

Ю. В. ЯБЛОКОВ, В. В. ГАВРИЛОВ, Л. Н. МИЛКОВА,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ

**ИЗУЧЕНИЕ СИММЕТРИИ СМЕШАННЫХ ДВУЯДЕРНЫХ
КАРБОКСИЛАТОВ Cu(II) МЕТОДОМ Э.П.Р.**

При изучении комплексов меди часто оказывается, что величины двух главных значений g -тензора (g_x и g_y) равны или имеют близкие значения. На этом основании считают, что магнитный фрагмент — атом металла и его ближайшее окружение — имеют симметрию D_4 или C_4 , хотя в некоторых случаях даже при близости значений g_x и g_y экспериментальные результаты объясняют в предположении более низкой симметрии (^{1, 2}). Рентгеноструктурным анализом (^{3, 4}) моногидрата ацетата меди и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исследованиями карбоксилатов меди методом э.п.р. (⁵⁻⁷) и магнитной восприимчивости (⁸) установлено, что подобные соединения, имеющие общую формулу $(\text{RCOO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{L}$, состоят из двуядерных молекул, в которых атомы меди удерживаются мостиками четырех карбоксильных групп, а лиганды L занимают терминальное положение. Результаты э.п.р.-спектроскопии позволяют считать, что симметрия молекул двуядерных карбоксилатов меди во всех случаях близка к аксиальной и при анализе результатов, как правило, используется приближение C_{4v} .

Спектр э.п.р. описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_x \hat{S}_x + g_{\perp} \beta (\tilde{H}_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + D [\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \quad (1)$$

с $S = 1$. Слабость взаимодействия $J \hat{S}_1 \hat{S}_2$ между атомами меди и малость прямого перекрытия орбит мономерных фрагментов в молекулах карбоксилатов Cu(II) позволяет использовать для описания системы следующие волновые функции:

$$\psi_{x^2-y^2} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' / \Phi_{x^2-y^2}; \quad \psi_{xy} = \beta d_{xy} - \beta' / \Phi_{xy}; \quad (2)$$

$$\psi_{xz, yz} = \beta_1 d_{xz, yz} - \beta'_1 / \Phi_{xz, yz}.$$

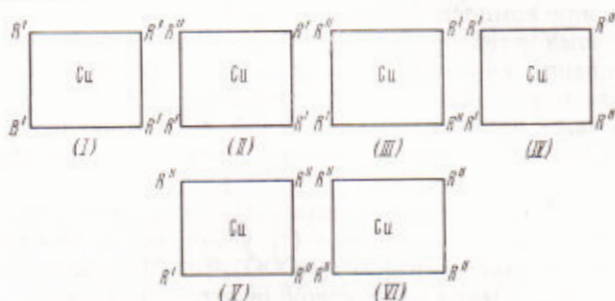
Здесь Φ — волновые функции атомов кислорода, которые могут комбинироваться с $3d$ -орбиталями меди. Используя эти функции, можно получить выражения, связывающие g -фактор с параметрами связей Cu—O

$$g_{\parallel} = 2 + \frac{8\lambda}{\Delta_{xy}} \alpha^2 \beta^2; \quad g_{\perp} = 2 + \frac{2\lambda}{\Delta_{xz, yz}} \alpha^2 \beta_1^2. \quad (3)$$

Как показали исследования (^{6, 7}) большого числа карбоксилатов Cu(II) с различными R и L, введение различающихся по электрондательным свойствам лигандов приводит к закономерному изменению параметров g , D и обменного интеграла J . При этом величины параметра E , характеризующего отклонение от аксиальной симметрии, остаются малыми и изменяются незначительно ($D \gg E \sim 0,005 \text{ см}^{-1}$). Значения g_x и g_y , определяющие энергию d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей, так же, как и характер связей атома меди с лигандами в плоскости xy , различаются весьма мало между собой. Поскольку лиганды в этой плоскости одинаковы, состояния d_{xz} и d_{yz} почти вырождены и использование формул (3) вполне оправдано для двуядерных карбоксилатов меди. В ряду замещенных ацетатов Cu(II) с различными R ближайшее окружение атома меди в плоскости xy остается неизменным — четыре атома кислорода. Однако электронная плотность на этих атомах различна для разных R, поэтому можно считать, что замещение кислотного остатка

равноценно замене плоскостных лигандов. Обычно эти лиганды эквивалентны. Нам представлялось интересным исследовать двуядерные соединения меди, в которых кислотные лиганды не равноценны и исследовать влияние ожидаемой ромбичности на g -факторы и параметр E .

С этой целью нами нагревалась эквимолекулярная смесь $(R'COO)_2Cu$ и $(R''COO)_2Cu$ с метанолом, затем добавлялся хиполин или другой амин из расчета 1 моль на 1 атом меди. При охлаждении выделялись кристаллы состава $(R'COO)(R''COO)Cu \cdot \text{Амин} \cdot \frac{1}{2}CH_3OH$, которые имели другую кристаллическую форму, чем $(R'COO)_2Cu \cdot 2 \text{Амин}$ или $(R''COO)_2Cu \cdot 2 \text{Амин}$, и содержали кристаллизационный метанол. Эти факты так же, как и постоянство состава, не являются еще достаточным критерием индивидуальности полученных соединений. Вообще говоря, в проводимых нами условиях могли образоваться смеси продуктов:



Для удобства здесь рассматривается мономерный фрагмент молекулы, что вполне достаточно при анализе симметрии окружения центрального атома. Здесь R' и R'' — кислотные остатки двух различных кислот, осевые лиганды не изображены. Если структуры I и VI обычно трактуются как тетрагонально искаженный октаэдр, то II—V можно рассматривать как структуры, имеющие ромбические искажения.

Предполагая наличие в поликристалле всех возможных структур I—VI, следовало ожидать значительного уширения линий в спектре э.п.р. за счет наложения неразрешенных сигналов от всех неэквивалентных молекул. С другой стороны, если реализуются только структуры с ромбическими искажениями, можно ждать увеличения параметра E и увеличения анизотропии Δg_{\perp} . Эти эффекты должны были проявиться в расщеплении линии э.п.р. в перпендикулярной ориентации магнитного поля H и оси oz комплекса (8). Исследование полученных нами карбоксилатов $Cu(II)$ было выполнено методом э.п.р. в 3-сантиметровом диапазоне при -170° . Спектры э.п.р. соединений, полученных из смесей карбоксилатов, аналогичны спектрам обычных карбоксилатов меди. Расщепления сигнала в перпендикулярной ориентации не наблюдается. Их линии (рис. 1) не отличаются по ширине от линий поликристаллов, содержащих структуры только одного из типов (I или VI). Данные, приведенные в табл. 4, позволяют отметить следующее: 1) величины резонансных полей, параметры g , λ и D для продуктов, выделенных из смеси, имеют средние значения между соответствующими значениями крайних структур I и VI; 2) параметр E мал и имеет тот же порядок величины, что и у соединений $(RCOO)_2Cu_2 \cdot 2\text{chin}$ (то же самое относится и к Δg_{\perp}). Приведенные факты однозначно доказывают, что полученный продукт не является механической смесью, а представляет собой индивидуальное смешанное вещество $[(R'COO)_2(R''COO)_2Cu_2 \cdot 2\text{Амин} + CH_3OH]$. Данные химического анализа и дифрактограммы подтверждают, что в приведенных выше условиях образуются действительно индивидуальные вещества. Были получены следующие соединения: $[(CH_3COO)_2(ClCH_2COO)_2Cu_2 \cdot 2\beta\text{nchn} + CH_3OH]$ — зеленые кристаллы, имеющие под микроскопом вид вытянутых прямоугольных призм, $[(CH_3COO)_2(ClCH_2COO)_2Cu_2 \cdot 2\text{chin} + CH_3OH]$ — зеленые кристаллы в

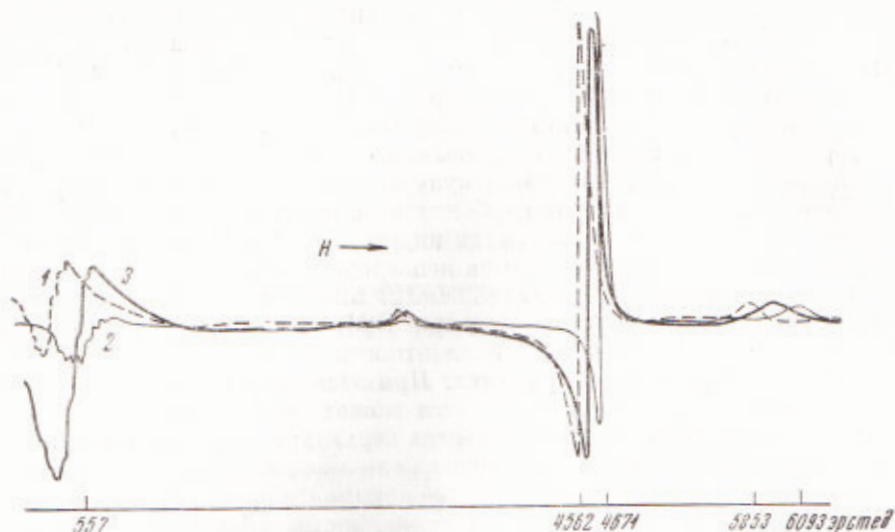


Рис. 1. Спектры (при -170°C) э.п.р. 1 — $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin}$, 2 — $(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin}$ и 3 — соответствующего смешанного соединения $[(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin} + \text{CH}_3\text{OH}]$

виде прямоугольных призм и $[(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{FCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin} + \text{CH}_3\text{OH}]$ — ярко-зеленые кристаллы в виде ромбических призм*.

Полученные нами соединения могут иметь структуры III или IV. Для понимания экспериментальных фактов и выяснения структуры смешанных комплексов необходимо объяснить два обстоятельства: отсутствие проявлений ромбичности в спектрах э.п.р. низкосимметричных молекул смешанных карбоксилатов Cu(II) и эффект усреднения параметров g и D . Известно, что в моногидрате ацетата меди основным является состояние, имеющее ($^5, ^9$) симметрию $d_{x^2-y^2}$, поэтому его молекулу можно рассматривать в системе координат, где оси x и y направлены на атомы кислорода.

Таблица 1

Параметры спинового гамильтониана и оптические данные для некоторых* смешанных карбоксилатов Cu(II)

Соединение	g_{\perp}	g_{\parallel}	D, cm^{-1}	E, cm^{-1}	$\lambda_{\text{I}}, \text{m}\mu$	$\lambda_{\text{II}}, \text{m}\mu$
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin}$	2,06	2,37	0,341	0,0025	670	366
$(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin} + \text{CH}_3\text{OH}$	2,07	2,38	0,357	0,0018	—	—
$(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin}$	2,08	2,39	0,374	0,0004	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{FCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin} + \text{CH}_3\text{OH}$	2,08	2,37	0,362	0,002	684	358
$(\text{FCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{chin}$	2,09	2,40	0,395	0,002	695	350
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\beta\text{nchn}$	2,07	2,37	0,343	0,0006	—	—
$(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{ClCH}_2\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 2\beta\text{nchn} + \text{CH}_3\text{OH}$	2,07	2,37	0,355	0,0024	—	—
$(\text{ClCH}_2\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\beta\text{nchn}$	2,07	2,38	0,370	0,001	—	—

* Для сравнения приведены также данные (3) для $(\text{RCOO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2$ Амин.

Распространив эту ситуацию на все изученные соединения, проведем следующее простое рассуждение. Если бы молекулы смешанных комплексов имели транс-строение (структура III), d_{xz} - и d_{yz} -орбитали атома меди взаимодействовали бы с p_z -орбиталями атомов кислорода двух разных типов. В этом случае энергия возникающих состояний была бы неодинакова, что проявилось бы в различии компонент g_x и g_y и в увеличении параметра E . С другой стороны, в случае дис-строения комплексов (структура IV) каждая из d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей взаимодействует с атомами кислорода обоих ти-

* Данные о синтезе перечисленных соединений будут опубликованы в специальном сообщении.

пов, энергия состояний не изменяется и понижение реальной симметрии комплекса не проявляется в спектре парамагнитного резонанса.

Необходимо также рассмотреть случай, когда основным является состояние, имеющее симметрию d_{xy} (симметрия C_2), а оси координат x и y направлены между атомами лигандов. Хотя реализация этого случая обусловлена, вероятно, возможностью образования сопряженной π -системы, включающей d_{xz} - или d_{yz} -орбиталь и молекулу бидентатного лиганда (¹, ²), нельзя игнорировать его и в случае карбоксилатов меди. Из рассмотрения, аналогичного проведенному выше, легко видеть, что в этом случае различия в природе координированных атомов непосредственно в энергии состояний d_{xz} и d_{yz} не проявляются. Последние могут зависеть только от геометрии комплекса и в первую очередь от углов $R'MeR^j$. Только геометрические факторы могут привести к неэквивалентности d_{xz} - и d_{yz} -состояний в возможных цис- и транс-конфигурациях. При этом однозначно вопрос о характере основного состояния комплекса может быть решен в результате строгих расчетов, если детально известна структура комплекса, или из измерений монокристаллов. Мы исследовали мелкокристаллические образцы. Поэтому рассмотрим дополнительные экспериментальные данные.

Известно (¹⁰⁻¹²), что две разновидности бис-(глицинато)-меди $(NH_2CH_2COO)_2Cu \cdot 2H_2O$, представляющие собой голубые иголки (А) и фиолетовые пластинки (В), являются в ближайшем окружении цис- и транс-изомерами. Были сняты спектры э.п.р. этих разновидностей. Оказалось, что g -факторы транс-изомера (В) равны: $g_x = 2,06$, $g_y = 2,09$, $g_z = 2,22$. Подобных различий можно было бы ожидать и для цис-изомера, однако в этом случае $g_x = g_y = g_{\perp} = 2,07$ и $g_z = g_{\parallel} = 2,22$. Интересно, что g_{\perp} с хорошей точностью равно $(g_x + g_y)/2$, т. е. при переходе от транс- к цис-форме «ромбичность» перестает проявляться, а энергии d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей и характеры связей $Cu - R_i$ усредняются.

Отсутствие внеплоскостного π -сопряжения в глицинатах меди и исследованных карбоксилатах $Cu(II)$ и закономерная последовательность изменения всех параметров в последних позволяет заключить, что наиболее вероятным основным состоянием этих комплексов является состояние типа $d_{x^2-y^2}$, и смешанным карбоксилатам меди следует приписать цис-строение. Тогда распределение электронной плотности в цепочках $R' - Cu - R''$ одинаково для направлений x и y и усредняется по сравнению с крайними случаями $R' - Cu - R'$ и $R'' - Cu - R''$.

Полученные данные позволяют сделать некоторые выводы относительно проявлений «ромбичности» в спектрах э.п.р. комплексов $Cu(II)$. Фактическое понижение симметрии ближайшего окружения не всегда может приводить к увеличению анизотропии g -фактора и тензора тонкой структуры. Основываясь только на спектрах э.п.р., необходимо с осторожностью делать предположения о реальной симметрии окружения центрального атома. В каждом отдельном случае такое отнесение требует либо детального рассмотрения, либо прямых структурных исследований.

Казахский физико-технический институт
Академии наук СССР
Институт химии Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
4 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. R. Gersman, J. D. Swallen, J. Chem. Phys., **36**, 3221 (1962).
² В. Ф. Ануфриенко, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1966.
³ J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, Acta crystallogr., **6**, 227 (1953).
⁴ Т. Н. Тархова, А. В. Аблоу, Кристаллография, **13**, 611 (1968). ⁵ В. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc. A, **214**, 451 (1952). ⁶ Л. Н. Романенко, Ю. Б. Яблоков и др., ДАН, **188**, 1332 (1969). ⁷ Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., ДАН, **191**, 1102 (1970). ⁸ Ю. В. Яблоков, В. В. Зеленцов, Л. Н. Романенко, Теоретич. и эксп. хим., **4**, 407 (1968). ⁹ G. F. Kokoszka, H. S. Allen, G. Gordon, J. Chem. Phys., **42**, 3693 (1965). ¹⁰ А. В. Аблоу, И. А. Дьяков и др., ЖНХ, **10**, 628 (1965). ¹¹ H. S. Freeman, M. R. Snow et al., Acta crystallogr., **17**, 1463 (1964). ¹² Б. К. Вайнштейн, И. А. Дьяков, А. В. Аблоу, Кристаллография, **12**, 354 (1967). ¹³ А. В. Аблоу, Ю. В. Яблоков, И. И. Жеру, ДАН, **141**, 343 (1961).