

УДК 538.113+541.138.3:541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. ИЛЬСОВ, И. Д. МОРОЗОВА, З. И. УСМАНОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИКОМПЛЕКСОВ Mo(V) МЕТОДОМ Э.П.Р.

(Представлено академиком Е. К. Завойским 27 V 1971)

Комплексные соединения ионов пятивалентных Cr , Mo , W при исследовании их методом э.п.р. получают обычно химическим восстановлением устойчивых шестивалентных соединений в присутствии комплексообразователей (¹⁻⁵). Последние нередко сами могут выступать в качестве восстановителей. Окислительно-восстановительная реакция во многих случаях протекает сложно, неконтролируемо и часто не приводит к образованию желаемых парамагнитных комплексов.

Для того чтобы избежать нежелательных осложнений химической реакции и получать комплексы в более мягких и контролируемых условиях, мы использовали метод электрохимического восстановления. В настоящее время этот метод успешно применяется для получения анион-радикалов органических соединений и преимущества его перед другими методами генерирования ион-радикалов стали очевидны (⁶). Для комплексных соединений электрохимический метод использовался лишь эпизодически (⁷⁻⁹). Несомненно, однако, что совместное применение методов э.п.р. и электрохимии отрывает новые возможности в изучении комплексных соединений, позволяя получать парамагнитные ионы с определенной валентностью, устанавливать природу образующихся парамагнитных частиц и оценивать их стабильность.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования методом э.п.р. оксикомплексов Mo(V) (см. табл. 1), полученных электрохимическим восстановлением соединений шестивалентного молибдена (Na_2MoO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) в диметилформамиде (ДМФА). Электрохимическое восстановление деполяризатора с концентрацией $\sim 10^{-3}$ мол/л и с основным электролитом — $8 \cdot 10^{-2}$ мол/л перхлоратом тетраэтиламмония производилось в вакуумной трехэлектродной ячейке непосредственно в резонаторе спектрометра (¹⁰). Предварительные исследования полярографического восстановления (полярограммы снимались на полярографе ЛР-60 системы Гейровского) Na_2MoO_4 в ДМФА в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ показали, что первая стадия восстановления является одноэлектронной и обратимой, $E'_{1/2} = -1,2$ в (относительно донной ртути). Ализарин, бензоин, фуруин, диоксинафталин в ДМФА также восстанавливаются через одноэлектронную обратимую стадию $E'_{1/2} = -0,47; -1,2; 2-1,22$ и $-1,8$ в соответственно. Образование анион-радикалов этих соединений подтверждено методом э.п.р. (см. рис. 1).

На рис. 1 приведены характерные спектры э.п.р. полученных оксикомплексов Mo(V) ($4d^1$). В жидких растворах наблюдаются сходные спектры э.п.р., состоящие из центральной интенсивной линии от четных изотопов $\text{Mo}^{96}(\text{V})$ ($I = 0$) и из шести сверхтонких компонентов от нечетных изотопов Mo^{95} (16,7%) ($I = 5/2$) и Mo^{97} (9,4%) ($I = 5/2$). Спектры описываются изотропным гамильтонианом с параметрами, приведенными в табл. 1. Дополнительную сверхтонкую структуру от магнитных ядер

большинства лигандов обнаружить не удалось. В случае салицилового (I), сульфосалицилового (II), тиосалицилового (III), диоксибензофенонового (V), ализаринового (VII) комплексов ширина линии от Mo^{96} также не обусловлена неразрешенной с.т.с., поскольку наблюдается сужение линии при понижении температуры. Для бензоинового (VIII) и фууроинового (IX) комплексов при понижении температуры центральная линия расщепляется за счет взаимодействия неспаренного электрона с магнитными

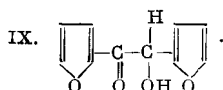
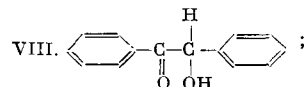
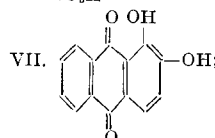
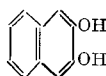
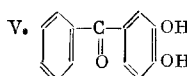
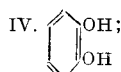
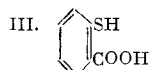
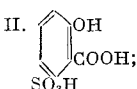
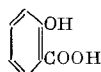
Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. комплексов $\text{Mo}^{96}(\text{V}) - 4d^1$,

$I = 1/2$, $\text{Mo}^{95; 97}(\text{V}) S = 1/2$, $I = 5/2$

Лиганд	Ширина линии Mo ⁹⁶ , 300° К ± 0,210 см ⁻¹	g-Фактор			Константы с.т.с. от Mo ^{95; 97}				β ₁ ²	
		g, 300° К, ± 0,001	g ₁	g ₂	g ₃	a, 300° К, 1 ± 10 ⁻⁴ см ⁻¹	A ₁	A ₂		A ₃
			77° К, ± 0,001				77° К, ± 1 · 10 ⁻⁴ см ⁻¹			
I. Салициловая кислота	5,6	1,923	1,946	1,913		49,5	32,1	83,7	37,5	0,74
II. Сульфосалициловая кислота	5,1	1,925	1,947	1,915		48,8	29,6	79,8	39,4	0,92
III. Тиосалициловая кис- лота	4,6	1,955	1,978	1,937		45,2	37,0	68,6	31,5	0,72
IV. Пирокатехин	4,4	1,948	1,964	1,946	1,927	37,4	37,4	56,0	21,5	0,60
V. 3,4-Диоксибензофенон	1,4	1,944	1,962	1,943	1,924	31,2	19,4	58,0	12,0	0,84
VI. 2,3-Диоксинафталин	2,3	1,943	1,960	1,942	1,922	33,8	21,7	59,1	21,0	0,77
VII. Ализарин	—	1,930	1,952	1,936	1,909	51,65	43,2	87,2	36,4	0,97
VIII. Бензоин	1,9	1,947	1,968	1,937		31,7	24,46	46,28	—	0,60
IX. Фуруин	2,5	1,966	1,948	1,925		32,3	24,75	46,9	26,0	0,60

Примечание. I.



ядрами лигандов (рис. 16). Отметим, что для синтезированных нами оксикомплексов $\text{Mo}(\text{V})$ наблюдаются весьма узкие линии э.п.р. До сих пор наименьшая ширина линии э.п.р. ($\delta H = 3,3 \text{ э}$) в соединениях $\text{Mo}(\text{V})$ была найдена в тиоэтиленгликолевых комплексах (3). Поэтому полученные комплексы I—IX, особенно фууроиновый и бензоиновый, являются удобными объектами для исследования релаксационных механизмов. Качественное рассмотрение показывает, что температурная зависимость ширины сверхтонких компонент от нечетных изотопов $\text{Mo}^{95; 97}$ находится в согласии с известными механизмами релаксации (11, 12).

В замороженных растворах полученных оксикомплексов $\text{Mo}(\text{V})$ наблюдаются анизотропные спектры э.п.р., описываемые анизотропным спинным гамильтонианом в основном для ромбической симметрии (рис. 1 в, г). В случае салициловых комплексов молибдена наблюдается аксиальная симметрия. Параметры спинного гамильтониана, полученные из анализа спектров, приведены в табл. 1. Из рассмотрения анизотропных спектров, аналогично как для окси-, этилен- и дитиоэтиленгликолевых комплексов хрома и молибдена (2, 3), можно заключить, что комплексы $\text{Mo}(\text{V})$ с указанными лигандами имеют структуру «ильных» соединений

(², ³). Не исключено также, что в аксиальном направлении образуется слабая связь с молекулой растворителя.

Наряду с указанным комплексом, в случае III, VI, VIII и IX образуется также в небольшом количестве другой комплекс Mo (V), слабый сигнал которого проявляется со стороны сильных полей у основной центральной линии. При понижении температуры интенсивность этого сигнала несколько возрастает.

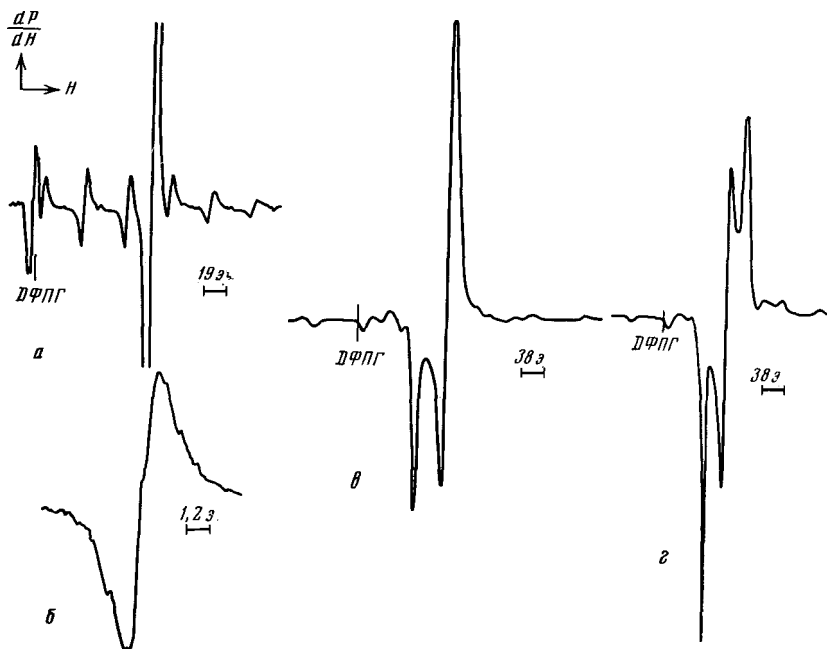


Рис. 1. Спектры э.п.р. оксикомплексов Mo(V) в ДМФА с фурфуром (а) ($T = 300^\circ$), центральная линия фурфурового комплекса (б) ($T = 268^\circ$), с салициловой кислотой (в) ($T = 77^\circ$) и с пирокатехином (г) $T = 77^\circ$ K

Изученные комплексы имеют симметрию C_{2v} и неспаренный электрон находится на разрыхляющей молекулярной орбитали a_2 :

$\Psi_{a_2}^* = \beta_1 |d_{xy}\rangle - \beta_1' | \Phi_{a_2} \rangle$, где $d_{xy} - d$ — функция атома металла, а Φ_{a_2} — групповые орбитали лигандов соответствующей симметрии. Величина параметра β_1 , характеризующего плоскостную π -связь атома металла и лиганда, определялась по известной формуле (¹³)

$$\beta_1^2 = \frac{7}{6} \frac{B - A}{P} - \frac{7}{6} \Delta g_{\parallel} + \frac{5}{6} \Delta g_{\perp},$$

где $P = -0,0055 \text{ см}^{-1}$ для MoO^{3+} .

Как видно из приведенных в табл. 1 значений β_1^2 , прочные ковалентные связи имеются в комплексах Mo (V) с фурфуром, бензином, пирокатехином. В этих случаях, как и следовало ожидать, наблюдается д.с.т.с. от лигандов (или уширение линий э.п.р. Mo^{96} за счет неразрешенной д.с.т.с. от пирокатехина).

Как отмечалось выше, при восстановлении в ДМФА диоксинафталина, ализарина, бензоина и фурфурона при потенциалах первой волны наблюдается образование соответствующих анион-радикалов, с характерной с.т.с. (рис. 2). Константы с.т.с. совпадают со значениями, приведенными в литературе (¹⁴, ¹⁵). Восстановление этих соединений в присутствии ионов шестивалентного молибдена приводит к образованию соответствующих анион-радикалов и комплексов Mo (V). Образование последних, очевидно, связано с переносом электрона от молекулы анион-радикала на ион ме-

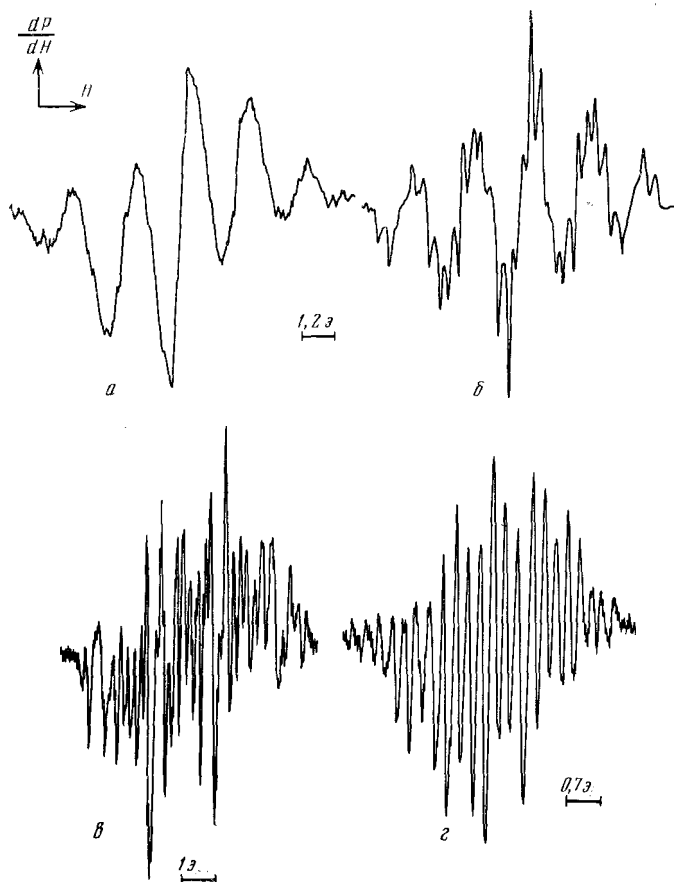


Рис. 2. Спектры э.п.р. анион-радикалов в ДМФА при $T = 300^\circ \text{K}$ — фурина в присутствии Mo(V) (а), фурина (б), ализарина (в) и бензоина (г)

талла. С.т.с. анион-радикала в этом случае разрешена значительно хуже, что связано с укорочением времен релаксации электронной намагниченности анион-радикалов парамагнитными комплексами молибдена. Взаимодействие ион-радикалов с комплексными соединениями представляет самостоятельный интерес и будет рассмотрено нами в дальнейшем.

Авторы признательны Б. М. Козыреву и Ю. М. Каргину за обсуждение результатов и полярографические измерения.

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

Поступило
25 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Гарифьянов, С. Е. Каменев, И. В. Овчинников, Теоретич. и эксп. хим., 3, 661 (1967). ² Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов, ДАН, 178, 808 (1968). ³ Н. С. Гарифьянов, ДАН, 190, 1368 (1970). ⁴ Н. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов и др., ДАН, 198, 870 (1971). ⁵ И. Н. Маров, В. К. Беляева и др., ЖНХ, 14, 2640 (1969). ⁶ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Матер. юбилейн. конфер. по парамагнитному резонансу, Казань, 1971, стр. 236. ⁷ I. Bernal, E. F. Hockings, Proc. Chem. Soc., 1961, 361. ⁸ R. E. Dessy, J. C. Chermondian et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 3947 (1970). ⁹ Г. С. Воздвиженский, Н. В. Гудин и др., ЖФХ, 29, 64 (1965). ¹⁰ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 736, 740; 1971, 932. ¹¹ С. А. Альтшулер, К. А. Валиев, ЖЭТФ, 35, 947 (1958). ¹² P. Atkins, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 169 (1966). ¹³ B. R. McGarv, J. Phys. Chem., 71, 51 (1967). ¹⁴ G. A. Russel, S. A. Wriner, J. Am. Chem. Soc., 89, 6623 (1967); 88, 2004 (1966). ¹⁵ K. W. Bowers, Adv. Magnetic Resonance, 1, 317 (1965).