

УДК 538.113+541.67

ХИМИЯ

Ю. В. ЯБЛОКОВ, Л. В. МОСИНА, Г. А. ПОПОВИЧ,
академик АН МССР А. В. АБЛОВ, К. МИРЕЛ

НЕСКОЛЬКО ТИПОВ МАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ АДДУКТОВ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТА МЕДИ

Продолжая систематические исследования магнетизма и спектров э.п.р. карбоксилатов меди (¹⁻³), мы столкнулись с рядом особенностей в свойствах аддуктов 3,5-динитробензоата Cu(II). Изучались мелкокристаллические образцы соединений состава $(3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{L}$, где L = CH₃OH (I); C₂H₅OH (II); (NH₂)₂CO (III); CH₃CONH₂ (IV); n-C₄H₉OH (V) и $(3,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_2\text{CuL}$, где L = 2H₂O (VI). Измерения э.п.р. (спектрометр фирмы Брукер, $\nu \cong 9350$ Мгц) и статической магнитной восприимчивости χ в интервале температур 77–300° К показали, что в зависимости от природы лигандов L свойства соединений существенно различаются. Оказалось, что только спектры образцов VI и V отвечают известным прототипам: соединение VI является обычным мономером, зависимость $\chi(T)$

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. аддуктов к 3,5-динитробензоату Cu (II)
(центры с $S = 1/2$)

Адденд L	g_x	g_y	g_z	A, э	B, э
I. CH ₃ OH	2,040	2,075	2,330	162	~20
II. C ₂ H ₅ OH	2,040	2,075	2,340	161	~20
III. (NH ₂) ₂ CO	2,040	2,075	2,340	161	~20
IV. CH ₃ CONH ₂	2,040	2,075	2,340	153	~20
V. n-C ₄ H ₉ OH	$g_{\perp} = 2,068$	$g_{\parallel} = 2,314$		163	~20
VI. 2H ₂ O	$g_{\perp} = 2,086$	$g_{\parallel} = 2,338$			

$$\Delta g_{\parallel} = \pm 0,002 \quad \Delta A = \pm 3 \text{ э}$$

подчиняется закону Кюри – Вейсса; соединение V построено из двудерных молекул типа моногидрата ацетата меди (⁴⁻⁶). Спектры э.п.р. остальных аддуктов оказались неожиданными. Рассмотрим их на примере аддукта метанола к 3,5-динитробензоату меди, который является типичным (рис. 1).

При комнатной температуре наблюдается (рис. 1а и б) большое число достаточно интенсивных групп сигналов, из которых выделим семь, расположенных при следующих значениях постоянного магнитного поля H (э): 1 – 370, 2 – 1080, 3 – 3000, 4 – 4500, 5 – 5530, 6 – 6100 и 7 – 6700. Из остальных сигналов выделим группу линий ($g_{\text{ср}} \cong 2,16$; $\delta H \cong 1200$ э), положение которой совпадает с положением группы 3. Обозначим ее номером 8 (рис. 1а). Сигналы типа 1–8 присутствуют в спектрах всех соединений I–IV. При понижении температуры интенсивность сигналов 3 растет, интенсивность всех остальных сигналов понижается. Кроме того, при понижении температуры изменяется положение всех сигналов за исключением группы 3: линии 1 и 6, 2 и 7 смещаются в сторону слабых магнитных полей ~на 150 и 330 э соответственно, а линия 5 ~на 380 э; сигнал 4 сдвигается в сильные поля ~на 130 э; группа 8 трансформируется явно в две линии, которые при понижении температуры сходятся к центру и сливаются с линиями 3.

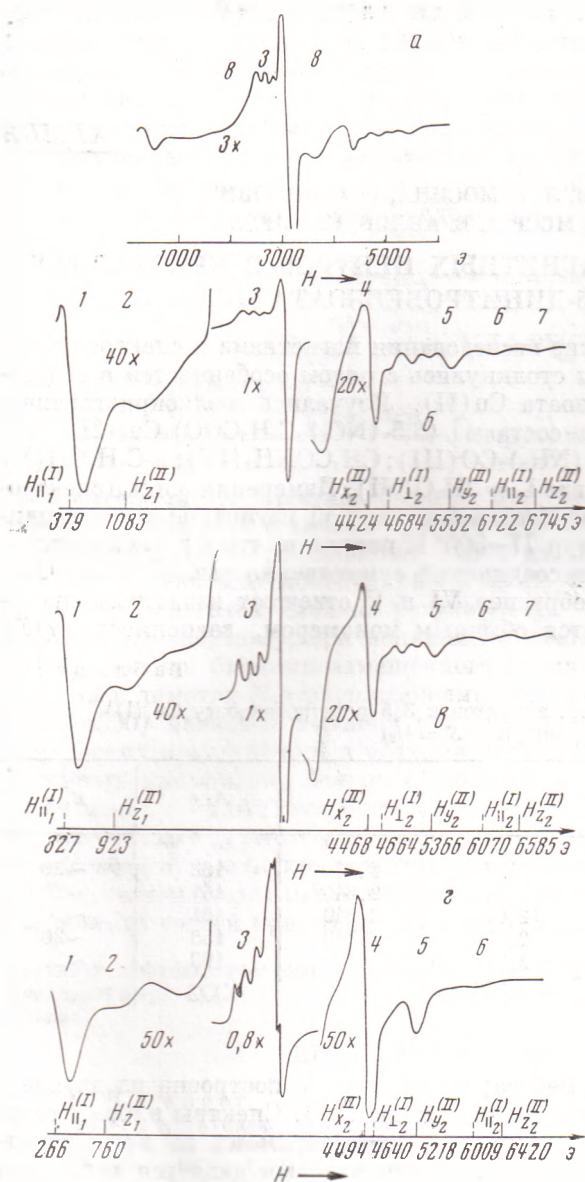


Рис. 1. Температурная зависимость спектров э.п.р. соединения I. а — $T = 300^\circ$; б — 270° ; в — 190° ; г — 140° К. Приведено относительное усиление сигналов при регистрации спектра

77 и 300° К. Оказалось, что, отношение количества атомов меди мономерных фрагментов к остальным не зависит от температуры и равно $\sim 1:4$ (точность определения количества центров не превышает 10–15%).

Интенсивность остальных сигналов, показанных на рис. 2, уменьшается при понижении температуры. Это означает, что парамагнитные состояния являются возбужденными. Анализ формы и положения сигналов показывает, что их мультиплетность равна трем, и позволяет выделить (⁶, ⁷) два набора линий, которые описываются спиновым гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = \{g\} \beta \hat{H} S + D [\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (1)$$

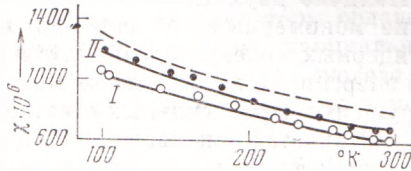
Как видно из рис. 2, температурный ход восприимчивости соединений I и II не описывается ни уравнением Блинн — Бауэрс, ни законом Кюри — Вейсса. Подчеркнем однако, что указанные вещества являются индивидуальными химическими соединениями, а не механической смесью нескольких продуктов. Это заключение подтверждается воспроизводимостью химических анализов и дифрактограмм, однотипностью габитуса кристаллов образцов, получающихся при повторных синтезах.

Рассмотрение опытных фактов начнем с группы линий 3 в спектрах э.п.р. соединений I–IV, показанных на рис. 1. Их положение, вид и температурная зависимость интенсивности однозначно свидетельствует, что они обязаны невзаимодействующим парамагнитным центрам, содержащим один атом меди. Составляющие g -тензора и параметры сверхтонкой структуры приведены в табл. 1. Видно, что для всех соединений значения g , A и B практически совпадают. Мы определили концентрацию этих центров (их можно называть мономерными фрагментами), сравнивая интегральную интенсивность их сигналов э.п.р. и сигнала от эталонного образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при температурах

с $S = 1$. Известно, что центры, парамагнетизм которых обусловлен возбужденными триплетными состояниями, возникают при образовании пар атомов меди, связанных обменными взаимодействиями вида $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. Отнесение сигналов к определенным переходам между триплетными подуровнями показано на рис. 2. Спектры, записанные при разных температурах, одинаково хорошо интерпретируются гамильтонианом (1), причем смещения сигналов отражают факт уменьшения расщеплений D для первого типа центров и D и E для второго. Значения параметров g_i , D и E для обоих типов центров в соединениях I–IV, а также для V, приведены в табл. 2.

Изложенное выше позволяет утверждать, что в аддуктах I–IV присутствуют в сравнимых концентрациях три типа центров, один из которых

Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости. Номера кривых соответствуют номерам соединений. Штриховая — теоретическая кривая $\chi(T) = \alpha\chi_M + (1 - \alpha)/2[\chi_D(J_1) + \chi_D(J_2)]$, $\alpha = 0,22$, $J_1 = 300 \text{ см}^{-1}$ ($T = 300^\circ \text{ К}$) $\rightarrow 200 \text{ см}^{-1}$ ($T = 100^\circ \text{ К}$), $J_2 = 500 \text{ см}^{-1}$ ($T = 300^\circ \text{ К}$) $\rightarrow 400 \text{ см}^{-1}$ ($T = 100^\circ \text{ К}$)



содержит изолированный атом меди, а два других включают обменносвязанные пары атомов меди. Из табл. 1 видно, что параметры двуядерных центров первого типа мало отличаются друг от друга и очень близки к соответствующим параметрам обычного для карбоксилатов меди димерного аддукта V. Поэтому естественнее всего считать, что они представляют собой типичные двуядерные молекулы ацетатного типа. Параметры центров второго типа также близки друг к другу, однако расщепления D в них заметно больше, а симметрия магнитного фрагмента — ниже, чем в известных двуядерных карбоксилатных комплексах меди. Интересно, что двуядерные центры второго типа возникают только в тех случаях, когда появляются центры, содержащие изолированные атомы меди.

Присутствие в спектрах э.п.р. двуядерных карбоксилатов меди слабых сигналов от фрагментов, содержащих один атом меди с $S = 1/2$, впервые отмечалось в (8). Такие сигналы затем часто наблюдались в новых димерных карбоксилатах меди, причем концентрация мономерных фрагментов не превышала $1/100$ от концентрации двуядерных молекул. В достаточно крупных кристаллах мономерные фрагменты, как правило, отсутствовали. На этом основании их формулировали как дефекты кристаллической структуры и не анализировали. (Такие слабые сигналы наблюдаются и в соединении V.) В обсуждаемых здесь аддуктах I–IV дело обстоит иначе. Как мы уже отмечали, один мономерный центр приходится приблизительно на

Таблица 2
Параметры спектров э.п.р. аддуктов к 3,5-динитробензоату Cu (II)
($T = 300^\circ \text{ К}$, 77° К)

Адденд L	$g_{\perp}^{(I)}$	$g_{\parallel}^{(I)}$	$D^{(I)}, \text{ см}^{-1}$	$g_x^{(II)}$	$g_y^{(II)}$	$g_z^{(II)}$	$D^{(II)}, \text{ см}^{-1}$	$E^{(II)}, \text{ см}^{-1}$
I. CH_3OH	2,081	2,325	0,353	2,068	2,071	2,367	0,434	0,029
	2,081 *	2,325 *	0,337 *	2,072 *	2,074 *	2,367 *	0,396 *	0,017 *
II. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,081	2,330	0,348	2,067	2,070	2,360	0,444	0,030
				2,073 *	2,074 *	2,360 *	0,390 *	0,016 *
III. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	2,081	2,330	0,349	2,067	2,069	2,360	0,440	0,030
				2,075 *	2,071 *	2,360 *	0,397 *	0,016 *
IV. CH_3CONH_2	2,069	2,330	0,357	2,066	2,067	2,360	0,446	0,030
	2,069 *	2,330 *	0,350 *	2,073 *	2,074 *	2,360 *	0,391 *	0,015 *
V. $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	2,079	2,353	0,353					

* Данные относятся к $T = 77^\circ \text{ К}$.
 $E^{(I)} \leq 0,003 \text{ см}$; $\Delta g = \pm 0,008$; $\Delta D = \pm 0,007$; $\Delta E = \pm 0,001$.

два димерных. Хорошо разрешенная сверхтонкая структура показывает, что строение мономерных фрагментов в образце сохраняется. Близость значения g -тензора и констант с.т.с. этих центров в разных аддуктах говорит об их родственной природе в исследуемых веществах. Все это свидетельствует о том, что возникновение этих центров нельзя рассматривать как простое нарушение кристаллической решетки. Скорее всего, их появление отражает специфику решетки аддуктов к 3,5-динитробензоату меди, в которой плотная упаковка за счет только димерных молекул может оказаться затруднительной. Судя по величинам g -тензоров мономерных единиц, наиболее вероятным окружением атома меди в них является вытянутый кислородный октаэдр. Можно предположить, что в образовании мономерных фрагментов принимают участие карбоксильные кислороды.

Наличие двух типов триплетных спектров показывает, что возникновение мономерных центров приводит к тому, что примерно у половины двуядерных молекул наблюдаются заметно большие расщепления подуровней энергии, чем у остальных молекул (и других карбоксилатов меди ⁽¹⁾). Нарушение карбоксильных мостиков, связывавших два атома меди, обычно сопровождается уменьшением параметров J и D ^(9, 10). Поэтому можно допустить, что в рассматриваемом случае центры второго типа возникают в результате искажения структуры примерно половины димерных молекул, которое проявляется в увеличении параметров D и E . Известно ⁽¹⁾, что имеется корреляция между параметром тонкого расщепления D и величиной спинглет-триплетного расщепления J . Поэтому одной из причин увеличения D может быть усиление изотропных обменных взаимодействий в центрах второго типа, вызванное увеличением косвенного обмена вследствие понижения симметрии. Это предположение подтверждается анализом данных магнитной восприимчивости. Кривые $\chi(T)$ с учетом вклада в восприимчивость мономерных центров позволяют оценить обменные интегралы для двух типов центров: при $T = 300^\circ \text{K}$ $J_1 \sim 300 \text{ см}^{-1}$, $J_2 \sim 500 \text{ см}^{-1}$. Величина $J_1 \sim 300 \text{ см}^{-1}$ для первого типа центров обычно наблюдается в карбоксилатах меди. Величина $J_2 \sim 500 \text{ см}^{-1}$ довольно велика, что позволяет отнести увеличение D за счет увеличения вклада J в D . Кроме того, причиной увеличения D и E может быть изменение вкладов анизотропных эффектов: диполь-дипольного и псевдодипольного взаимодействий.

Таким образом, наличие трех типов центров в кристаллической решетке рассмотренных 3,5-динитробензоатов меди является опытным фактом. Присутствие в аддуктах I–IV сигналов 8, а в аддукте I ряда добавочных сигналов (в соединениях II–IV они выражены гораздо слабее) указывает на возможность возникновения между частью центров более слабых обменных взаимодействий, чем в димерных фрагментах. Скорее всего, это происходит в результате нарушения структуры, содержащей три описанных типа центров. Возможность существования таких дефектов не удивительна, если учесть сложный характер исходной трехцентровой структуры. Тем не менее выполненное исследование показывает, что обнаружен и проанализирован новый вид карбоксилатных комплексов, кристаллическая решетка которых включает несколько разновидностей магнитных фрагментов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1973

Институт химии
Академии наук МССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., Сборн. Парамагнитный резонанс 1944–1969, «Наука», 1971, стр. 155. ² Г. А. Попович, А. В. Аблов и др., ДАН, 186, 613 (1969). ³ Г. А. Попович, А. В. Аблов и др., ЖНХ, 16, 591 (1971).
- ⁴ B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Roy. Soc., A214, 451 (1952). ⁵ J. N. van Niekerk, E. R. L. Schoening, Acta crystallogr., 6, 227 (1953). ⁶ Ю. В. Яблоков, ЖСХ, 5, 222 (1964). ⁷ Ю. В. Яблоков, В. В. Зеленцов, Л. Н. Романенко, Теоретич. и эксп. хим., 4, 407 (1968). ⁸ Ю. В. Яблоков, А. В. Аблов, ДАН, 144, 173 (1962). ⁹ Ю. В. Яблоков, В. В. Гаврилов и др., ЖСХ, 12, 237 (1971). ¹⁰ D. B. W. Yawney, R. J. Doedens, J. Am. Chem. Soc., 92, 6350 (1970).