стадий химических реакций, включающих комплексобразование с парамагнитными ионами.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
11 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 191, 107 (1970). ² А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ³ T. R. Reddy, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 43, 1404 (1965). ⁴ A. H. Maki, B. R. McGarvey, J. Chem. Phys., 29, 31 (1958). ⁵ Л. Саккони, Усп. хим., 38, 2129 (1969). ⁶ N. M. Atherton, G. R. Luckhurst, Mol. Phys., 13, 145 (1967). ⁷ G. R. Luckhurst, J. N. Ockvell, Mol. Phys., 16, 165 (1969). ⁸ A. Hudson, G. R. Luckhurst, Chem. Rev., 69, 191 (1969). ⁹ H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709 (1956). ¹⁰ R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 154, 169, 4440, 4445 (1966). ¹¹ Д. Эмсли, Д. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, М., 1968, т. 1, гл. 9. ¹² J. Gendell, J. H. Freed, G. H. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2832 (1962); D. P. Graddon, Nature, 183, 1610 (1959). ¹³ W. R. May, M. M. Jones, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 507 (1963). ¹⁴ А. А. Шкляев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ¹⁵ Е. Колдун, Быстрые реакции в растворе, М., 1966.