

УДК 678.01:53

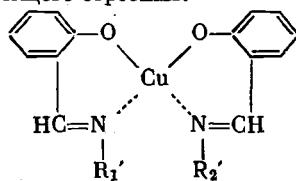
**РЕНТГЕНОВСКИЕ К-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕДИ
В НЕКОТОРЫХ ХЕЛАТНЫХ (ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ)
МОЛЕКУЛАХ И ПОЛИМЕРАХ**

**Э. Е. Вайнштейн, Р. Г. Акопджанов, Л. М. Кедели,
Н. П. Кейер**

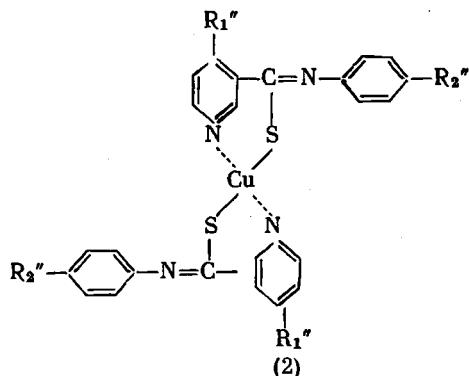
В предыдущей работе [1] при исследовании рентгеновских спектров поглощения (р.с.п.) меди в полихелатах, относящихся к типу 2 (S, S), была обнаружена зависимость тонкой структуры этих спектров от типа органических радикалов, введенных в основную цепь полихелата. Это открывает возможность использования р.с.п. для исследования характера гибридизации σ -электронов, осуществляющих связь центрального атома металла с лигандами в пределах хелатного узла, и процессов делокализации π -электронов по системе сопряженных связей в молекулах полимеров. Настоящая работа имеет целью расширить и углубить начатые исследования.

Объектами исследования явились хелатные соединения со структурой узла типа 2 (N, S)Cu и 2 (N, O)Cu, в состав которых последовательно вводили различные радикалы *. Методы синтеза этих соединений описаны в [2—4]. Для части молекул были определены молекулярные веса [4], кристаллическая структура [5—7], спектры ЭПР [8, 9], ультрафиолетовые спектры [10—12], электропроводность [13, 14], некоторые магнитные характеристики [4], катализическая активность [15—19] и др. Условия получения рентгеновских спектров оставались теми же, что и в [1].

В качестве первых объектов исследования были выбраны хелатные соединения следующего строения:



(1)



(2)

в которых R_1' , R_2' , R_1'' и R_2'' — различные радикалы алифатического и ароматического рядов **. Контрольными опытами (рис. 1) была установлена удовлетворительная

* Исследованные в настоящей работе соединения были приготовлены в МГУ, в лаборатории А. П. Терентьева, и в Институте катализа СО АН СССР Е. Г. Рухадзе и Е. К. Мамаевой, которым авторы приносят глубокую благодарность.

** В структуре (1) возможна *цикло*- и *транс*-конфигурации атомов азота (см., например, [7—9]).

воспроизводимость результатов и практическая независимость тонкой структуры спектров от небольших, трудно контролируемых на опыте отклонений в условиях получения мономеров или степени их полимеризации (молекулярный вес).

На рис. 2—4 приведены экспериментальные спектры поглощения меди в комплексах на основе α -тио-николин-анилидов (тип (2)) с радикалами,

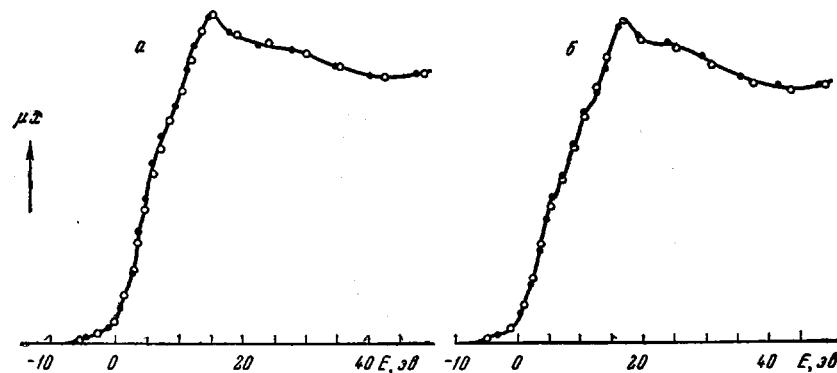


Рис. 1. Воспроизводимость тонкой структуры рентгеновских К-спектров поглощения меди в полимерах (а) с близкими (отличающимися в пределах 3%) молекулярными весами и в мономерах (б)

различными по своим донорно-акцепторным свойствам и расположенным в различных местах молекулы. Как и следовало ожидать, природа радикала R_2'' , как правило, мало влияет на структуру р.с.п. меди в молекулах.

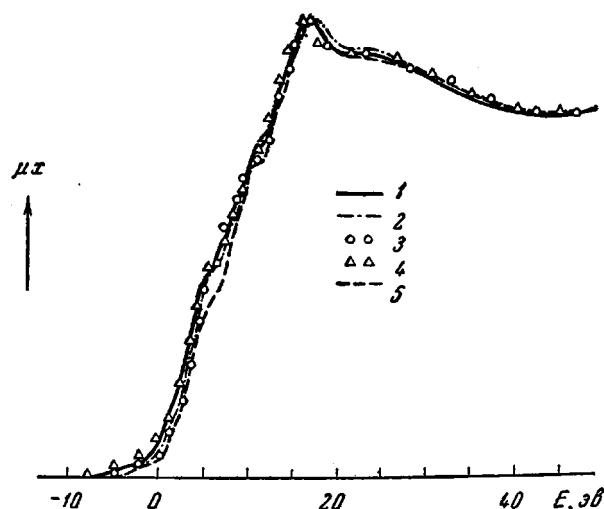


Рис. 2. Рентгеновские К-спектры поглощения меди в молекулах типа (2), в которых радикал $R_1'' = H$ оставался неизменным, но осуществлялось последовательное изменение радикала R_2'' .

1 — $R_2'' = H$; 2 — $R_2'' = CH_3$; 3 — $R_2'' = OCH_3$; 4 — $R_2'' = Cl$; 5 — $R_2'' = C_6H_5 - NH_2$

Однако иногда (например в мономере с $R'' = C_6H_5 - NH_2$) оно может достигать заметной величины и проявляться в спектрах.

Изменения в спектре (по сравнению со спектром исходного мономера с $R_1'' = R_2'' = H$) наблюдаются в его длинноволновой части и практически не затрагивают более коротковолновую область. По величине влияния на спектры радикалы образуют ряд: $Cl \leqslant H \leqslant CH_3 < OCH_3 \leqslant C_6H_5 - NH_2$. Как оказалось (рис. 3), р.с.п. меди в рассматриваемых

молекулах не безразличны также и к *пара*-*ортого*-перегруппировкам R_2'' радикала в бензольном кольце, с которым он осуществляет химическую связь в молекуле. Столь заметное влияние на спектры этого относительно второстепенного изменения в структуре молекулы (по сравнению со случаями, когда изменяется природа R_2''), по-видимому, является следствием непосредственного взаимодействия радикала с одним из атомов серы, входящим в состав хелатного узла и прямо связанным с атомом металла.

Влияние радикала на валентное состояние атома меди в исследуемой молекуле (а следовательно, и на структуру его р.с.п.) становится еще более существенным при уменьшении числа звеньев цепи, отделяющих место его присоединения в молекуле от центрального атома. В этом можно убедиться при рассмотрении кривых, приведенных на рис. 4. Как видно (в отличие от случая, когда в молекуле остается неизменным $R_1'' = H$, а осуществляется замена $R_2'' = H$ на $R_2'' = CH_3$ и структура р.с.п. меди не претерпевает значительных изменений), замена пароводорода николина ($R_1'' = H$), связанного системой сопряженных связей с азотом хелатного узла донорной группой CH_3 ($R_1'' = CH_3$), при неизменном $R_2'' = H$ приводит к заметной, хотя и не очень большой по величине модификации структуры р.с.п. центрального атома молекулы в средней области основного края поглощения (рис. 4, а).

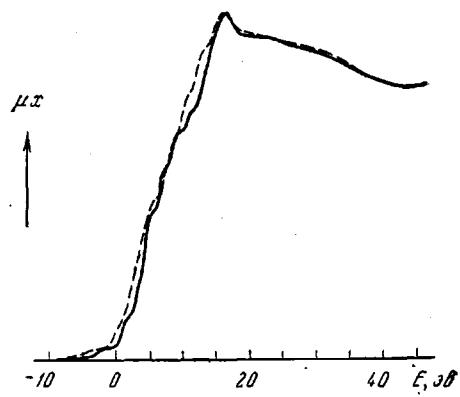


Рис. 3. Сопоставление рентгеновских К-спектров поглощения меди в молекуле типа (2) с $R_1'' = H$, $R_2'' = -OCH_3$, расположенным в *пара*- (сплошная линия) и *ортого*-положениях бензольного кольца

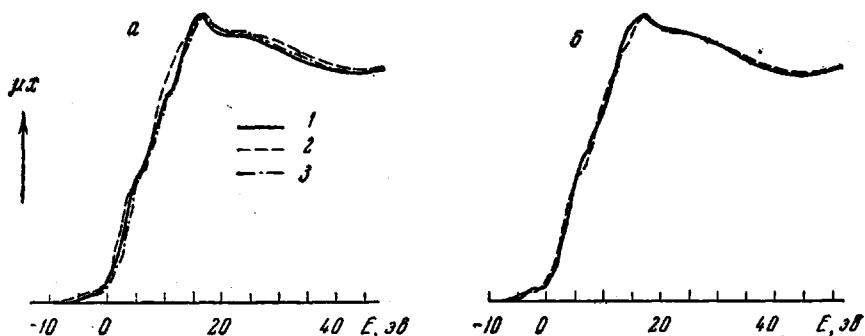


Рис. 4. а — рентгеновские К-спектры поглощения меди в молекулах типа (2), в которых осуществлялась последовательная замена радикалов R_1' и $R_2'' = H$ на R_1'' и $R_2'' = CH_3$: 1 — $R_1'' = R_2'' = H$; 2 — $R_1'' = CH_3$; $R_2'' = H$; 3 — $R_1'' = H$; $R_2'' = CH_3$. б — сопоставление экспериментальной кривой поглощения меди в молекуле с $R_1'' = R_2'' = CH_3$ (сплошная) с аддитивной синтетической кривой, полученной на основании данных о спектрах поглощения меди в молекулах с $R_1'' = H$; $R_2'' = CH_3$ и $R_1'' = CH_3$; $R_2'' = H$

В молекулах типа (1) рассматриваемое влияние проявляется еще более резко.

Влияние каждого из радикалов на валентное состояние центрального атома металла в молекуле в первом приближении не зависит друг от друга. Такое заключение следует из рассмотрения р.с.п. хелатов, в структуре которых заменено одновременно несколько различных радикалов. Как показывает опыт, их суммарное воздействие на структуру р.с.п.

центрального атома (металла) имеет аддитивный характер. Особенно ясно это можно проиллюстрировать (рис. 5) на примере р.с.п. меди в хелатах структуры 2 (N, O). Однако в меньшей мере, но так же четко эта законо-

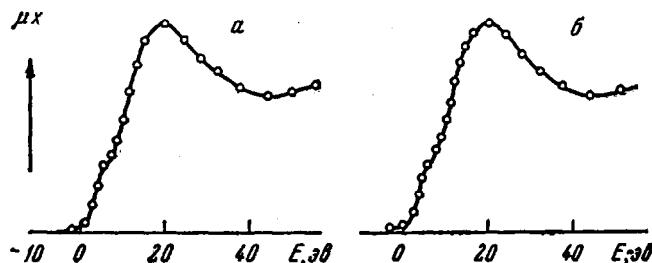


Рис. 5. Проверка аддитивности действия радикалов на структуру рентгеновских К-спектров поглощения меди в хелатных соединениях типа 2 (N, O) Cu.

Сплошные кривые — экспериментальные кривые, точки — теоретические аддитивные кривые: а — для случая $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = -\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$; б — для случая $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$.

мерность проявляется (рис. 4, б) и при замене обоих радикалов $R_1'' = R_2'' = \text{H}$ на $R_1'' = R_2'' = \text{CH}_3$ в молекулах типа (2).

В молекулах типа (1) удается заместить радикалы, непосредственно связанные с одним из атомов азота, входящим в состав хелатного узла.

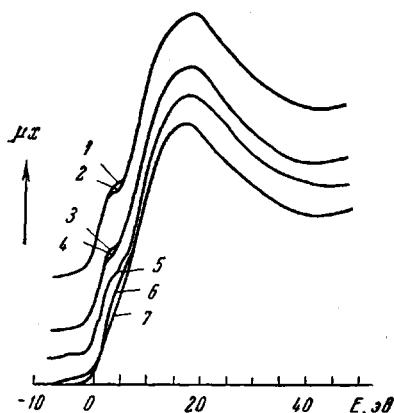


Рис. 6. Сопоставление тонкой структуры основного К-края поглощения меди в хелатных молекулах типа (1) с различными радикалами R_1' и R_2' :

1 — $R_1' = R_2' = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; 2 — $R_1' = R_2' = -\text{C}_6\text{H}_5$; 3 — $R_1' = \text{CH}_3$; $R_2' = -\text{C}_6\text{H}_5$;
4 — $R_1' = \text{CH}_3$; $R_2' = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; 5 — $R_1' = R_2' = \text{H}$; 6 — $R_1' = R_2' = \text{C}_6\text{H}_5$; 7 — $R_1' = R_2' = \text{CH}_3$.

дается дополнительный максимум поглощения, интенсивность которого закономерно связана с структурой радикалов. В р.с.п. меди, в хелатах, содержащих радикалы алифатического ряда, этот максимум оказывается практически подавленным, а главный максимум поглощения и весь спектр в целом испытывает небольшое длинноволновое смещение (~ 1 эв).

Любопытно, что структура р.с.п. меди в молекулах, в которых атомы азота связаны в хелатном узле не с радикалами двух рассматриваемых

При этом, как и следовало ожидать, наблюдаются более существенные (чем рассмотренные ранее) изменения в структуре р.с.п. металла в хелатах. Основные результаты наших опытов, усредненные по данным многих параллельных измерений, представлены на рис. 6—8. Как видно, введение в состав молекул ароматических или алифатических радикалов оказывает неодинаковое и в некотором смысле противоположное влияние на структуру р.с.п. центрального атома. Это означает, что сделанное нами ранее [1] наблюдение имеет более общее значение и относится к молекулам с различным строением хелатного узла. Структура хелатного узла оказывается лишь на масштабах эффекта, степени его зависимости от природы радикала и положении главного максимума поглощения. Наблюдающиеся изменения р.с.п. затрагивают (как и в других случаях) главным образом наиболее длинноволновую область спектра. В этой области, в молекулах, содержащих ароматические радикалы, наблюдаются дополнительный максимум поглощения, интенсивность которого закономерно связана с структурой радикалов. В р.с.п. меди, в хелатах, содержащих радикалы алифатического ряда, этот максимум оказывается практически подавленным, а главный максимум поглощения и весь спектр в целом испытывает небольшое длинноволновое смещение (~ 1 эв).

При этом, как и следовало ожидать, наблюдаются более существенные (чем рассмотренные ранее) изменения в структуре р.с.п. металла в хелатах.

типов, а с водородом, оказывается по своему виду вполне аналогичной той, которая характерна для молекул с ароматическими радикалами. Таким образом, наличие π -связей в системе само по себе не является, по-видимому, причиной, способной объяснить появление дополнительного длинноволнового максимума в крае поглощения меди в спектрах металла в хелатах, содержащих ароматические радикалы, и их отличие от соответствующих спектров меди в молекулах с радикалами алифатического ряда.

Складывается впечатление, что основную роль в рассматриваемых явлениях, тесно связанных с условиями передачи энергии к центральному

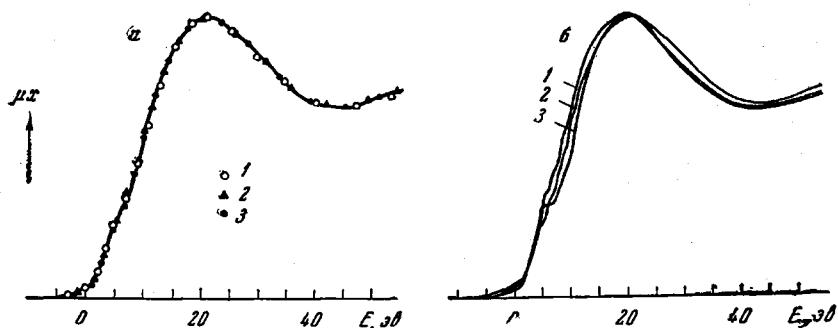
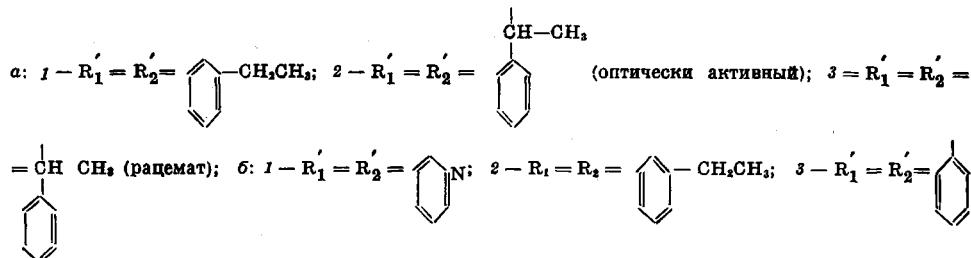


Рис. 7. Рентгеновские К-спектры поглощения меди в хелатных молекулах типа (1), отличающихся различным строением ароматического радикала R'_1 и R'_2 , порядком присоединения к молекуле ароматического и алифатического радикалов C_6H_5 и C_2H_5 и оптической активностью молекул.



атому и изменениями характера его взаимодействия с атомами ближайшего окружения, играют σ -связи электронов атома меди с атомами серы, кислородом и азотом, входящими в состав хелатного узла соединения.

Р.с.п. меди в молекулах с различными R' , относящимися к данному типу (алифатические или ароматические), качественно весьма похожи друг на друга. Как правило, они отличаются лишь интенсивностью аналогичных деталей тонкой структуры. Однако изменение степени подвижности электронов по системе сопряженных связей молекулы, вызванное введением в состав бензольного кольца ароматического радикала функциональных групп, отличающихся своей донорно-акцепторной способностью, может (рис. 7, б) оставлять почти неизменным вид спектра поглощения в длинноволновой области и затрагивать среднюю его часть и область, примыкающую к главному максимуму. В то же время изменение порядка присоединения к атому азота в молекуле хелата ароматического радикала и группы C_2H_5 , так же как и изменение оптической активности этой молекулы (вследствие различий стереоэффекта), не сказывается (рис. 7, а) на структуре рентгеновских К-спектров поглощения меди и ее валентном состоянии в соединении.

Исследование мономеров, в молекулах которых определенным образом изменяется характер взаимодействия центрального атома (металла) с атомами, образующими его ближайшее окружение (хелатный узел), благо-

даря введению в систему сопряженных связей молекулы различных радикалов непосредственно подводит нас к вопросу о возможности регистрации по р.с.п. того влияния, которое оказывает на валентное состояние

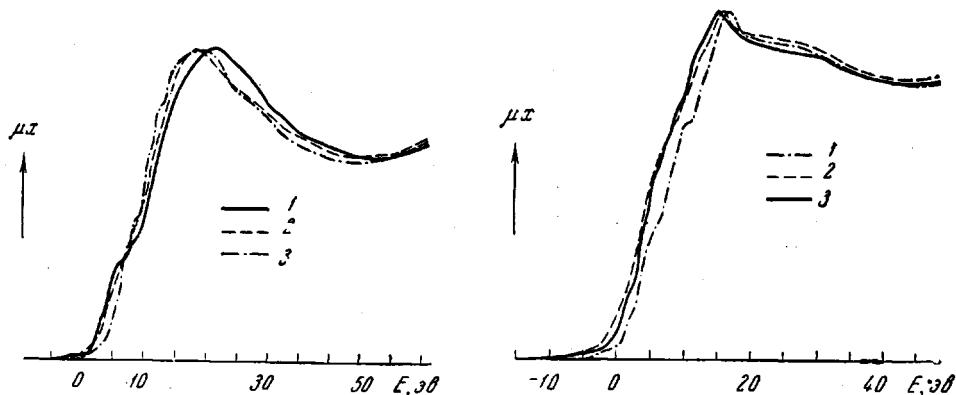


Рис. 8. Рентгеновские К-спектры поглощения меди в хелатных молекулах с замкнутыми атомами азота хелатного узла:

1 — исходная молекула с $R_1 = R_2 = H$, 2 — замыкание при помощи радикалов $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 3 — димеризация молекулы через атомы азота

Рис. 9. Сопоставление рентгеновских К-спектров поглощения меди в полимере и мономере с разветвленной структурой:

1 — мономер с молекулярным весом ~ 650 , 2 — мономер с разветвленной структурой, близкой по строению к структуре типа (1), 3 — полимер с молекулярным весом 3108

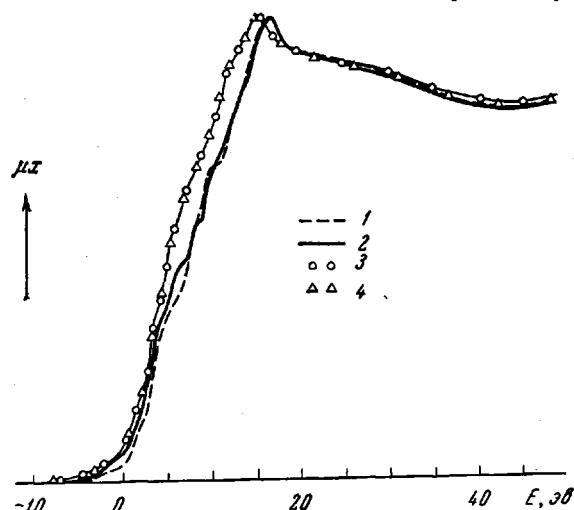


Рис. 10. Влияние степени полимеризации молекулы хелата типа 2 ($N, S\text{Cu}$) на тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения меди в соединении:

1 — мономер с молекулярным весом ~ 650 ; 2, 3, 4 — полимеры с молекулярными весами 1791, 2527, 3108, соответственно

металла процесс полимеризации. Нетрудно видеть (рис. 8, 9), что с точки зрения воздействия на структуру р.с.п. центрального атома металла процесс полимеризации оказывается вполне аналогичным процессу усложнения (разветвления) структуры мономера* за счет создания в ней дополнительных сопряженных связей. При этом, как и следовало ожидать, наибольшее влияние на структуру р.с.п. и энергетическое состояние атома металла в мономере оказывают первые этапы процесса полимеризации.

* В основе исследованных в работе полимеров лежит молекула (формула (1)) с $R_2'' = \text{C}_6\text{H}_5$. Однако в мономере с молекулярным весом ~ 650 (рис. 9, 10) $R_2'' = \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$.

После того, как молекулярный вес полимера достигает некоторой определенной величины, дальнейшая полимеризация уже не оказывает заметного влияния (рис. 10) на тонкую структуру спектра поглощения металла и его энергетическое состояние в молекуле.

Выводы

Проведено экспериментальное изучение тонкой структуры рентгеновских К-спектров поглощения меди в многочисленных хелатных соединениях типа $2(N, S)Cu$ и $2(N, O)Cu$, содержащих в своем составе радикалы различной химической природы. Показано влияние этих радикалов на энергетическое состояние центрального атома металла и характер его взаимодействия с атомами ближайшего окружения. Установлена аддитивность действия различных по природе радикалов. Рассмотрено влияние процесса полимеризации на состояние центрального атома металла в молекуле.

Институт катализа
Институт неорганической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Акопджанов, Э. Е. Вайнштейн, Н. П. Кейер, Л. М. Кефели, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 5, 16, 1964.
2. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родз, Высокомолек. соед., 4, 821, 1962.
3. И. Б. Берсукер, Ж. неорган. химии, 9, 36, 1964.
4. К. V. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 233, 1958.
5. P. J. McCarthy, R. J. Hovey, K. Ueno, A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5820, 1955.
6. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родз, А. В. Панова, Высокомолек. соед., 4, 566, 1962.
7. D. Hall, T. N. Waters, J. Chem. Soc., 1960, 2644; 1963, 5897.
8. E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, J. Phys. Chem., 63, 1908, 1959.
9. J. M. Stewart, E. C. Lingafelter, Acta Crystallogr., 12, 842, 1959.
10. A. H. Maki, B. B. McGarvey, J. Chem. Phys., 29, 31, 1958.
11. D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 149, 1961.
12. S. M. Crawford, Spectrochim. acta, 19, 255, 1963.
13. G. Basu, S. Basu, Z. Phys. Chem., 213, 158, 1960.
14. A. Chakravorty, Z. Phys. Chem., 221, 421, 1962.
15. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Н. С. Оболадзе, И. Г. Мочалина, Докл. АН СССР, 147, 1094, 1962.
16. А. П. Терентьев, В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Л. И. Баджадзе, Докл. АН СССР, 140, 1093, 1961.
17. Г. К. Боресков, Н. П. Кейер, Д. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Докл. АН СССР, 144, 1069, 1962.
18. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, В. В. Родз, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 2, 509, 1961.
19. Н. П. Кейер, Г. К. Боресков, Л. Ф. Рубцова, Е. Г. Рухадзе, Кинетика и катализ, 3, 680, 1962.

X-RAY ABSORPTION SPECTRA OF COPPER IN SOME CHELATES (INTRACOMPLEX) MOLECULES AND POLYMERS

E. E. Vainshtein, R. G. Akopdzhanyan, L. M. Kefeli, N. P. Keier

Summary

An experimental study of the fine structure of the K X-ray absorption spectra of copper has been made for numerous chelate compounds of the type $2/N, S/Cu$ and $2/N, O/Cu$ containing various radicals. It has been shown that the radicals affect the energy state of the metal atom and the character of its interaction with the neighboring atoms. The action of the different radicals has been found to be of an additive nature. The effect of polymerization on the state of the central atom has been investigated.