

А. А. ШКЛЯЕВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, Е. И. БЕРУС, Ю. Н. МОЛИН

**РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КООРДИНАЦИОННЫХ ПЕРЕСТРОЕК КОМПЛЕКСОВ МЕДИ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОСНОВАНИЯМИ**

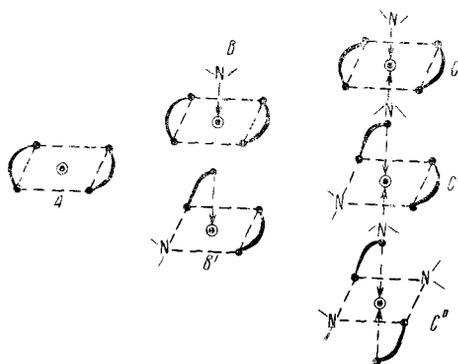
(Представлено академиком Г. К. Боресковым 25 I 1972)

До настоящего времени оставался неясным механизм, обеспечивающий возникновение аномально больших парамагнитных сдвигов сигнала я.м.р. лигандов, образующих короткоживущие аддукты с бис-хелатами  $\text{Cu(II)}$  (<sup>1-3</sup>). Величина контактных сдвигов в некоторых комплексах  $\text{Cu(II)}$  сопоставима со сдвигами в аналогичных комплексах  $\text{Ni(II)}$ , но в общем случае их температурная зависимость заметно отклоняется от закона Кюри (<sup>4, 2</sup>).

В данной работе методами э.п.р. и я.н.р. проведен анализ структуры аддуктов трех  $\beta$ -дикетонатов меди: бензил-, трифтор-, гексафтор-ацетилацетонатов ( $\text{Cu(БАА)}_2$ ,  $\text{Cu(ТФАА)}_2$  и  $\text{Cu(ГФАА)}_2$  соответственно). Выбор хелатов определялся большим различием их акцепторных свойств (<sup>4, 5</sup>), возрастающих с введением трифторметильной группы. Особенности методики измерений э.п.р. (<sup>6, 7</sup>) и я.м.р. (<sup>3</sup>) описаны ранее.

Структура аддуктов (<sup>6</sup>). В табл. 1 даны параметры спектров э.п.р.  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Cu(II)}$ , полученные измерениями в замороженных растворах толуола с добавками контролируемых концентраций оснований. При эквимолекулярных концентрациях комплекса и основания в толуоле образуется 1:1 аддукт, а спектры э.п.р. 1:2 аддуктов наблюдаются при избытке основания. Экспериментально наблюдаемая двухосная анизотропия  $g$ - и  $\hat{a}$ -тензоров аддуктов более вероятна для квадратно-пирамидальной (В и В') или октаэдрической (С, С' и С'') структур 1:1 и 1:2 аддуктов (рис. 1). При аксиальной координации (структуры В и С)  $g$ -фактор возрастает, константа с.т.с. с ядром меди уменьшается, а ширина линий остается практически неизменной.

Рис. 1. Структура образующихся аддуктов  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Cu(II)}$



В спектрах э.п.р., соответствующих  $V'$  состоянию 1:1 аддукта, наблюдается дополнительная с.т.с. на ядре азота. При образовании 1:2 аддуктов  $\beta$ -дикетонатов с экваториальной координацией лигандов (структура  $S''$ ) появляется расщепление от двух азотов. Ослабление  $\text{Cu-O}$ -связи в исходных комплексах (<sup>8</sup>) при введении в ацетилацетонат более электроотрицательных заместителей сопровождается возрастанием  $g$ -фактора, а константа с.т.с. уменьшается. Аксиальная координация, вызывая удлинение плоскостных связей (<sup>9-11</sup>), приводит к аналогичному изменению параметров э.п.р. (табл. 1). Усиление аксиального связывания с возрастанием основности присоединяемого лиганда вызывает изменение параметров э.п.р.,

подобное присоединению второй аксиальной молекулы. С дальнейшим усилением аксиального связывания исходные связи ослабевают настолько, что аддукт стабилизируется в состоянии с орбитой неспаренного электрона, направленной на присоединяемый лиганд (состояния  $V'$ ,  $C''$ ), а аксиальную координацию осуществляют кислороды бидентатного лиганда. Значения параметров э.п.р. в  $V'$  и  $C''$  конфигурациях аддукта зависят от ковалентности плоскостных связей и приближаются к значениям, наблюдаемым для обычных тетрагональных хелатов с  $Cu(NO)_2$  циклом (<sup>12</sup>).

Результаты измерений я.м.р. Из табл. 2 следует, что для аддуктов  $Cu(TFAA)_2$  величина сдвигов сильно уменьшается с понижением основности лиганда (рис. 2) и резко падает с повышением температуры (<sup>1</sup>). Температурное поведение сдвигов аддуктов низкоосновных пиридинов с  $Cu(GFAA)_2$  аналогично поведению сдвигов для высокоосновных пиридинов с  $Cu(TFAA)_2$ . Сдвиги минимальны для  $Cu(BAA)_2$ , образующего только пентакоординационные аддукты (<sup>4</sup>), а для  $Cu(GFAA)_2$  сдвиги максимальны.

Для интерпретации данных я.м.р. необходимо учесть, что в растворах бис-хелатов, содержащих основание, устанавливается равновесие как между  $A$  и ( $B, V'$ ) состояниями (или  $A$  и ( $C, C', C''$ )), так и внутри  $B \rightleftharpoons V'$  и  $C \rightleftharpoons C' \rightleftharpoons C''$ . В контактный сдвиг я.м.р. могут вносить вклад только  $V'$ ,  $C'$  и  $C''$  состояния.

1:1 аддукты. Принимая энергетическую разницу между  $B$  и  $V'$  формами аддукта равной  $\Delta_B$ , а вероятность нахождения лиганда в закомплексованном состоянии  $p_B$ ; выражение для наблюдаемого парамагнитного сдвига можно записать для этого случая в виде

$$\delta = p_B \delta_B / [1 + 1/2 \exp(\Delta_B / RT)] \quad (1)$$

где  $\delta_B$  — контактный сдвиг на лиганде в состоянии  $V'$ . Заметим, что псевдоконтактный вклад в  $\delta$  мал так же как маловероятен перенос спиновой плотности через  $d_z$ -орбиту в случае аксиального расположения основания. Из постоянства спиновой плотности (7—9%) на атомах азота плоских комплексов, хорошо известного по данным я.м.р. и э.п.р., величину  $\delta_B$  можно считать одинаковой для всех аддуктов и принять равной предельному сдвигу  $Cu(GFAA)_2$  с высокоосновными пиридинами.

Выражение (1) позволяет объяснить возрастание сдвигов я.м.р. с повышением температуры, наблюдавшееся (<sup>1</sup>) для 1:1 аддуктов  $Cu(AA)_2$  с  $\gamma$ -пиколином и  $Cu(TFAA)_2$  с  $\gamma$ -пиколил-N-оксидом (<sup>1, 2</sup>), увеличением вклада  $V'$  конфигурации с ростом температуры. Сдвиги я.м.р. на Ru в комплексах  $Cu(BAA)_2$ ,  $Cu(AA)_2$  и  $Cu(DTK)_2$  примерно равны (<sup>3</sup>), и оценки с использованием (1) дают порядок величины  $\Delta_B \approx 2$  ккал/моль. В то же время наблюдаемый сдвиг на протонах пиперидина в 1:1 аддукте  $Cu(BAA)_2 \cdot Pip$  ( $H_a - 20, H_b - 8$ ) составляет половину от сдвига в  $Ni(AA)_2 \cdot (Pip)_2$  ( $H_a - 42, H_b - 16$ ), что соответствует  $\Delta_B \approx 0$ . Интересно отметить, что разница между  $\Delta_B$  в 1:1 аддуктах  $Cu(BAA)_2$  с Ru и пиперидином почти совпадает с разницей между энтальпиями образования 1:1 аддуктов с теми же основаниями близкого комплекса  $Cu(AA)_2$ : —5,5 и —8,0 ккал/моль соответственно (<sup>13</sup>).

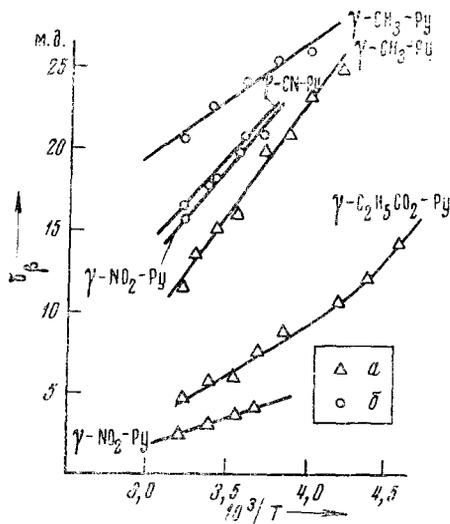


Рис. 2. Изменение парамагнитных сдвигов в  $CH_2Cl_2$  от температуры при концентрациях (мол/л)  $[Cu] = 0,01 \div 0,1$   $[B] = 2$ .  $a - Cu(TFAA)_2$ ,  $b - Cu(GFAA)_2$ .

Таблица 1

Параметры спектров э.п.р. аддуктов β-дикетонатов Cu (II)

Бис-хелат	Основание	Аддукт	$\xi_{\parallel}$	$A_{\parallel}$ (Cu <sup>63</sup> )	$\xi_{\perp}$	B	$a_{\perp}^N$ , гс	Структура
Cu (АА <sub>2</sub> )	—		2,256	196	2,054	24		A
Cu (БАА) <sub>2</sub>	γ-NO — пиридин Пиридин	1:1	2,298	171	2,063	10		B
		1:1	2,303	165	2,065			B
		1:2	2,332	155	2,069			C
		1:1	1,317	157	2,068			B
		1:2	2,259	169	2,060			C''
Cu (ТФАА) <sub>2</sub>	γ-NO <sub>2</sub> -пиридин Пиридин	1:1	2,271	187	2,051	23	14	A
		1:2	2,271	187	2,054	25		B
		1:1	2,313	161	2,067			C
		1:1	2,341	149	2,073			B
		1:2	2,317	150	2,068			C''
Cu (ГФАА) <sub>2</sub>	γ-Пиридин Морфолин	1:1	2,316	159	2,067		~13,5	B
		1:1	2,319	157	2,068			B'
		1:1	2,303	165	2,065			C''
		1:2	2,318	158	2,065		14	B'
		1:1	2,293	171	2,064		14	C''
		1:2	2,264	168	2,060		14	A
		1:1	2,284	183	2,057	22		B
		1:2	2,323	156	2,067			C
		1:1	2,351	149	2,074			B
		1:2	2,331	153	2,068			C''
Cu (ГФАА) <sub>2</sub>	γ-CN — пиридин Пиридин	1:1	2,313	154	2,067		13,5	B'
		1:1	2,305	172	2,060		14	C''
		1:2	2,303	145	2,065		14	

Примечание. Константы с.т.с. на Cu<sup>63</sup> даны в см<sup>-1</sup>·10<sup>-4</sup>.

Таблица 2

Параметры сдвигов сигналов я.м.р. на протонах замещенных пиридинов в аддуктах β-дикетонатов Cu (II), наблюдаемых в растворе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при +38° С

Заместитель	Протон	Cu (БАА) <sub>2</sub>	Cu (ТФАА) <sub>2</sub>	Cu (ГФАА) <sub>2</sub>	Ni (АА) <sub>2</sub> *	pK <sub>a</sub>
γ-CH <sub>3</sub>	H <sub>α</sub>	9,0	30,5	—	81,0	6,02
	H <sub>β</sub>	4,0	12,0	21,0	23,5	
—	H <sub>α</sub>	8,5	25,0	—	84,5	5,23
	H <sub>β</sub>	8,0	22,0	23,7		
γ-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub>	H <sub>α</sub>	—	16,5	—	72,0	3,49
	H <sub>β</sub>	—	5,0	21,5	21,2	
γ-CN	H <sub>α</sub>	—	7,3	—	70,0	1,90
	H <sub>β</sub>	—	2,0	16,5	18,5	

\* Для Ni (АА)<sub>2</sub> сдвиги определялись с CCl<sub>4</sub> при 38° С.

Присутствие формы В' в растворе Cu(ДТК)<sub>2</sub> в пиридине позволяет объяснить и наблюдаемое дополнительное уширение линий э.п.р. аддукта Cu(ДТК)<sub>2</sub>·Py<sup>(12)</sup>. Действительно, оценка населенности ( $p_B = \delta / \delta_{\mu}$ ) В' конформации из величин наблюдаемых сдвигов я.м.р. (<sup>3</sup>)  $p_B \approx 0,06$  дает величину, необходимую для интерпретации дополнительного уширения порядка 1,5 гс спектров э.п.р. аддуктов в растворе ( $\delta H_B \approx p_B \cdot 2a_N$ ).

1:2 аддукты. Сильноакцепторный комплекс  $\text{Cu}(\text{ГФАА})_2$  образует наиболее устойчивые 1:2 аддукты<sup>(5)</sup>, для которых основным состоянием является  $S''$  конфигурация (табл. 2). Величины сдвигов я.м.р. аддуктов с пиридинами близки к сдвигам в  $\text{Ni}(\text{АА})_2 \cdot \text{Py}_2$  (табл. 2), и их температурное изменение для более сильных оснований следует закону Кюри (рис. 2). Из данных э.п.р. следует, что в 1:2 аддуктах  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2$  с  $\gamma$ -пиколином реализуется  $S''$  состояние с плоскостной координацией лигандов. По изменению положения высокополевой части спектра э.п.р. с возрастанием концентрации основания, в приближении быстрого обмена между 1:1 и 1:2 аддуктами, оценена константа устойчивости бис-аддуктов  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2$  с  $\gamma$ -пиколином и с  $\gamma\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-Py}$ . В толуоле при  $-20^\circ\text{C}$   $K = 2,0 \pm 0,8$  л/моль для  $\gamma\text{-Pic}$  и  $K = 0,9 \pm 0,5$  л/моль для  $\gamma\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-Py}$ . С переходом к  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  значение  $K$  уменьшается и при  $-20^\circ$  оно составляет  $0,2 \pm 0,1$  л/моль для  $\gamma\text{-Pic}$ . Оценить  $K$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в случае  $\gamma\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-Py}$  не удалось из-за малой ее величины.

Возможность одновременного наблюдения двух форм В и В' (сравнимой концентрации) аддукта  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2 \cdot \gamma\text{-Pic}$  в замороженных растворах свидетельствует об энергетической эквивалентности этих форм. При малом значении  $K$  наблюдаемый сдвиг я.м.р. будет зависеть от концентрации как В', так и  $S''$  конформаций. Действительно, величина  $\delta$  при низких температурах (рис. 2,  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2 + \gamma\text{-CH}_3\text{-Py}$ ) близка к предельным значениям, возможным для устойчивой  $S''$  конформации, а с повышением температуры падает быстрее, чем по закону Кюри, что соответствует уменьшению константы устойчивости 1:2 аддукта. Аналогично может быть объяснено температурное изменение сдвигов в 1:2 аддуктах  $\text{Cu}(\text{ГФАА})_2$  с  $\gamma\text{-NO}_2\text{-Py}$  и  $\gamma\text{-CN-Py}$ , для которых данные э.п.р. по анализу устойчивости конформаций указывают на их близость к системе  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2 + \gamma\text{-Pic}$  (табл. 1). В аддуктах  $\text{Cu}(\text{ТФАА})_2$  с низкоосновными пиридинами вероятность образования 1:2 аддукта мала, а температурное поведение сдвигов также определяется диссоциацией этого аддукта.

Таким образом, контактный сдвиг сигнала я.м.р. на протонах оснований в аддуктах комплексов меди вызван возможностью плоскостной координации этих оснований в образующемся аддукте. Величина сдвига определяется как равновесием между разнокоординационными состояниями комплекса, так и энергетической неэквивалентностью конформационных состояний аддукта.

Институт катализа  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
17 I 1972

Институт химической кинетики и горения  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Ке, R. J. Kurland et al., J. Phys. Chem., 74, 1726 (1970). <sup>2</sup> R. W. Klui-  
ber, W. O. Hogrocks, Inorgn. Chem., 6, 1427 (1967). <sup>3</sup> Е. И. Берус, В. Ф. Ануф-  
риенко и др., ДАН, 200, 1129 (1971). <sup>4</sup> D. P. Graddon, Coord. Chem. Rev., 4,  
1 (1969). <sup>5</sup> W. Partenheimer, R. S. Drago, Inorgn. Chem., 8, 47 (1970).  
<sup>6</sup> А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, В. Д. Огородников, ЖСХ, 13, № 5  
(1972). <sup>7</sup> А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко, ЖСХ, 12, 601 (1971). <sup>8</sup> K. Na-  
kamoto, Y. Morito, A. E. Martell, J. Phys. Chem., 66, 346 (1962). <sup>9</sup> P. Jose,  
S. Ooi, G. Fernando, J. Inorgn. and Nucl. Chem., 31, 1971 (1969). <sup>10</sup> D. W. Smith,  
J. Chem. Soc., 1970, 3108. <sup>11</sup> B. J. Hathaway, D. E. Billing, Coord. Chem. Rev.,  
5, 143 (1970). <sup>12</sup> D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 156 (1961).  
<sup>13</sup> В. Ф. Ануфриенко, А. А. Шкляев, ДАН, 196, 844 (1971). <sup>14</sup> А. А. Шкля-  
ев, В. Ф. Ануфриенко, ДАН, 201, 1154 (1971).