

З. И. УСМАНОВ

О НЕСОВПАДЕНИИ ГЛАВНЫХ ОСЕЙ  $g$ -ТЕНЗОРА  
И А-ТЕНЗОРА СПЕКТРОВ Э. П. Р. НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОВ  
Cr(V) И Mo(V) С КИСЛОРОДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

(Представлено академиком Е. К. Завойским 29 III 1974)

В 1970 г. обнаружено несоответствие главных осей  $g$ -тензора и тензора сверхтонких взаимодействий  $A$  в кристаллах соединений меди, серебра (<sup>1-3</sup>). В последнее время это наблюдалось и в замороженных растворах тех же ионов, а также в свободных радикалах (<sup>2-6</sup>).

Аналогичное явление наблюдается и в ряде новых комплексов Cr(V) с гликолевой, винной, миндальной и молочной кислотами и в комплексах Mo(V) с салициловой и сульфосалициловой кислотами, 2,3-бутиленгликолем и 2,3-диметил-2,3-бутиленгликолем, исследованных нами ранее в (<sup>7-9</sup>).

Комплексы Cr(V) и Mo(V) получены из шестивалентных соединений хрома и молибдена с естественным содержанием нечетных изотопов ионов и обогащенных нечетными изотопами <sup>53</sup>Cr (~80%) и <sup>95</sup>Mo (~80%). В качестве шестивалентных соединений хрома и молибдена использовали K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Растворителями были диметилформамид и ацетон. Измерения проводили на спектрометре РЭ-1301 в интервале температур 195–215° К и при 77° К.

На рис. 1 приведены спектры э.п.р. жидких и замороженных растворов комплекса Cr(V) с молочной кислотой. Спектр э.п.р. жидкого раствора комплекса при  $T=295^\circ$  К состоит из четырех линий с.т.с. от <sup>53</sup>Cr ( $s=1/2$ ,  $I=3/2$ ) и центральной линии от <sup>52</sup>Cr ( $s=1/2$ ,  $I=0$ ) (рис. 1а). При понижении температуры раствора до  $\sim 220^\circ$  на линии от четного изотопа появля-

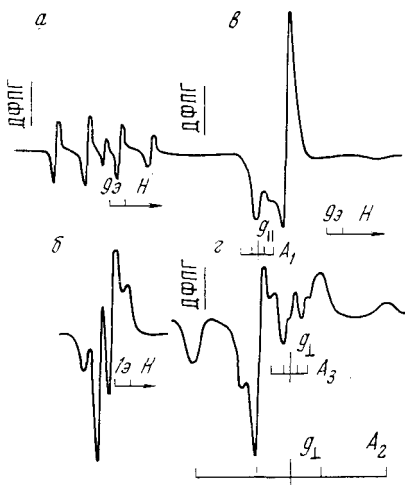


Рис. 1

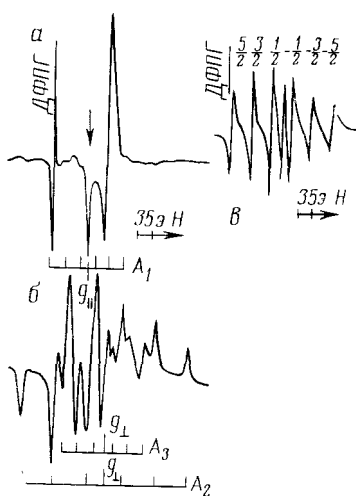


Рис. 2

Рис. 1. Спектры э.п.р. комплексов Cr(V) с молочной кислотой в диметилформамиде: а - <sup>53</sup>Cr(V),  $T=295^\circ$  К; б - <sup>52</sup>Cr(V),  $T=220^\circ$ ; в - <sup>52</sup>Cr(V),  $T=77^\circ$ ; г - <sup>53</sup>Cr(V),  $T=77^\circ$

Рис. 2. Спектры э.п.р. комплексов Mo(V) с салициловой кислотой в диметилформамиде: а - <sup>93</sup>Mo,  $T=77^\circ$  К; б - <sup>95</sup>Mo,  $T=77^\circ$ ; в - <sup>95</sup>Mo,  $T=295^\circ$

Параметры спектров э.п.р. комплексов Cr(V) ( $s=1/2, I=3/2$ )

Лиганд	$g \pm 0,001$	$A \pm \pm 1,5$	$\alpha H \pm 0,2, \text{ э}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
1. Винная кислота	1,976	19	0,8	1,984	1,973	8	40	10
2. Гликолевая кислота	1,977	18	0,8	1,986	1,975	7	38	9
3. Молочная кислота	1,980	18	0,8	1,986	1,976	7	38	9
4. Миндальная кислота	1,982	18	0,8	1,987	1,977	7	38	9

ется лигандная с.т.с. от протонов 3-ей координационной сферы комплекса (рис. 1б). Такая же с.т.с. наблюдается и в комплексах Cr(V) с миндальной, гликолевой и винной кислотами.

На рис. 1в представлен спектр э.п.р. замороженного раствора комплекса с естественным содержанием  $^{53}\text{Cr}$  (9,54%), а на рис. 1г — спектр э.п.р. замороженного раствора комплекса, обогащенного изотопом  $^{53}\text{Cr}$ . Анализ спектров показал, что  $g$ -тензор имеет аксиальную симметрию с главными значениями  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , а  $A$ -тензор — ромбическую симметрию с главными значениями  $A_1, A_2, A_3$ .

В качестве примера комплексов молибдена на рис. 2 изображены спектры э.п.р. жидких и замороженных растворов парамагнитного соединения Mo(V) с салициловой кислотой. Спектр э.п.р. жидкого раствора комплекса Mo(V), обогащенного изотопом  $^{95}\text{Mo}$  (рис. 2е), состоит из шести линий с.т.с. от  $^{95}\text{Mo}$  ( $s=1/2, I=3/2$ ) и центральной линии от четных изотопов Mo ( $s=1/2, I=0$ ).

Спектры э.п.р. замороженных растворов комплексов Mo(V) с естественным содержанием  $^{95}\text{Mo}$  (15,7%) и  $^{97}\text{Mo}$  (9,4%) (рис. 2а) и комплексов, обогащенных  $^{95}\text{Mo}$  (рис. 2е), так же как и в случае комплексов Cr(V), позволили сделать предположение, что  $g$ -тензор имеет аксиальную, а  $A$ -тензор — ромбическую симметрию.

Сравнение спектров э.п.р. замороженных растворов комплексов Cr(V) и Mo(V) с естественным содержанием нечетных изотопов и обогащенных  $^{53}\text{Cr}$  и  $^{95}\text{Mo}$  показало, что максимальное значение  $g$ -тензора не совпадает с максимальным расщеплением  $A$ -тензора (т. е.  $g_{\parallel}$  и  $A_2$ ), а составляет угол  $\sim 90^\circ$ .

Спектры э.п.р. замороженных растворов исследованных комплексов Cr(V) и Mo(V) при условии, что главные оси  $g$ - и  $A$ -тензоров составляют  $\sim 90^\circ$ , могут быть описаны спин-гамильтоном вида

$$H = \beta [g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_1 I_z S_z + A_2 I_x S_x + A_3 I_y S_y.$$

Параметры спектров э.п.р. комплексов Cr(V) приведены в табл. 1, а параметры спектров э.п.р. комплексов Mo(V) — в (8, 9).

В данной работе впервые в растворах комплексов Cr(V) и Mo(V) обнаружено несоответствие главных осей  $g$ - и  $A$ -тензоров, что должно дать интересные сведения о структуре исследованных парамагнитных соединений.

Автор признателен С. А. Альтшулеру и R. Kirmse за обсуждение результатов.

Казанский государственный педагогический институт

Поступило  
22 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Kirmse, E. Hoyer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 386, 213 (1971). <sup>2</sup> R. Kirmse, S. Wartewing et al., J. Chem. Phys., v. 56, 5273 (1972). <sup>3</sup> R. Heber, R. Kirmse, E. Hoyer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 393, 159 (1972). <sup>4</sup> R. Kirmse, R. Heber, E. Hoyer, Zs. Chem., В. 12, 225 (1972). <sup>5</sup> R. Kirmse, E. Hoyer, Zs. anorg. u. allgem. Chem., В. 401, 295 (1973). <sup>6</sup> R. M. Colding, W. C. Tennant, Mol. Phys., v. 25, № 5, 1163 (1973). <sup>7</sup> И. С. Гарифьянов, А. В. Ильясов и др., ДАН, т. 193, 868 (1971). <sup>8</sup> А. В. Ильясов, И. Д. Морозова, Э. И. Усманов, ДАН, т. 204, 129 (1972). <sup>9</sup> Э. И. Усманов, А. В. Ильясов, ЖСХ, т. 13, 728 (1972).