

А. И. ФИЛИПОВ, Л. А. БЫЛИНСКАЯ,  
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ, И. В. ОВЧИННИКОВ

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СПЕКТРОВ Э.П.Р.  
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕДИ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ**

Как было показано ранее (<sup>1, 2</sup>), температурная зависимость параметров сверхтонкой структуры *a*- и *g*-факторов диэтилдитиокарбамата меди  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ , ацетилацетоната меди  $\text{Cu}(\text{АЦАЦ})_2$ , а также ацетилацетоната ванадила  $\text{VO}(\text{АЦАЦ})_2$  в растворителях, молекулы которых не координируются с указанными комплексами (бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод), может быть объяснена внутримолекулярными температурными эффектами. В координирующихся растворителях (пиридин, хинолин) температурные изменения изотропных параметров спектров э.п.р. обусловлены в основном лигандным обменом (<sup>1, 3-5</sup>).

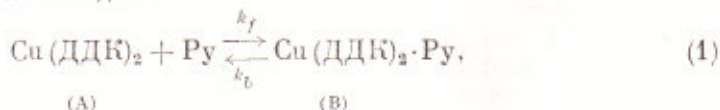
Для дальнейшего изучения влияния внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий на параметры спинового гамильтониана в жидких растворах были измерены спектры э.п.р.  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  под давлением. В качестве растворителей были взяты толуол, пиридин, а также их смеси в различных соотношениях. Концентрация комплекса  $\sim 10^{-3}$  мол/л. Измерения проводились на радиоспектрометре РЭ-1301, оборудованном специально сконструированной приставкой для высоких давлений. Давление менялось от 1 до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Калибровка поля осуществлялась по эталону ДФПГ и по спектру э.п.р.  $\text{Mn}^{2+} : \text{MgO}$ . Комплекс был синтезирован по известной методике (<sup>6</sup>).

Как и следовало ожидать, параметры  $\bar{a}$  и  $\bar{g}$  спектра э.п.р. соединения  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  в чистом толуоле в исследованном интервале давлений остаются постоянными (рис. 1)

$$\bar{a} = (79,9 \pm 0,5) \text{э}; \quad \bar{g} = 2,045 \pm 0,001.$$

Давления порядка 1000 кг/см<sup>2</sup> не могут вызвать внутрикомплексных изменений, но они скажутся на межмолекулярных процессах, подобных диффузии (<sup>7</sup>). Следовательно, в случае активных растворителей, когда молекулы растворителя входят в первую координационную сферу комплекса  $\{\text{Cu}(\text{ДДК})_2 \cdot \text{Py}\}$ , и наблюдается лигандный обмен, можно ожидать изменения параметров спектра э.п.р. из-за смещения динамического равновесия обменного процесса под действием давления. Действительно, в смешанном пиридин-толуольном, так же как и в пиридиновом растворах комплекса, наблюдалась зависимость  $\bar{a}$  и  $\bar{g}$  от приложенного давления (см. рис. 1).

В работе (<sup>3</sup>) на основании измерений концентрационных и температурных зависимостей параметров спектров э.п.р. показано, что в смешанных пиридин-толуольных растворах  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  мы имеем дело с процессом обмена пиридином как лигандом:



$k_f, k_b$  — константы скоростей прямой и обратной реакций. При выполнении условия быстрого обмена  $\tau \cdot T_2^{-1} \ll 1$ , где  $\tau = \tau_A \tau_B / (\tau_A + \tau_B)$  ( $\tau_A$  и  $\tau_B$  — времена жизни модификаций А и В в растворе), наблюдается спектр э.п.р. со

средними значениями параметров  $\bar{a}$  и  $\bar{g}$ :

$$\bar{a} = p_A a_A + p_B a_B; \quad \bar{g} = p_A g_A + p_B g_B,$$

где  $a_A, a_B, g_A, g_B$  — константы сверхтонкой структуры и  $g$ -факторы в состояниях А и В;  $p_A$  и  $p_B$  — вероятности обнаружения данных модификаций комплекса в растворе ( $p_A + p_B = 1$ ). Отметим, что значения  $a_B$  и  $g_B$  в данном случае зависят от давления, поскольку в пиридиновом растворе комплекса также наблюдается обмен. Можно выразить  $\bar{a}$  через константы скоростей и концентрацию пиридина  $[Py]$  в растворе:

$$\bar{a} = \frac{a_A}{k_f [Py]/k_b + 1} + \frac{a_B}{k_b/k_f [Py] + 1}.$$

Весьма интересной представлялась задача нахождения значений констант  $k_f$  и  $k_b$  как функций давления. Это можно сделать, если помимо зависимости  $\bar{a}(P)$  известна зависимость ширины линии э.п.р. от давления. С этой целью была проанализирована ширина линии компоненты сверхтонкой структуры с  $m_I = -1/2$  в смеси толуол — пиридин с соотношением объемов  $V_{Py} : V_{Tol} = 1 : 10$ . Обработка велась по известной мето-

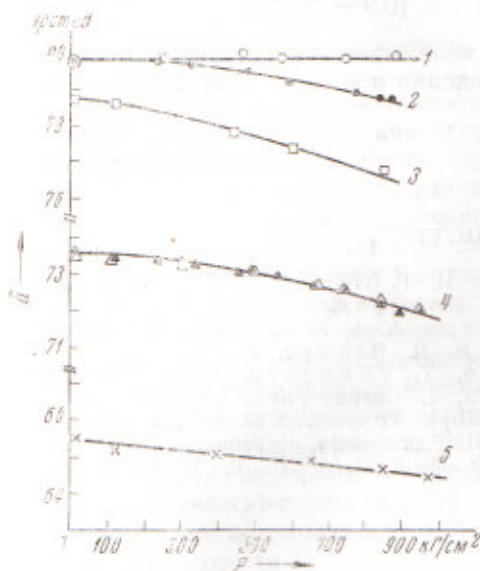


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметра сверхтонкой структуры  $\bar{a}$  от давления для  $Cu(DDK)_2$  при различных объемных соотношениях пиридин/толуол: 1 —  $C_{Py} = 0$ , 2 — 1:200 ( $C_{Py} \approx 0,05$  мол/л), 3 — 1:25 ( $C_{Py} \approx 0,49$  мол/л), 4 — 1:10 ( $C_{Py} \approx 1,45$  мол/л), 5 — ( $C_{Py} \approx 12,65$  мол/л)

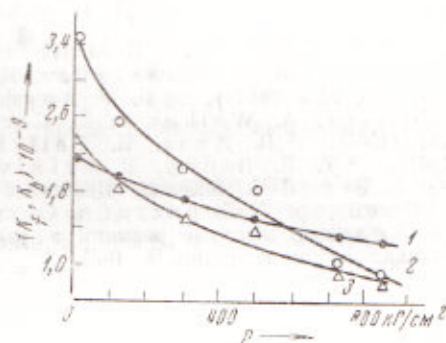


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость констант скоростей от давления: 1 —  $k_f^D$ , 2 —  $k_b(P)$ , 3 —  $k_f(P)$

дике, использующей решения модифицированных уравнений Блоха с обменом<sup>(8)</sup>. Полученные таким образом значения  $k_f(P)$  и  $k_b(P)$  представлены на рис. 2.

Если скорость прямой реакции лимитируется диффузией<sup>(3, 4, 10)</sup>, то

$$k_f^D \approx k_f^D \approx \theta 8RT / 3000\eta, \quad (2)$$

где  $\theta$  — стерический параметр,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\eta$  — вязкость раствора,  $T$  — температура. Приняв, что скорость обратной реакции определяется по Аррениусу  $k_b = k_0 e^{-E/RT}$  (здесь  $E$  — энергия активации), получим:

$$\bar{a} = a_A / \left( A \frac{T}{\eta} e^{E/RT} + 1 \right) + a_B / \left( A^{-1} \frac{\eta}{T} e^{-E/RT} + 1 \right), \quad (3)$$

где  $A = \theta 8R[Py] / k_0 3000$ .

Соотношение (3) правильно описывает температурную и концентрационную зависимость  $\bar{a}$  в обменных системах, обсуждаемую в работах (1, 2). Чтобы согласовать значение  $k_f$ , вычисленное по (2) с экспериментальным при нормальном давлении, необходимо положить  $\theta \approx 1/5$ .

Рассчитанная по (2) зависимость  $k_f$  от давления представлена на рис. 2, из которого видно, что теоретическая зависимость является более слабой по сравнению с экспериментальной. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что для образования комплекса  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2 \cdot \text{Py}$  существует некоторый дополнительный энергетический барьер, величина которого растет с повышением давления. Используя найденную зависимость константы скорости обратной реакции  $k_b$  от давления, можно получить зависимость энергии активации от давления.

Усреднение полученных результатов приводит к линейной зависимости  $E(P)$ , кал/моль, описываемой соотношением:

$$E(P) \equiv E_0 + \Delta E(P) = [E_0 + (0,9 \pm 0,1)P],$$

где  $P$  выражено в  $\text{кГ/см}^2$ . Сравнительно небольшие давления не позволяют сделать четкие выводы о различии в поведении при разных концентрациях пиридина в растворе.

Казанский физико-технический  
институт

Поступило  
5 I 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Былинская, Б. М. Козырев, И. В. Овчинников, ДАН, 193, 844 (1970). <sup>2</sup> Л. А. Былинская, Б. М. Козырев, И. В. Овчинников, ДАН, 196, № 3 (1971). <sup>3</sup> В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 191, 107 (1970). <sup>4</sup> F. A. Walker, R. L. Carlin, R. H. Rieger, J. Chem. Phys., 45, 1181 (1966). <sup>5</sup> R. Aasa, R. Pettersson, T. Vännegård, Nature, 190, 80 (1961). <sup>6</sup> T. R. Reddy, R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 43, 1404 (1965). <sup>7</sup> G. V. Benedek, Magnetic Resonance at High Pressure, 1963. <sup>8</sup> Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, 1962. <sup>9</sup> Е. Колдин, Быстрые реакции в растворе, М., 1966. <sup>10</sup> П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935.