

В.Ф. Шульгин, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин

## ИССЛЕДОВАНИЕ СЛАБЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ (II) МЕТОДОМ ЭПР

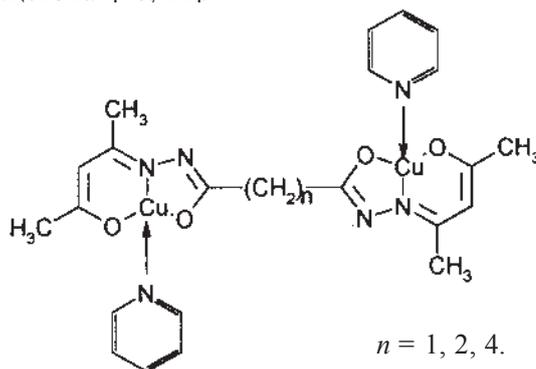
Обобщены результаты исследования методом ЭПР обменных взаимодействий между катионами меди (II), координационные полиэдры которых соединены цепочкой  $\sigma$ -связей полиметиленового мостика. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является регистрация в изотропных спектрах ЭПР жидких растворов сверхтонкой структуры из семи линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Одним из интересных объектов исследования в современной координационной химии являются биядерные комплексы парамагнитных ионов. Обычно в соединениях данного типа катионы металла связаны одноатомными мостиками или мостиковыми группами небольшого размера, такими, как карбоксилат-анионы. Классическим примером так называемого обменного димера являются аддукты ацетата меди (II), имеющие геометрию "китайского фонарика" [1]. В спектрах ЭПР димеров данного типа на сигналах запрещенных переходов иногда наблюдается сверхтонкая структура (СТС) от двух эквивалентных ядер меди, оба природного изотопа которой имеют ядерный спин  $3/2$  [1, 2].

Сигнал из семи линий СТС наблюдается также в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов меди (I)—меди (II), содержащих ковалентную связь металл—металл [3]. В этом случае неспаренный электрон делокализован между двумя ядрами меди и реализуется так называемый "прямой" обмен за счет перекрывания "магнитных орбиталей". В димерах, содержащих мостики между парамагнитными центрами, происходит косвенный обмен за счет вовлечения во взаимодействие орбиталей мостиковых лигандов. Данный вид обмена чувствителен к углам между взаимодействующими орбиталями, а также к расстоянию между парамагнитными ионами [4]. Обычно обменные взаимодействия наблюдаются между катионами, расположенными на расстоянии порядка  $3 \text{ \AA}$ , хотя в литературе описаны координационные соединения, для которых магнетохимические исследования кристаллических образцов показывают проявление слабых обменных взаимодействий на расстоянии до  $10 \text{ \AA}$  [5—9].

Спектры ЭПР димеров обычно исследуют в кристаллических образцах. Дело в том, что при переходе в раствор димерные комплексы раз-

рушаются или дают регистрируемые сигналы в спектре ЭПР только при очень низких температурах, при которых жидкие растворы переходят в изотропные стекла [2]. Одними из первых спектры ЭПР в растворах димерных комплексов меди (II) при комнатной температуре наблюдали Г.М. Ларин с сотрудниками, которые зарегистрировали СТС от двух ядер меди при изучении спектров ЭПР мономерных биядерных комплексов с ацилдигидразами ацетилацетона [10, 11].

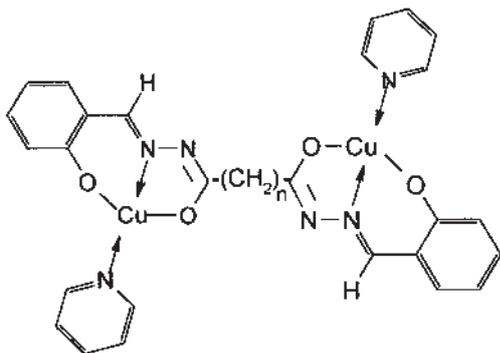


Позже было показано, что обменные взаимодействия наблюдаются при полиметиленовом мостике, содержащем от 1 до 4 звеньев, и практически полностью подавляются при увеличении  $n$  до 5—8 [12, 13]. Хотя некоторые остаточные явления, возможно, связанные с очень слабыми взаимодействиями, наблюдаются в спектрах ЭПР вплоть до  $n=8$  [1, 10, 11].

Интересно, что замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифторацетилацетона при  $n=1-4$  наблюдаются семь линий сверхтонкой структуры. Введение еще одной трифторметильной группы при переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов гексафторацетилацетона подавляет обменные вза-

имодействия, и в спектрах ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из четырех линий СТС [14].

С целью расширения круга объектов, для которых можно было ожидать проявление обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку, нами были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида.



Исследована серия, начиная с производных малоновой кислоты ( $n=1$ ) и заканчивая производными себациновой кислоты ( $n=8$ ). Состав и строение комплексов установлены на основании данных элементного и термического анализа, а также инфракрасной спектроскопии [15]. Для объективного подтверждения строения соединений, структура комплекса на основе салицилиденгидразона глутаровой кислоты расшифрована по данным рентгеноструктурного эксперимента [16, 17].

Было установлено, что исследуемый комплекс имеет биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком. При этом расстояние медь—медь составляет  $9.182 \text{ \AA}$  (рис. 1).

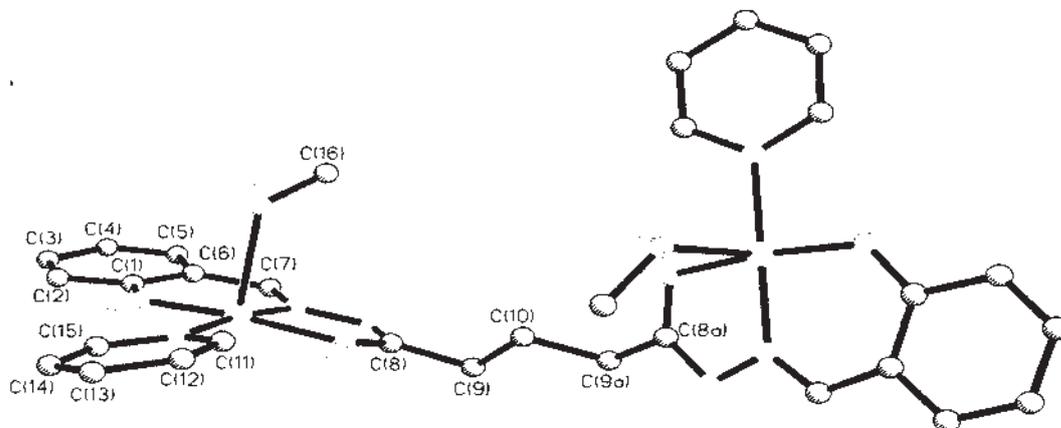


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса меди с салицилиденгидразоном глутаровой кислоты ( $H_4L$ ) состава  $[Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2CH_3OH]$ .

Казалось бы, что при столь большом расстоянии парамагнитные центры должны вести себя независимо друг от друга, тем более что координационные полиэдры соединены полиметиленовой цепочкой,  $\sigma$ -связи которой не способны к сопряжению. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов комплексов на основе салицилиденгидразонов с  $n=1-4$  наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Э, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Как видно из рис. 2, спектры для комплексов с  $n=1, 2$  и  $n=3, 4$  имеют близкие значения  $g$ -фактора и константы СТС, но несколько отличаются параметрами ширины линий.

Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения. В данном случае в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из 4 линий СТС с константой  $a_{Cu} = 72-83 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $g=2.10-2.11$ ), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [18].

Для адекватной интерпретации спектров и точного определения параметров спинового гамильтониана было выполнено теоретическое моделирование с использованием комплекса программ, описанного в монографии [1]. На рисунках представлены как экспериментальные, так и теоретические спектры, рассчитанные с использованием эффективного спинового гамильтониана следующего вида:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2).$$

Ранее [2] было показано, что решение дан-

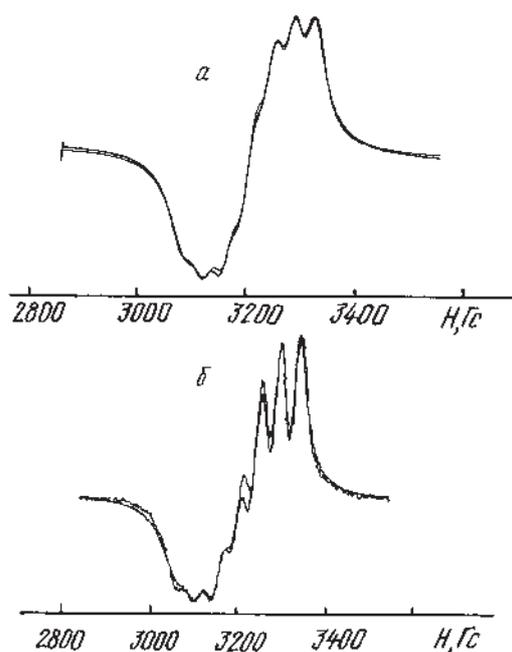


Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с салицилиденгидразами дикарбоновых кислот:  $n=1$  или  $2$ ,  $g=2.11$ ;  $a_{Cu}=33-36 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (а);  $n=3$  или  $4$ ,  $g=2.106$ ,  $a_{Cu}=35-40 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (б).

ного спинового гамильтониана приводит к "половинным" (по отношению к мономерным комплексам) значениями константы СТС [2]. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением:

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_1 + \gamma m_1^2,$$

где  $m_1$  — проекция ядерного спина;  $\alpha, \beta, \gamma$  — параметры ширины линии. Поскольку комплексы с полиметиленовыми мостиками могут проявлять стереохимическую нежесткость, учитывался также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика:

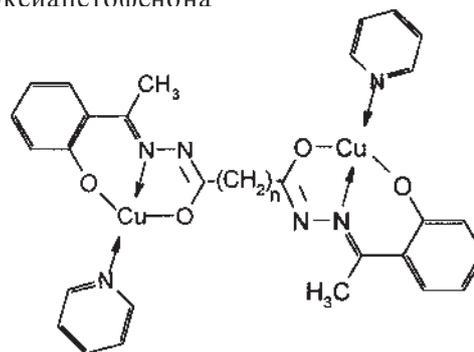
$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_1 - m_2)^2.$$

Учитывая необычность наблюдаемого явления, представлялось интересным проследить влияние модификации структуры бинуклеирующего лиганда и хелатного узла на возможность реализации обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Так, с целью изучения влияния природы заместителей в ароматическом ядре ацилдигидраза на характер исследуемого обменного взаимодействия нами были изучены мономерные биядерные комплек-

сы меди (II) с ацилдигидами 5-бром- и 2,4-дигидроксибензальдегида, а также 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида.

Было установлено, что изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов арилзамещенных гидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислоты ( $n=1-3$ ) содержат сигнал, состоящий из семи линий СТС. При увеличении числа  $\sigma$ -связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метильной группы, происходит изменение характера поглощения, и в спектрах растворов комплексов гидразонов адипиновой кислоты наблюдается сигнал из четырех линий СТС, что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [18, 19].

Таким образом, введение в бензольное кольцо ацилдигидраза заместителей разной природы снижает проводимость спиновой плотности через полиметиленовый мостик. В то же время, замена атома водорода на метильную группу при переходе от ацилдигидраза салицилового альдегида к ацилдигидам 2-гидроксиацетофенона



не сопровождается заметными изменениями в характере исследуемых спин-спиновых взаимодействий.

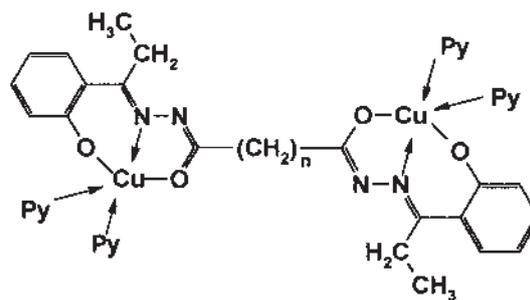
В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидраза 2-гидроксиацетофенона с  $n=1-4$  наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с константой порядка 40 Гс. Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до 5 звеньев приводит к подавлению обмена, и в спектре ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра с нормальным значением константы [20].

Интересно, что введение в бензольное кольцо ацилдигидраза 2-гидроксиацетофенона за-

местителей различной природы не позволяет снизить границу распространения слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. СТС из семи линий разрешается при длине полиметиленового мостика от 1 до 4 метиленовых звеньев, как для 5-метил-, так и для 5-хлорпроизводного. При увеличении длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев в спектре ЭПР соответствующих комплексов наблюдается СТС из четырех линий [21].

Нечувствительность обменных взаимодействий к природе заместителей в бензольном кольце для комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона можно объяснить сильным положительным индуктивным эффектом метильной группы, связанной с углеродом азометинового фрагмента. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения границы проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик за счет дальнейшего увеличения положительного индукционного эффекта алифатической части кетона. С этой целью нами были синтезированы и изучены координационные соединения на основе ацилдигидразонов 2-гидроксипропиофенона.

При этом строение комплекса на основе ацилдигидразона адипиновой кислоты было



подтверждено прямым рентгеноструктурным анализом [22]. Установлено, что координационная сфера атома меди имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию с молекулой пиридина в аксиальном положении. Экваториальная плоскость образована двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированной хелатоформной группы салицилиденгидразона, а также атомом азота второй молекулы пиридина. Атомы меди разделены цепочкой из 9  $\sigma$ -связей и расположены на расстоянии 8.212 Å друг от друга (рис. 3).

В спектрах ЭПР растворов комплексов с  $n=2-4$  наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из

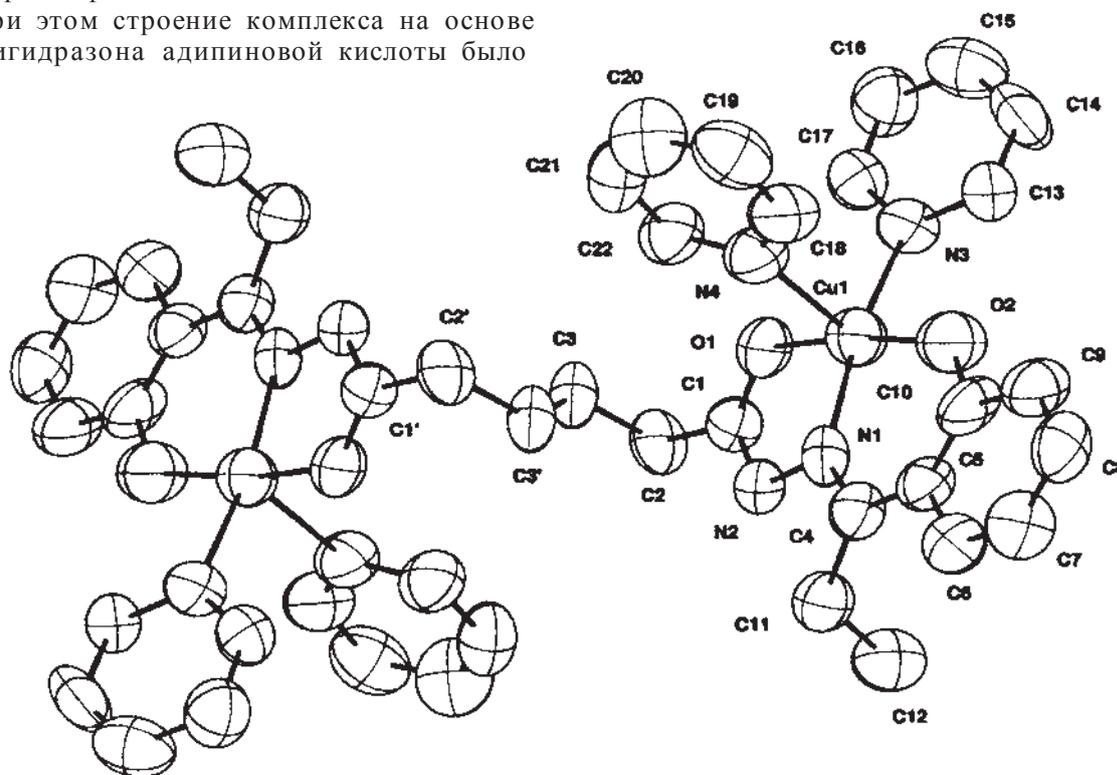


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса меди (II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона ( $H_4L$ ) состава  $[Cu_2L \cdot 4Py]$ .

семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой порядка 40 Э. В то же время, в спектре ЭПР комплекса с  $n=5$  регистрируется обычный для мономерных комплексов изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра меди с нормальным значением константы (рис. 4). Это свидетельствует о том, что увеличение электронодонорной способности алифатического радикала при переходе от ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона к ацилдигидразонам 2-гидроксипропиофенона не позволяет увеличить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Можно предположить,

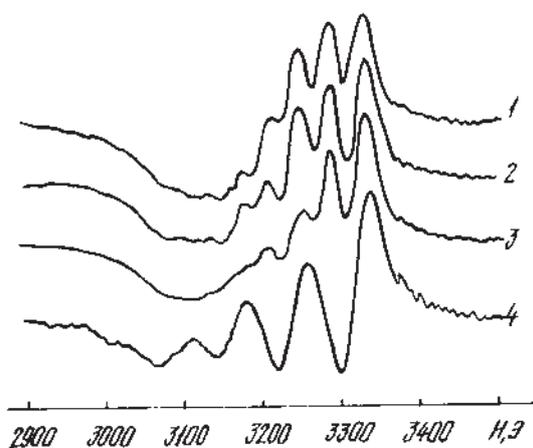


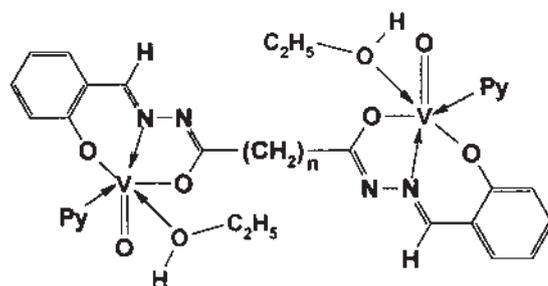
Рис. 4. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов меди (II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона: 1 —  $n=2$ ; 2 —  $n=3$ ; 3 —  $n=4$ ; 4 —  $n=5$ .

что пентаметиленовая цепочка имеет критическую длину, препятствующую реализации слабых обменных взаимодействий между катионами меди (II).

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов, замороженных при 77 К (рис. 5). Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, но характер сверхтонкого взаимодействия, которое проявляется в параллельной ориентации, меняется при увеличении длины полиметиленовой цепочки. Так, в спектрах соединений, полученных на основе малоновой и янтарной кислоты, в параллельной ориентации видна сверхтонкая структура из семи линий с половинной константой. При увеличении до  $n=3$  и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных

комплексов значением константы. Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в перпендикулярной ориентации проявляется более четко. Это указывает на то, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди через полиметиленовую цепочку наблюдаются и в замороженных растворах, но расстояние, на которое они распространяются, значительно меньше.

Представлялось интересным проследить влияние электронной структуры центрального атома на интенсивность слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку.



С этой целью нами были синтезированы и изучены комплексы ванадила с салицилиденгидразонами алифатических дикарбоновых кислот.

Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов регистрируется хорошо разрешенный изотропный сигнал из восьми линий сверхтонкой структуры от одного ядра ванадия ( $I=7/2$ ) с типичными для мономерных комплексов катиона оксованадия (IV) параметрами спинового гамильтониана ( $g=1.972$ ,  $\alpha_V=93 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) и соотношением параметров ширины линий ( $\alpha > \gamma > \beta$ ) [23]. Это свидетельствует о том, что в мономерных биядерных комплексах ванадила с ацилдигидразонами салицилового альдегида, в отличие от аналогичных комплексов меди (II), отсутствуют спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами через полиметиленовую цепочку. Данный результат можно объяснить в рамках концепции ориентации "магнитных" орбиталей, то есть орбиталей, содержащих незаполненный электрон.

В комплексах меди (II) магнитная орбиталь или гибридные орбитали, образованные с ее участием, ориентированы по линии связей металла с донорными атомами лиганда, что способствует реализации непрямого (косвенного) обмена между парамагнитными центрами в биядерных комплексах.

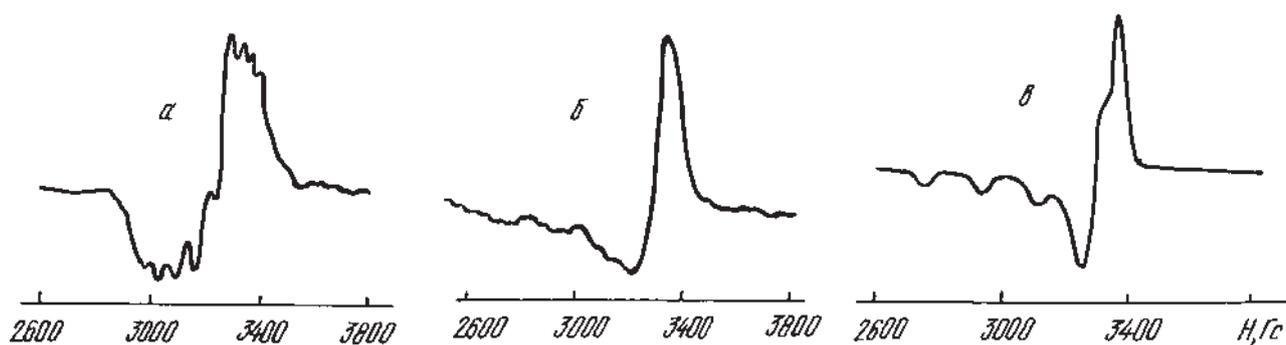
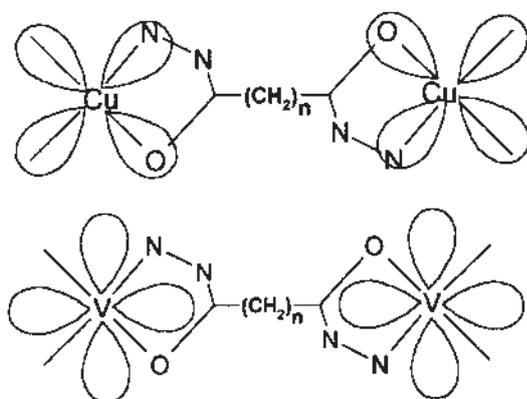


Рис. 5. Спектры ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона, замороженных при 77 К:  $n=1$  (а), 3 (б) и 5 (в).

В комплексах катиона оксованадия (IV) магнитными являются орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , ориентированные между линиями связей металл—лиганд, что препятствует косвенному обмену, однако при небольших расстояниях способствует перекрыванию орбиталей и реализации прямого обмена. Поэтому в спектрах ЭПР некоторых димерных комплексов ванадия (IV) с коротким расстоянием металл—металл удастся зарегистрировать СТС от двух эквивалентных ядер ванадия в виде 15 линий [24].



Таким образом, в результате проведенных исследований удалось расширить круг объектов, для которых наблюдается обменное взаимодействие между катионами меди через цепочку  $\sigma$ -связей алифатического мостика, на расстояние до 10 Å и изучить факторы, обуславливающие возможность реализации взаимодействия данного вида. Очевидно, что в настоящее время представленное направление исследований имеет чисто теоретический интерес. Однако уже сейчас можно наметить пути возможного применения его результатов.

Во-первых, выявление механизма слабых обменных взаимодействий через полиметилено-

вую цепочку может содействовать созданию теории ВТСП медьсодержащих керамик. Следует отметить, что делокализацию неспаренного электрона меди (II) на большие расстояния наблюдали при исследовании монокристаллов  $\text{LaSrGa}_{0.995}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_4$  [25].

Во-вторых, полученные данные могут способствовать объяснению механизма переноса электрона на большие расстояния (до 10 Å) в некоторых биохимических процессах [5].

В качестве возможного направления использования результатов исследования комплексов, содержащих спейсерированные катионы меди (и других металлов), можно отметить разработку новых каталитических систем, в том числе моделирующих работу природных ферментов. Интересно, что спектры ЭПР, содержащие СТС от двух эквивалентных ядер меди, дают некоторые медьсодержащие ферменты, например, нитроксидредуктаза [26].

**РЕЗЮМЕ.** Узагальнено результати дослідження методом ЕПР обмінних взаємодій між катіонами міді (II), координаційні поліедри яких з'єднані ланцюжком  $\sigma$ -зв'язків поліметиленового містка. Найбільш яскравим проявом даної взаємодії є реєстрація в ізотропних спектрах ЕПР рідких розчинів надтонкої структури з семи ліній за рахунок взаємодії неспарених електронів з двома еквівалентними ядрами міді.

**SUMMARY.** The results of the investigation by EPR technique interchange interactions between the copper (II) ions, that coordination polyhedrons are connected via  $\sigma$ -bonds linkage, are discussed. The six lines hyperfine structure registration in the isotropic EPR spectra of liquid solution owing to single electrons interaction with two equivalence copper nucleus are a more significant shown of this phenomena.

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпре-

- тация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
2. *Smith T.D., Pilbrow Y.R.* // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -**13**. -С. 173—278.
  3. *Barr M.E., Smith P.H., Antholine W.E., Spencer B.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -Р. 1649—1652.
  4. *Ракитин Ю.В., Калинин В.Т.* Современная магнетохимия. С.-Пб.: Наука, 1994.
  5. *Kahn O.* // *Angew. Chem.* -1985. -**97**. -S. 837—853.
  6. *Chaudhuri P., Oder K., Wieghardt K. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* -1988. -**110**, № 11. -Р. 3657, 3658.
  7. *Brudenell S.J., Spiccia L., Tiekink R.T.* // *Inorg. Chem.* -1996. -**35**, № 7. -Р. 1974—1979.
  8. *Colin J.C., Mallah T., Journaux Y. et al.* // *Ibid.* -1996. -**35**, № 14. -Р. 4170—4176.
  9. *Heinze K., Huttner G., Schober P.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* -1998. -Р. 183—189.
  10. *Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др.* // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
  11. *Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В.* // Неорганические материалы. -1994. -**30**, № 11. -С. 1424—1428.
  12. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Координационная химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.
  13. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -№ 7(46). -С. 190—195.
  14. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
  15. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М.* // Координационная химия. -1998. -**24**, № 3. -С. 222—227.
  16. *Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A.* // *Mendeleev Commun.* -1999. -№ 4. -Р. 129, 130.
  17. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А.* // Журн. неорганической химии. -2000. -**45**, № 6. -С. 1010—1015.
  18. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2001. -№ 5. -С. 777—783.
  19. *Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я.* // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 11. -С. 10—13.
  20. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2107—2111.
  21. *Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Там же. -2003. -№ 6. -С. 1230—1233.
  22. *Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н.* // Докл. РАН. -2003. -**390**, № 5. -С. 1—4.
  23. *Шульгин В.Ф., Златогорский С.М., Зуб В.Я., Ларин Г.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 12. -С. 2112—2114.
  24. *Amers S.A., Gaber M., Issa R.M.* // *Polyhedron.* -1988. -**7**, № 24. -Р. 2635—2640.
  25. *Яблоков Ю.В., Иванова Т.А.* // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. -Киев, 2003. -С. 158.
  26. *Neese F.* Diss. ... Doctor of Natural Science. -Konstanz, 1996.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,  
Симферополь  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
РАН, Москва

Поступила 09.10.2003

УДК 547.294 + 546.65

**В.Ю. Бузько, М.М. Арутюнян, И.В. Сухно, В.Т. Панюшкин**

### **ВЛИЯНИЕ ИОНА $Mg^{2+}$ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БУТИРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ РЗЭ \***

Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов ( $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) и иона  $Mg^{2+}$  с *n*-масляной кислотой при их совместном и раздельном присутствии в водных растворах при 298 К, рН 5.0 и ионной силе 1.0 моль/л КСl. Зафиксировано влияние ионов  $Mg^{2+}$  на термодинамические характеристики комплексообразования ионов редкоземельных элементов с *n*-масляной кислотой.

Углубление знаний о процессах в многокомпонентных растворах служит основным источником развития гео- и биохимии. Интерес к си-

стемам с совместным присутствием ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и ионов магния в растворах вызван как использованием ионов

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32296).

© В.Ю. Бузько, М.М. Арутюнян, И.В. Сухно, В.Т. Панюшкин, 2005