

С. ГАРИФЬЯНОВ, А. В. ИЛЬСОВ,
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ, З. И. УСМАНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ Cr(V) С КИСЛОРОДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ МЕТОДОМ Э.П.Р.

Структура и магнитные свойства комплексных соединений пятивалентного хрома с чисто кислородным окружением еще мало изучены. Для глицериновых⁽¹⁾, этиленгликолевых⁽²⁾, дитиоэтиленгликолевых⁽³⁾ и некоторых других⁽⁴⁾ оксисоединений хрома наблюдаются узкие линии спектра э.п.р., что связано с образованием асимметричных комплексов с заметным аксиальным полем. Длинные времена релаксации в жидких растворах этих комплексов объяснены малой анизотропией g -фактора при некоторой анизотропии констант сверхтонкой структуры^(2,3).

Продолжая работы по оксикомплексам пятивалентного хрома и молибдена⁽¹⁻³⁾, мы провели исследование методом э.п.р. новых комплексных соединений Cr(V) — Zd^3 с органическими лигандами (см. табл. 1). Указанные комплексы хрома получали восстановлением растворов шестивалентного хрома (CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2CrO_4$) салициловой или тиосалициловой кислотами, алizarинном, пирокатехином и его производными в диметилформамиде (ДМФА), ацетоне, ацетонитриле. Исследования проводили в жидких и замороженных растворах на стандартном радиоспектрометре РЭ-1301 при температурах 77—320° К.

В жидких растворах синтезированных нами комплексов Cr(V) наблюдаются очень сходные спектры э.п.р. (рис. 1а), которые описываются спиновым гамилтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = g\beta H + A\hat{I}\hat{S}$$

с параметрами, приведенными в табл. 1. Спектры состоят из центральной интенсивной линии от четных изотопов Cr^{52} ($I = 0$) и четырех сверхтонких компонент от нечетных изотопов Cr^{53} ($I = 3/2$) с естественным содержанием 9,55%. Дополнительное сверхтонкое расщепление от магнитных ядер лигандов обнаружить не удалось, что, по-видимому, связано с малой делокализацией неспаренного электрона на ароматические ядра лигандов через кислородный мостик. По-видимому, и ширина линии от Cr^{52} в данном случае не обусловлена неразрешимой сверхтонкой структурой от протонов лигандов, поскольку увеличение ковалентности связи хром — лиганд не приводит к уширению линии э.п.р.

В замороженных растворах изученных комплексов Cr(V) наблюдаются анизотропные спектры э.п.р., которые описываются анизотропным спиновым гамилтонианом для случаев аксиальной (рис. 1б) или ромбической (рис. 1в) симметрии. Параметры спектров приведены в табл. 1. В случае комплексов хрома с аксиальной симметрией анизотропная с.т.с. от изотопа Cr^{53} оказалась частично разрешенной и из анализа спектра удается определить лишь A_1 .

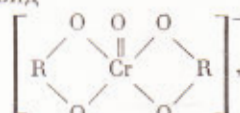
Из рассмотрения анизотропных спектров следует, что в изученных нами комплексах Cr(V) четыре атома кислорода лигандов (или два атома кислорода и два атома серы в тиосалициловых комплексах) расположены в экваториальной плоскости в вершинах квадрата или ромба, а связь $Cr=O$ направлена вдоль аксиальной оси. Таким образом, наиболее вероятная

Параметры спектров э. п. р. комплексов $\text{Cr}(V) - 3d^1, S = 1/2$

Комплексообразователь, лиганд	Растворитель	Ширина линии от Cr^{5+} , $8H + 0,1$ (300°K), э	$\epsilon + 0,001$ (300°K)	$\epsilon_1 + 0,003$ (77°K)	$\epsilon_2 + 0,003$ (77°K)	$\epsilon_3 + 0,003$ (77°K)	Константы с. г. с. от Cr^{5+} , э			
							$A_{\parallel} + 0,2$ (300°K)	$A_{\parallel} + 1$ (77°K)	$A_{\perp} + 1$ (77°K)	$A_{\perp} + 1$ (77°K)
I. Салициловая кислота	ДМФА	1,4	1,972	1,970			21,4	42,0		
	Ацетон	1,9	1,972	1,971			21,1	42,5		
II. Тиосалициловая кислота	ДМФА	1,8	1,981	1,994	1,979	1,972	20,0	С. г. с. не разрешается		
	ДМФА	3,0	1,976	1,983	1,877	1,971	19,5	41,3	29,1	29,7
IV. Пирокатехин	ДМФА	3,1 2,4 (190°K)	1,974	1,979			20,0	36,4		
	Ацетон	4,7	1,963	1,969			28,9	35,0		
V. 3,4-Диоксibenзофенон	ДМФА	0,8	1,975	1,983	1,974	1,968	20,0	14,8	37,5	42
	Ацетонитрил	5,0	1,969	1,960			28,6	32,4		
VI. 3,4-Диоксibenзальдегид	ДМФА	2,0	1,974	1,983	1,974	1,969	20,3	26,3		
	ДМФА	1,3	1,974	1,983	1,974	1,970	20,5	43,0	9,8	8,0
VII. 2,3-Диоксинафталин	Ацетон	1,8 1,3(210°K)	1,974	1,982	1,974	1,969	20,5	43,6	9,1	6,2

Примечание. Значения A_{\perp} в случае комплексов с аксиальной симметрией могут быть определены из соотношения $A_{\text{изогр}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ при условии, что A_{\parallel} и A_{\perp} имеют одинаковые знаки.

структура комплекса имеет вид



где R — указанные в табл. 1 ароматические ядра. Мы полагаем, что исследованные нами комплексы хрома имеют отрицательный заряд, аналогично этиленгликолевому и тиоэтиленгликолевому комплексам (², ³).

В некоторых жидких растворах синтезированных окси-комплексов хрома наблюдается двойной спектр э.п.р. Так, в жидких диметилформамидных растворах Cr(V) с пирокатехином при комнатной температуре около

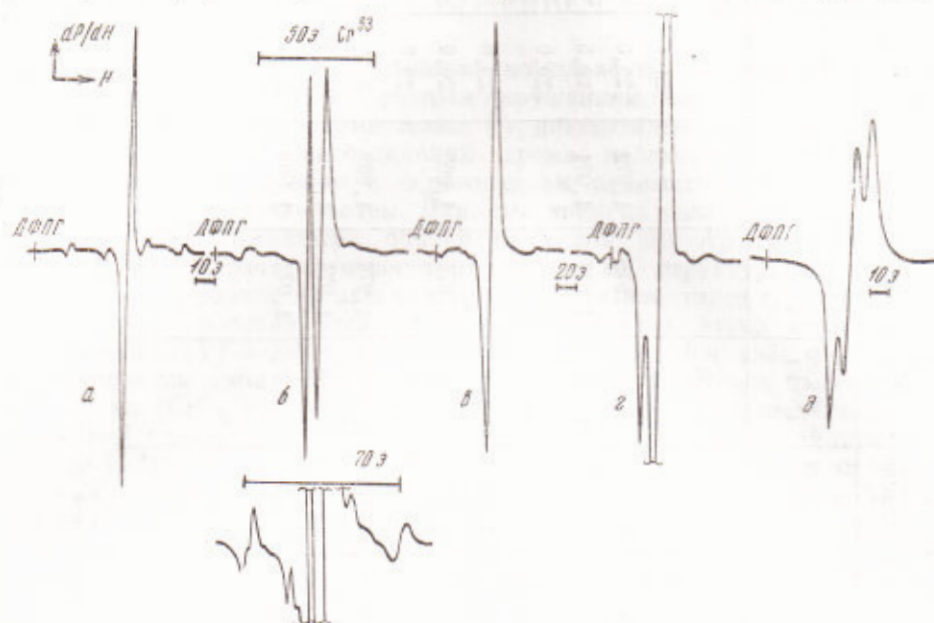


Рис. 1. Спектры э.п.р. комплексов Cr(V) с пирокатехином в ДМФ при 295° К (а) и 195° К (б); с пирокатехином в ацетоне (в) и ДМФ (г) при 77° К; с ализарином при 77° К (д) в ДМФ

основной линии от Cr⁵² со стороны сильных полей проявляется более широкая линия ($g = 1,969$), интенсивность которой заметно возрастает при понижении температуры (при 190° К $\delta H \sim 4,8$ э). При этом становится наблюдаемой и соответствующая четырехкомпонентная с.т.с. от изотопов Cr⁵² с $A = 27,7$ э. Это свидетельствует о том, что в растворе существуют одновременно два комплекса пятивалентного хрома. В растворе пирокатехинового комплекса Cr(V) в ацетоне наблюдается единственный спектр. Из табл. 1 видно, что параметры этого спектра совпадают с параметрами второго спектра в ДМФА.

В случае 2,3-диоксибензофенонового комплекса Cr(V) в ДМФА вблизи основной линии наблюдается также слабая широкая линия ($g = 1,969$) со стороны сильных полей. Интенсивность ее с понижением температуры возрастает незначительно. В ацетонитрильных же растворах этого комплекса от изотопа Cr⁵² наблюдается единственная линия с $\delta H = 5,0$ э. Значение g -фактора совпадает со значением g -фактора для второй линии от Cr⁵², наблюдающейся в ДМФА. Отсюда можно заключить, что в ацетонитриле образуется преимущественно тот комплекс Cr(V) с диоксибензофеноном, который в ДМФА присутствует лишь в небольшом количестве.

В работе (⁶) при изучении диамагнитных соединений металлов с пирокатехинами было установлено образование комплексов разного заряда.

Возможно, что в нашем случае кроме основного аниона комплекса Cr(V) образуются неустойчивые комплексы другого заряда. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что в слабощелочных растворах наблюдается единственный спектр э.п.р. от комплекса пятивалентного хрома. Концентрацию неосновного комплекса в некоторых случаях можно заметно понизить разбавлением раствора комплекса в диметилформамиде слабополярным растворителем (толуолом).

Как видно из табл. 1, для основных комплексов пятивалентного хрома с бидентантными кислородными лигандами характерна малая анизотропия g -фактора и заметная анизотропия сверхтонкого взаимодействия. Аналогичная картина была описана для этиленгликолевого комплекса хрома (²). Одной из причин изотропности g -фактора, полученных в данном сообщении, комплексов Cr(V) может быть приближенное равенство $4\delta \approx \Delta$ (²).

Как и следовало ожидать, по механизму Мак-Коннела (⁵) ширина линии от четных изотопов хрома ($I = 0$) при малой анизотропии g -фактора оказалась очень малой (см табл. 1). Линии еще более сужаются при понижении температуры. Такие узкие линии ($\delta H < 1$ э) для соединений Cr(V) наблюдались еще только для этиленгликолевых комплексов (²). Обращает на себя внимание факт заметной зависимости ширины этой линии э.п.р. от растворителя. В более полярном растворителе (ДМФА) линии э.п.р. уже по сравнению с линией в менее полярном растворителе (ацетон). Это связано как с изменением локального поля вокруг атома хрома, так и с различием в сольватации парамагнитного комплекса разными растворителями. Последнее влияет на ширину линии э.п.р. по механизму Пейка — Татла (⁷). Оба эти фактора проявляются в изменении значений g -фактора.

В заключение отметим, что соответствующие комплексы Mo(V) с кислородным окружением получить не удалось. В некоторых случаях при добавлении в раствор цинковой пыли наблюдался слабый пик э.п.р. от парамагнитных комплексов молибдена. Образующиеся комплексы пятивалентного молибдена неустойчивы, их синтез и исследование требуют специальной методики.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
16 XI 1970

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Гарифьянов, Н. Ф. Усачева, ДАН, 145, 656 (1962). ² Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырева, В. Н. Федотов, ДАН, 178, 808 (1968). ³ Н. С. Гарифьянов, ДАН, 190, 1368 (1970). ⁴ Н. Кон, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 933 (1963). ⁵ Н. М. McConnel, J. Chem. Phys., 25, 709 (1955). ⁶ F. Rothschild, A. L. Balch, R. H. Naim, Inorg. Chem., 5, 1542 (1966). ⁷ G. E. Pake, T. R. Tuttle, Phys. Rev. Lett., 3, 423 (1959); D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094 (1960).