

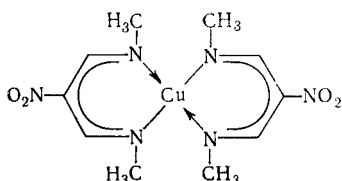
Э. А. РОМОДАНОВА, А. Е. ЛУЦКИЙ

**СПЕКТРЫ Э.П.Р.
БИС-(N,N'-ДИМЕТИЛ-*n*-НИТРОДИИМИНАТА)-МЕДИ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 21 X 1971)

Используя параметры спектров э.п.р., можно по формулам, полученным в приближении теории поля лигандов (¹⁻³), охарактеризовать тип химической связи металла с лигандами, делокализацию магнитного электрона, распределение спиновой плотности по молекуле и возможные структурные изменения в жидких и замороженных растворах.

Ниже сообщаются результаты изучения структуры бис-(N, N'-диметил-*n*-нитродиимината)-меди:



Спектры были сняты на спектрометре ЭПА-2 при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Концентрация растворов не превышала $\sim 0,01$ мол/л (см. табл. 1).

Линия поглощения, обусловленная перпендикулярной ориентацией магнитного поля относительно оси симметрии, перекрывается с пиком дополнительного поглощения (³) и ее точное положение определить из спектра не удастся. Поэтому для определения $g_{\perp}$ использовалась формула:

$$g_0 = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}).$$

Для характеристики связи атома меди с лигандами была вычислена степень локализации магнитного электрона на центральном атоме для жидких и замороженных растворов (^{2, 3}). Как видно из данных табл. 1 соответствующие значения $\alpha_{\text{ж}}^2$ и $\alpha_{\text{тв}}^2$ не совпадают. Различие этих величин может быть связано с изменением типа симметрии комплекса при замораживании раствора (³). Особенно велико это различие для пиридинового раствора, параметры спектров которого существенно отличаются от таковых для других растворителей. Уменьшение A_0 и увеличение g_0 связывают обычно с изменением типа симметрии ближайшего окружения атома меди вследствие координации молекул пиридина вдоль оси z (⁴⁻⁶). Тип симметрии комплекса определяет расположение энергетических уровней d -орбит меди, переходы между которыми лежат в оптическом диапазоне (⁷). С целью определения энергетических уровней d -орбит были сняты электронноколебательные спектры данного соединения в растворах хлороформа, пиридина и тетрагидрофурана (ТГФ) на спектрофотометре СФ-4А (рис. 1). Проведенное разложение кривых поглощения (⁸) позволило выделить в оптическом диапазоне четыре гауссовых компоненты.

Для интерпретации полученных спектров был проведен квантовомеханический расчет по методу Вольфсберга — Гельмгольца (^{9, 10}). При расчете длина связи медь — азот была принята равной 1,92 Å, остальные меж-

атомные расстояния выбраны согласно (11). В расчете учитывались $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -орбиты атома меди и все валентные электроны остальных атомов. Орбиты валентных электронов были классифицированы по неприводимым представлениям группы симметрии D_{2h} . Интегралы перекрывания атомных орбиталей были вычислены на слейтеровских функциях, показатели экспонент которых найдены по уточненным правилам Слейтера. Диагональные матричные элементы гамильтониана взяты равными по абсолют-

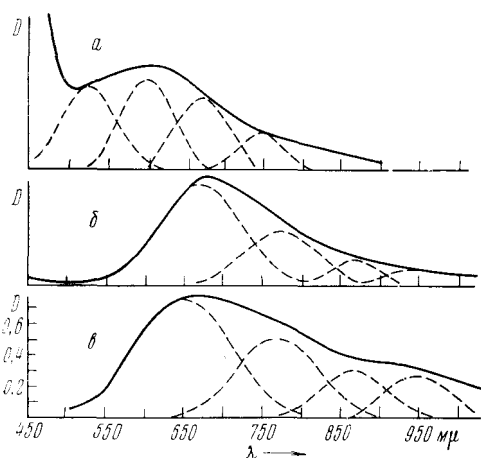


Рис. 1. Электронноколебательные спектры бис-(N,N'-диметил-*n*-нитродимината)-меди в растворах хлороформа (а), ТГФ (б) и пиридина (в)

жения при $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитах которых равны соответственно $+0,25$; $-0,36$ и $-0,50$. Коэффициенты при других атомных орбиталях меньше почти на порядок.

ной величине потенциалам ионизации атомов в соответствующих валентных конфигурациях (13) и считались функциями полного заряда g на атоме меди. При самосогласованном значении $g = 0,19$ высшей занятой м.о. с неспаренным электроном является орбиталь, преобразующаяся по неприводимому представлению B_{1g} , представленная в основном $3d_{xy}$ -электроном. Квадрат коэффициента разложения при $3d_{xy}$ -орбите, равный $0,76$, хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной (см. табл. 1) и указывает на значительную делокализацию магнитного электрона на лиганды. В основном происходит делокализация на координируемые атомы азота, коэффициенты разло-

Т а б л и ц а 1
Параметры спектров э. п. р.

Растворитель	A_0 $\pm 3, \text{ э}$	g_0 $\pm 0,003$	$A_{\parallel}$ $\pm 5, \text{ э}$	$g_{\parallel}$ $\pm 0,005$	$g_{\perp}$ $\pm 0,005$	$\alpha_{\text{ж}}^2$	$\alpha_{\text{ТВ}}^2$	K	λ_1/λ_2
Хлороформ	51	2,126				0,63			1,14
Диоксан	63	2,127				0,61			
ТГФ	53	2,131	154	2,267	2,063	0,67	0,74	0,49	1,10
Пиридин	44	2,143	174	2,271	2,080	0,61	0,75	0,52	1,17
Пиперидин	55	2,144	167	2,262	2,083	0,68	0,79		
Теоретическое значение	69	2,145	178	2,274	$g_x = 2,079$ $g_y = 2,083$		0,76		1,01

Расчет предсказывает четыре перехода между d -орбиталями меди, которые можно сопоставить с экспериментально найденными энергиями переходов. Эти результаты приведены в табл. 2. Зная величину расщепления d -орбит, с учетом вида м.о. можно по формулам (1, 14)

$$g_z = 2,0023 - \frac{8\lambda}{\Delta_{x^2-y^2}} |\alpha^2\beta^2 - f(\beta)|;$$

$$f(\beta) = \alpha\alpha'\beta^2S + \alpha\alpha'\beta(1 - \beta^2)^{1/2}T(n)/2;$$

$$g_x = 2,0023 - \frac{2\lambda}{\Delta_{xz}} |\alpha^2\delta'^2 - \alpha\alpha'S\delta'^2|;$$

$$g_y = 2,0023 - \frac{2\lambda}{\Delta_{yz}} |\alpha^2\delta'^2 - \alpha\alpha'S\delta'^2|;$$

$$A_x = P \left[\alpha^2 \left(\frac{2}{7} - K \right) - \frac{22}{14} \alpha \lambda (\delta'')^2 / \Delta_{xz} \right];$$

$$A_y = P \left[\alpha^2 \left(\frac{2}{7} - K \right) - \frac{22}{14} \lambda \alpha (\delta')^2 / \Delta_{yz} \right];$$

$$A_z = P \left\{ -\alpha^2 \left(\frac{4}{7} + K \right) - 2\lambda \alpha^2 \left[\frac{43^2}{\Delta_{xz-y^2}} + \left(\frac{3}{14} \right) (\delta')^2 / \Delta_{yz} + \frac{3}{14} \left(\frac{1}{\Delta_{xz}} \right) \right] \right\};$$

$$A_0 = (A_{\parallel} + 2A_{\perp}).$$

найти параметры спектров э.п.р. Соответствующие величины приведены в табл. 1, из которой видно, что теоретические и экспериментальные величины находятся в хорошем согласии.

Сдвиг электронных полос поглощения в более длинноволновую область в растворах пиридина и ТГФ по сравнению с раствором хлороформа указывает на существенное влияние молекул растворителя на величину рас-

Таблица 2

Энергия перехода (эВ)

Вид перехода	Теорет. знач.	Пиридин	ТГФ	Хлороформ
$b_{3g}^{(3)}(d_{yz}) \rightarrow b_{1g}^{(10)}(d_{xy})$	2,03	1,90	1,84	2,36
$b_{2g}^{(4)}(d_{xz}) \rightarrow b_{1g}^{(10)}(d_{xy})$	2,00	1,61	1,66	2,06
$a_{1g}^{(11)}(d_{z^2}) \rightarrow b_{1g}^{(10)}(d_{xy})$	1,83	1,43	1,43	1,84
$a_{1g}^{(12)}(d_{x^2-y^2}) \rightarrow b_{1g}^{(10)}(d_{xy})$	1,80	1,30	1,31	1,66

щеплений d -электронов меди. Однако изменения величин расщеплений d -орбит, найденные экспериментально, не могут объяснить наблюдаемых изменений параметров спектров э.п.р. и влияние растворителя не ограничивается, по-видимому, координацией их молекул по оси z . Согласно (7), по отношению частот $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}$ -переходов можно охарактеризовать симметрию ближайшего окружения центрального иона. Как видно из данных табл. 1, это отношение во всех растворителях имеет близкое значение и соответствует бипирамидальной структуре комплекса. Можно полагать, что под действием растворителя меняется не только схема энергетических уровней м.о., но и их вид. Об этом могут свидетельствовать значения контактного члена Ферми, которые были вычислены с использованием экспериментальных значений параметров спин-гамильтониана и величин расщеплений. Можно полагать также, что важную роль играет взаимодействие молекул растворителя с функциональными группами лигандов (5). В связи с этим представляло бы интерес сопоставить данные э.п.р. и электроноколебательных спектров для комплексов с различными группами лигандов в зависимости от растворителя.

В заключение выражаем благодарность О. А. Осипову за любезно предоставленный образец и Б. Э. Уманскому за помощь в проведении расчетов.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
20 X 1971

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. McConnell, J. Chem. Phys., **25**, 709 (1956). ² D. Rivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., **35**, 149 (1961). ³ К. И. Замараев, ЖСХ, **10**, 32 (1969).
- ⁴ Г. М. Ларин, Теоретич. и эксп. хим., **4**, 244 (1968). ⁵ А. Е. Луцкий, Н. М. Котелевский и др., там же, **4**, 463 (1968). ⁶ И. С. Ромоданов, Э. А. Ромоданова и др., там же, **7**, 260 (1970). ⁷ J. Bjerrum, C. J. Ballhausen, C. K. Sørensen, Acta chem. scand. **8**, 1275 (1954). ⁸ К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, Сборн. статей Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, М.—Л., 1964, стр. 102. ⁹ M. Wolfsberg, L. Helmholz, J. Chem. Phys., **20**, 837 (1952). ¹⁰ Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша и др., Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, Киев, 1969, стр. 108. ¹¹ L. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Crystals, London, 1958. ¹² С. С. Бацанов, Р. А. Звягина, Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, **1**, «Наука», 1966. ¹³ О. П. Чаркин, М. Е. Дяткина, Сборн. статей Строение молекул и квантовая химия, Киев, 1970. ¹⁴ H. R. Gerstman, J. D. Swalen, J. Chem. Phys., **36**, 3221 (1962).