

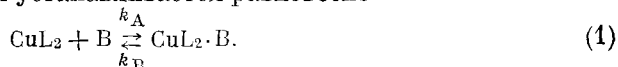
А. А. ШКЛЯЕВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С РАСТВОРИТЕЛЕМ НА СПЕКТРЫ Э.П.Р. В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 23 IV 1971)

Изучение ширины линий спектров э.п.р. комплексов ванадила и меди в растворах показало (¹⁻³), что механизмами, определяющими ширину линий в инертных растворителях, являются при достаточно низких температурах модуляция броуновским движением анизотропных g - и a -тензоров, а при высоких температурах — в значительной мере спин-вращательное взаимодействие. Однако взаимодействие комплексов с растворителем может усложнить интерпретацию спектров э.п.р. (⁴⁻⁶).

Из исследований (⁷⁻¹¹) комплексов меди в растворах с добавкой основания известно, что плоские комплексы меди (II) образуют аддукты, присоединяя молекулу основания в аксиальном направлении, что значительно влияет на спектры э.п.р. (^{5, 12, 13}). Образующиеся аддукты неустойчивы, и в растворах устанавливается равновесие



Быстрая смена ближайшего окружения модулирует изотропные значения g -фактора и константы сверхтонкого взаимодействия. Анализ спектров э.п.р. диэтилдитиокарбамата Cu (II) ($\text{Cu}(\text{ДТК})_2$) и ацетилацетоната Cu (II) ($\text{Cu}(\text{AA})_2$) при наличии быстрых переходов между разнокоординированными состояниями позволяет оценить скорости реакции (1) и термодинамические параметры процесса обмена (^{14, 15}).

Для анализа ширины линий спектров в смешанном растворителе при наличии взаимодействия между ионом металла в комплексе и растворителем необходимо учитывать специфичность поведения ширины линий для исходного комплекса и его пентакоординационного аддукта. В предыдущей работе (³) мы рассмотрели зависимость от температуры ширины спектров э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в инертных растворителях. В данной работе изучались спектры э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в растворе пиридина, с тем чтобы выяснить влияние взаимодействия комплекса меди с растворителем на особенности спектров э.п.р. в основных растворителях. Спектры снимались на радиоспектрометре JES-3BX в интервале $-40 \div +100^\circ \text{C}$. Анизотропные параметры получены при 77°K . Измерения ширины линий комплекса $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине проводились на обезгаженных образцах, и концентрация комплекса в растворе не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ мол/л.

Зависимость ширины линий $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине от температуры носит обычный для спектров э.п.р. комплексов меди в растворах характер (^{2, 3}) (рис. 1): линии уширяются с понижением температуры в результате увеличения времени корреляции вращательного движения. Уширение компонент с.т.с. в области высоких температур связано с увеличением вклада спин-вращательного взаимодействия.

При низких температурах изотропные параметры спектра a_0 , g_0 в пиридине ($a_0 = 63,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 2,06$) близки к значениям, получаемым усреднением параметров, наблюдаемых для аддуктов $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с пиридином в замороженном растворе ($a_0 = 67 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 2,06$). Однако с увеличением температуры наблюдается уменьшение изотропного значения g_0 -фактора, константа a_0 возрастает (рис. 2). Такое изменение параметров обусловлено малой устойчивостью аддуктов комплекса с пиридином (¹⁴). С увеличением температуры возрастает вероятность его диссоциации, и в результате быстрых переходов между двумя

неэквивалентными состояниями комплекса наблюдается усредненный спектр с параметрами $\bar{a} = (1 - \chi_B)a_A + \chi_B a_B$, $\bar{g} = (1 - \chi_B)g_A + \chi_B g_B$, где χ_B — доля комплекса в пентакоординационном состоянии, a_A , g_A и a_B , g_B — изотропные параметры спектров исходного комплекса и его аддукта в отсутствие обмена*.

Константа устойчивости аддукта $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с пиридином может быть выражена через наблюдаемые изотропные значения параметров (⁴, ¹⁴): $K = (a_A - \bar{a}) / (\bar{a} - a_B[\text{Py}])$, где $[\text{Py}]$ — концентрация пиридина (12,4 мол/л). Значение константы, полученное из спектров э.п.р. при 50° С, $K = 0,3$ л/мол, совпадает со значением, найденным в смешанном растворе толуола с пиридином. При расчете параметры невозмущенного состояния комплекса принимались равными значениям, наблюдаемым в инертном растворителе толуоле. Незменность константы устойчивости при увеличении концентрации пиридина от 0,6 мол/л до чистого пиридина свидетельствует о том, что обмен осуществляется только между двумя неэквивалентными состояниями комплекса, характеризующимися своими магнитными параметрами.

Температурное изменение параметров в пиридине может быть описано выражением $\bar{a} = a_B + (a_A - a_B) / (1 + K[\text{Py}])$, которому хорошо подчиняется экспериментальная зависимость от температуры изотропных параметров в пиридине (рис. 2) при использовании полученных (¹⁴) значений константы устойчивости аддукта K в смеси толуола с пиридином.

При расчете констант устойчивости предполагалось, что параметры спектров э.п.р. пентакоординационного аддукта $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с повышением температуры остаются неизменными и равны значениям, найденным при низкой температуре в растворе пиридина. Для параметров же спектров $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в инертном растворителе наблюдается некоторое уменьшение изотропной константы a_0 и увеличение g_0 с повышением температуры (рис. 2). Поэтому при расчете констант устойчивости аддуктов необходим учет температурного изменения параметров в инертных растворителях, заметного при высоких температурах, где вклад обмена мал.

Аналогичное изменение изотропной константы a_0 с температурой наблюдается для $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ в толуоле (²) и амплитуда этого изменения в два раза больше, чем для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$. Изменение изотропной константы с.т.с. с температурой объяснялось эффектом колебательного взаимодействия, обеспечивающего примешивание $4s$ -состояния к основному (¹⁶, ¹⁷).

Поскольку влияние обмена лигандов на параметры \bar{g} и \bar{a} спектров э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине очень заметно, то представляло интерес понять влияние обмена на изменение ширины компонент с.т.с. от температуры. Это существенно, поскольку в смешанном растворе пиридин — толуол при условии недостаточно быстрого обмена вклад обмена столь велик (⁵, ¹⁴), что с изменением температуры меняется значение параметра β в соотношениях Мак-Коннелла — Кивелсона (¹, ²) от отрицательного до положительного, и наблюдается «необычный» спектр э.п.р. комплекса в растворе (⁵). Мы детально проанализировали температурную зависимость ширины компонент с.т.с. Ширина линий в пределе быстрого обмена [$|(\omega_A - \omega_B)\tau_A\tau_B / (\tau_A + \tau_B)| \ll 1$] между двумя неэквивалент-

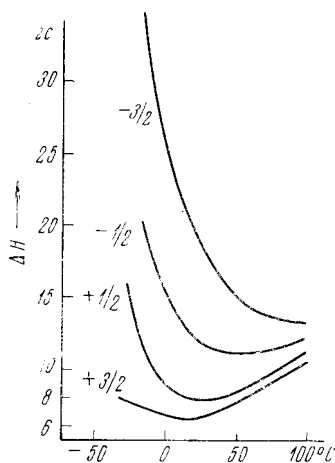


Рис. 1. Температурная зависимость ширины компонент с.т.с. спектров э.п.р. $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в растворе пиридина

* На рис. 2 показано изменение p_B с температурой. Видно, что при 100° С в диссоциированном состоянии находится 50% молекул комплекса.

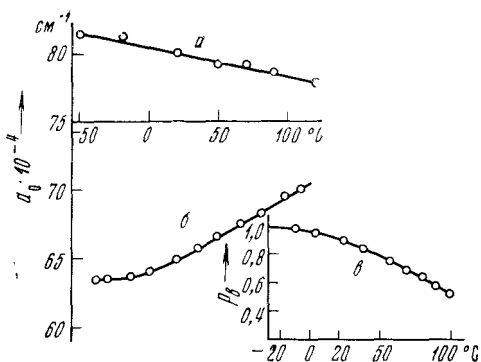


Рис. 2

Рис. 2. Изменение с температурой константы сверхтонкого расщепления a_0 для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в растворах толуола (а), пиридина (б) и температурное изменение вероятности p_B нахождения комплекса в пентакоординационном состоянии в растворе пиридина (в)

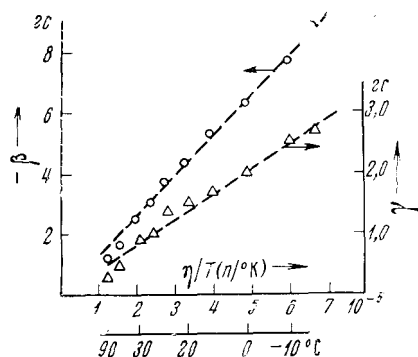


Рис. 3

Рис. 3. Поведение β и γ для ширины линий $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине как функция η/T , пунктирные линии — расчетные β и γ без учета несекулярных вкладов ($r_A = 4,0 \text{ \AA}$)

ными состояниями А и В определяется соотношением

$$T_2^{-1} = (1 - \chi_B) T_{2A}^{-1} + \chi_B T_{2B}^{-1} + (1 - \chi_B) \chi_B (\omega_A - \omega_B)^2 \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} T_{2ex}^{-1} = \\ = (1 - \chi_B) \chi_B (\omega_A - \omega_B)^2 \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B},$$

где τ_A , τ_B — времена жизни комплекса в исходном и пентакоординированном состояниях, соответственно, ω_A , ω_B — положение линий спектра в этих состояниях в отсутствие обмена, T_{2A}^{-1} , T_{2B}^{-1} — ширина линий для исходного комплекса и его аддукта.

Для оценки T_{2ex}^{-1} воспользуемся результатами предыдущей работы (¹⁵) по определению констант скоростей реакции (1) в смешанном растворителе толуол — пиридин. Для комплекса $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ было найдено, что константа скорости прямого процесса образования аддукта с пиридином в растворе толуола близка при 20°C ($k_A = 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}^{-2}$) значению констант скорости реакции, определяемой диффузией реагирующей молекулы, а константа скорости обратного процесса диссоциации аддукта равна $k_B = 10^9 \text{ сек}^{-1}$. Столь большие скорости обмена обеспечивают выполнение условия предельно быстрого обмена для комплекса в растворе пиридина [$(\omega_A - \omega_B) \tau_A \tau_B / (\tau_A + \tau_B) \ll 1$] и вклад обменного члена T_{2ex}^{-1} в ширины линий незначителен, поскольку величина $(\omega_A - \omega_B)$ не превышает $2 \cdot 10^{-9}$ сек. Тогда ширины компонент с.т.с. должны определяться индивидуальными ширинами аддукта и исходного комплекса, умноженными на соответствующие веса состояний.

Для индивидуального комплекса ширина компонента спектра, соответствующей проекции ядерного числа m_I , может быть записана в виде полинома (^{2, 18}): $\Delta H_{m_I} = a' + a'' + \beta m_I + \gamma m_I^2$, $a = a' + a''$, где коэффициенты a' , β , γ определяются параметрами анизотропии Δg и b ($\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$, $b = A - B$), величиной магнитного поля H_0 и временем корреляции вращательного движения комплекса $\tau_R = 4\pi r^3 \eta / 3kT$, η — вязкость растворителя при температуре T , r — эффективный гидродинамический радиус комплекса, зависящий от природы растворителя (^{1, 2, 3}). «Остаточная» ширина a'' определяется спин-вращательным взаимодействием и может быть представлена выражением (^{1, 2})

$$a'' = \frac{1}{12\pi r^3} \frac{T}{\eta} [(\Delta g_{\parallel})^2 + 2(\Delta g_{\perp})^2], \quad \Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - 2,0023, \\ \Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2,0023.$$

Анализ ширины линий для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине при низких температурах позволил определить значение r для аддукта в растворе пиридина $r = 4,0 \text{ \AA}$. При этом мы, как обычно ⁽³⁾, использовали значения Δg и b , найденные из спектров $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине в замороженных растворах.

Используя значения $r = 3,5 \text{ \AA}$ из ⁽³⁾ для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в толуоле и $r = 4,0 \text{ \AA}$ для аддукта с пиридином при известных значениях вязкости пиридина и значениях параметров анизотропии для каждого состояния, проведен расчет ширины линий для $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ в пиридине с учетом соотношения $\Delta H = (1 - \chi_B)T_{2A}^{-1} + \chi_B T_{2B}^{-1}$. Экспериментальное поведение β и γ близко к расчетному (рис. 3). «Остаточная» ширина a'' определена вычитанием расчетной a' из ширины a , не зависящей от m_1 . Зависимость a'' от T/η не согласуется с вычисленной при использовании значения $r = 4,0 \text{ \AA}$, однако наклон экспериментальной прямой совпадает с расчетным при использовании $r = 3,5 \text{ \AA}$ (рис. 4). Кроме того, наблюдается постоянный вклад $\sim 1,5$ гс в ширину, не зависящий от температуры. Эта остаточная ширина может быть связана с неразрешенной с.т.с. от ядер азота пиридина при образовании связи с медью. Действительно, исследование методом я.м.р. аддуктов $\text{Cu}(\text{ДТК})_2$ с пиридином показывает ⁽¹⁹⁾, что степень делокализации неспаренной плотности на азот не превышает 0,5%.

Уменьшение эффективного времени корреляции при наличии обмена может возникать вследствие модуляции предельно быстрым обменом корреляции вращательного движения комплекса ⁽²⁰⁾. В случае сопоставимых времен корреляции обменного процесса и вращения необходимо введение общего времени корреляции ⁽²⁰⁾, являющегося функцией времен $\tau_{\text{обм}}$, $\tau_{\text{РА}}$, $\tau_{\text{РВ}}$, что приведет к уменьшению эффективного времени корреляции. Таким образом, обмен между разнокоординированными состояниями комплекса в растворе основания не может обеспечить непосредственного уширения линий вследствие значительных скоростей процесса обмена, приближающихся к скоростям реакции, определяемой диффузией молекул в растворе. В то же время обмен оказывает заметное влияние на значение g -факторов и констант с.т.с.

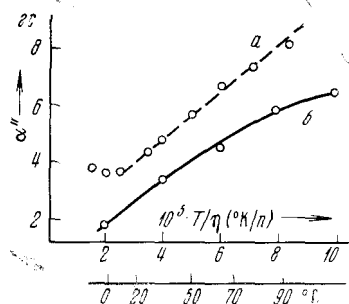


Рис. 4. Остаточная ширина a'' как функция T/η : a — экспериментальная кривая, b — расчетное поведение a'' с учетом спин-вращательного взаимодействия при использовании $r_A = r_B = 3,5 \text{ \AA}$

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
16 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 154, 169 (1966). ² R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 4440, 4445 (1966). ³ А. А. Шкляев, Ф. М. Гумеров, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ⁴ F. A. Walker, R. L. Carlin, R. H. Riger, J. Chem. Phys., 45, 4181 (1966). ⁵ В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 191, 107 (1970). ⁶ А. Е. Луцкий, Н. М. Котелевский и др., Теоретич. и эксп. хим., 4, 463 (1969). ⁷ D. P. Graddon, E. C. Walton, J. Inorg. and Nucl. Chem., 21, 49 (1961). ⁸ D. P. Graddon, Coord. Chem. Rev., 4, 1 (1969). ⁹ L. L. Funch, T. R. Ortolano, Inorg. Chem., 7, 567 (1968). ¹⁰ W. R. May, M. M. Jones, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 507 (1963). ¹¹ W. Partenheimer, R. S. Drago, Inorg. Chem., 9, 47 (1970). ¹² M. A. Kuska, M. T. Rogers, J. Chem. Phys., 43, 1744 (1965). ¹³ М. Якоби, Т. Гробе, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2054 (1966). ¹⁴ А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, 12, № 4 (1971). ¹⁵ В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 196, 844 (1971). ¹⁶ Н. R. Falle, G. R. Luskharts, Mol. Phys., 10, 597 (1966). ¹⁷ Л. И. Былинская, Б. М. Розырев, И. Б. Овчинников, ДАН, 193, 844 (1970). ¹⁸ Н. М. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709 (1956). ¹⁹ Е. И. Берус, В. Ф. Ануфриенко и др., ДАН, 200, № 5 (1971). ²⁰ J. E. Anderson, P. A. Fryer, J. Chem. Phys., 50, 2784 (1969).