

лее короткой цепи $-(CH_2)_2-$ в Ia производит существенный стерический эффект, что ведет к заметным искажениям в координационной сфере. Величины эффективных магнитных моментов комплексов Ia и Ib (1.83 и 1.86 М.Б. соответственно) близки к чисто спиновому значению для иона меди (II) и не изменяются в температурном интервале 78—300 К. Это свидетельствует об отсутствии заметных обменных взаимодействий в комплексах и хорошо согласуется с предложенной структурой, не предполагающей наличия мостиковых групп для реализации сверхобмена между парамагнитными центрами, которые оказываются пространственно отдаленными друг от друга.

Таким образом, исследуемые тетраденатные лиганды в составе комплексных соединений никеля (II) и меди (II) могут проявлять три различные способа координации. В слабых кислотах (рН 3—4) с ионами меди образуются биядерные комплексы состава $[Cu(H_2L)(An) \cdot nH_2O]_2$ ($An = NO_3^-, ClO_4^-$), в которых лиганд координирован бис(биденатно) через атомы кислорода амидной и азота оксимной групп. В щелочных водных и спиртовых растворах образуются плоскоквадратные анионные комплексы $Cat[M(HL)] \cdot nH_2O$ (Cat — катион щелочного металла, $M = Ni^{2+}, Cu^{2+}$), в которых тетраденатно координированный лиганд приобретает псевдомакроциклическую конформацию за счет образования короткой внутримолекулярной водородной связи между оксимными атомами кислорода. Наконец, из водных растворов с рН, близким к нейтральному, выделяются нерастворимые координационные полимеры состава $M(H_2L) \cdot nH_2O$, в которых лиганды координированы

бис(биденатно) через атомы азота оксимных и депротонированных амидных групп, связывая при этом ионы металлов в полимерные цепи.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано та досліджено методами ІЧ-, ЕПР-, електронної спектроскопії та магнетохімії комплекси нікелю (II) та міді (II) з тетраденатними оксимвмісними лігандами — похідними аліфатичних діамінів і 2-оксिमінопропіонової кислоти (H₄L) складу $M(H_2L) \cdot nH_2O$. Встановлено, що ліганди координовані бис(биденатно) через атоми азоту оксимних та депротонованих амідних груп, зв'язуючи при цьому іони металів у полімерні ланцюги.

SUMMARY. Neutral complexes of nickel (II) and copper (II) with tetradentate oxime-containing ligands — derivatives of aliphatic diamines and 2-hydroxyiminopropanoic acid (H₄L) of composition $M(H_2L) \cdot nH_2O$ have been synthesised and investigated by means of IR, EPR, electronic spectroscopy and magnetochemistry. It was established that the ligands are coordinated in a bis(bidentate) mode via the nitrogen atoms of the oxime and deprotonated groups thus linking the metal ions into polymeric chains.

1. Duda A. M., Karaczyn A., Kozłowski H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1997. -P. 3853—3859.
2. Fritsky I. O., Kozłowski H., Prisyazhnaya E. V. et al. // Ibid. -1998. -P. 1535—1536.
3. Fritsky I. O., Kozłowski H., Prisyazhnaya E. V. et al. // Ibid. -1998. -P. 3629—3633.
4. Earnshaw A. Introduction to Magnetochemistry. -London; New York: Academ. Press, 1968.
5. Lau H.-P., Gutsche C. D. // J. Amer. Chem. Soc. -1978. -100. -P. 1857—1864.
6. Keeney M. E., Osseo-Asare K., Wood K. A. // Coord. Chem. Rev. -1984. -59. -P. 141—175.
7. Скопенко В. В., Лампека Р. Д., Фрицкый И. О. // Докл. АН СССР. -1990. -312, № 1. -С. 123—128.
8. Fritsky I. O., Lampeka R. D., Skopenko V. V. et al. // Z. Naturforsch. -1993. -48b. -P. 270—276.
9. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy (second edition). -Elsevier Sci. Publ. B. V. -1984. -Chap. 6.

Киевский университет им. Тараса Шевченко
Государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев
Национальный медицинский университет им. А. А. Богомольца, Киев

Поступила 11.11.98

УДК 535.372:541.49:546.66

С. Б. Мешкова

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ЛИГАНДА И РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ИТТЕРБИЯ (III)

Исследовано влияние высокочастотных колебаний β -дикетона (L) и растворителя на дезактивацию возбужденного состояния иона Yb в двойном и разнолигандном, включающем также 1,10-фенантролин (Фен), комплексах его с теноилтрифторацетоном. Показано, что к уменьшению квантового выхода люминесценции иона Yb в двойном комплексе (YbL₂) могут приводить потери энергии как в лиганде, так и в ионе Yb, которые определяются высокочастотными колебаниями центральной C—N группы β -дикетона. Введение в молекулу β -дикетоната Yb нейтрального лиганда — органического основания (Фен) — улучшает экранирование центрального иона и обеспечивает практически полный перенос поглощенной лигандом энергии к иону иттербия.

© С. Б. Мешкова, 2000

β -Дикетонаты трехвалентных ионов лантанидов (Ln) представляют собой достаточно прочные хелатные соединения — $\lg \beta_3 = 11-18$ [1, 2]. Они привлекают внимание исследователей ввиду возможного их использования в качестве преобразователей световой энергии, шифт-реагентов в ЯМР-спектроскопии, люминесцентной метки в иммунофлуоресцентном анализе, наконец, для высокочувствительного люминесцентного определения Sm и Eu, а в последние годы также Nb и Yb [3—5]. Наиболее широко исследованы люминесцентные свойства хелатов Eu [6], однако даже для этих соединений остаются невыясненными ряд вопросов, относящихся к процессам дезактивации энергии электронного возбуждения, в частности влияния на них β -дикетона и второго лиганда (органического основания), а также окружающей среды и ее агрегатного состояния.

Комплексные соединения Yb являются хорошей модельной системой для изучения процессов внутри- и межмолекулярной дезактивации энергии, поскольку, в отличие от других ионов Ln, ион Yb характеризуется наличием лишь одного возбужденного уровня ($^2F_{5/2}$), энергия которого ($10200-10300 \text{ см}^{-1}$) значительно меньше энергии триплетного (T_1) уровня любого из используемых β -дикетонов. Кроме того, ион Yb характеризуется также высокой вероятностью излучательного перехода, значительно большей, чем у хорошо люминесцирующего в β -дикетонатах иона Eu [4, 5]. Спектроскопические особенности β -дикетонатов Yb позволяют рассчитывать на возможность использования их в качестве преобразователей УФ-излучения в излучение ближней ИК-области спектра. Такие преобразователи могут найти применение для увеличения чувствительности в УФ-области спектра кремниевых приемников, имеющих максимум спектральной чувствительности в ближнем ИК-диапазоне, а также в качестве люминесцентных меток, отличающихся чрезвычайно большим спектральным интервалом между поглощением и излучением.

Получению и изучению спектроскопических свойств β -дикетонатов Yb посвящены работы [7, 8], однако в литературе отсутствуют количественные данные о потерях энергии, снижающих квантовый выход и время жизни люминесценции этих соединений.

Цель данной работы — исследование процессов дезактивации возбужденных состояний иона Yb высокочастотными колебаниями лиганда и растворителя, а также выяснение роли агрегатного состояния окружения.

Для исследования использованы двойной и разнолигандный, включающий также 1,10-фенатролин, комплексы иона Yb с теноилтрифторацетоном (ТТА) — лигандами, наиболее широко используе-

мыми для наблюдения интенсивной люминесценции ионов Ln.

Комплексы Yb в твердом виде готовили по методике, приведенной в [3, с. 22]. Дейтерирование ТТА по центральной С—Н группе проводили замещением, выдерживая в растворе дейтерированного этанола (C_2D_5OD) в течение 48 ч. Контроль полноты дейтерирования осуществляли по ^{13}C -спектрам ЯМР ("Bruker-250") Исследовали растворы комплексов в неполярных растворителях (толуоле, CCl_4) и в полимере — полиметилметакрилате (ПММА). Полимерные образцы готовили в виде пленок толщиной 10 мкм, нанесенных методом центрифугирования на плоскопараллельные кварцевые пластинки.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord M-40", спектры люминесценции — на спектрометре "СДЛ-2" с последующей их корректировкой на неравномерность спектральной чувствительности системы регистрации. Время жизни люминесценции измеряли при возбуждении третьей гармоникой импульсного лазера на иттрий-алюминиевом гранате ($\lambda = 355 \text{ нм}$, $t_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$). Люминесценцию регистрировали через дифракционный монохроматор "МРД-3" в максимуме основной полосы (975 нм). Использовали термоэлектрически охлаждаемый до $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ фотоумножитель с S-1 фотокаатодом ("ФЭУ-83") и цифровой осциллограф "С8-9", информация с которого поступала в ЭВМ для последующей обработки. Временное разрешение системы регистрации — 100 нс. В связи с отсутствием эталона, поглощающего в области 340 нм (область максимального поглощения хелатов Yb) и излучающего в области 975 нм (область люминесценции иона Yb), квантовый выход измеряли абсолютным методом на собранной установке [9]. Сравнение соотношений величин квантового выхода люминесценции разных образцов, измеренных абсолютным методом и путем интегрирования скорректированных спектров люминесценции, показало близкие их значения.

Найденные значения квантового выхода, времени жизни люминесценции и молярных коэффициентов поглощения двойного и разнолигандного комплексов Yb с теноилтрифторацетоном приведены в табл. 1.

Анализ полученных данных позволяет оценить роль β -дикетона и второго лиганда (Фен) в процессах дезактивации энергии электронного возбуждения иона Yb, роль среды и влияние ее жесткости.

Переход от раствора комплекса в органическом растворителе к полимерной матрице (ПММА) слабо влияет как на вид спектра, так и на величину молярных коэффициентов поглощения, приводя лишь к небольшому сдвигу максимума полосы. При присоединении к теноилтрифторацетонату Yb вто-

Таблица 1

Люминесцентные характеристики комплексов иттербия с теноилтрифторацетоном в органических растворителях и полимерной матрице — полиметилметакрилате

Комплекс	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$			$\varphi \cdot 10^3$		τ , мкс			$\varphi/\tau \cdot 10^{-3}$, с $^{-1}$	
	Толуол	ПММА	CCl ₄	Толуол	ПММА	Толуол	ПММА	CCl ₄	Толуол	ПММА
YbTTA ₃	4.2	4.3	3.8	3.5	5.5	5.7	9.7	4.3	0.61	0.57
YbTTA ₃ Фен	4.8	4.3	4.1	11.0	11.2	10.4	10.7	11.9	1.06	1.03

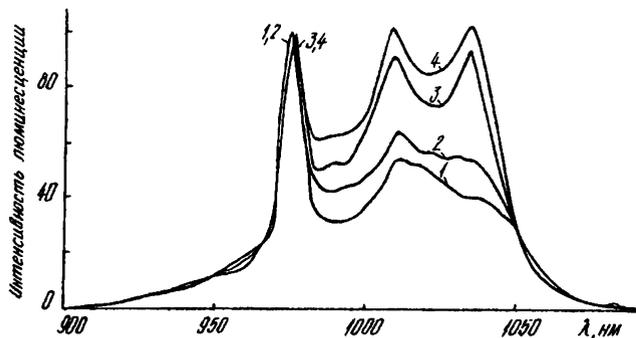
рого лиганда (Фен) в спектре поглощения появляется полоса, соответствующая поглощению 1,10-фенантролина ($\lambda_{\text{макс}} = 340$ нм).

Как и в случае спектров поглощения, изменение жесткости окружения — переход от растворителя к полимерной матрице — практически не влияет на спектр люминесценции теноилтрифторацетоната иттербия (небольшое снижение интенсивности длинноволнового крыла). Значительно большее влияние оказывает присоединение второго лиганда (Фен), приводящее к заметному увеличению интенсивности длинноволнового крыла и появлению в нем двух четко выраженных максимумов при 1008 и 1033 нм. Кроме того, наблюдается длинноволновое смещение основного максимума люминесценции (рисунок). Это свидетельствует о том,

этом, что величина квантового выхода люминесценции разнолигандного комплекса YbTTA₃Фен практически не зависит от агрегатного состояния среды. Так же изменяется и время жизни люминесценции комплексов Yb с той лишь разницей, что в случае двойного комплекса (YbTTA₃) изменение агрегатного состояния среды приводит практически к такому же увеличению τ , как присоединение второго лиганда (Фен). Независимость от агрегатного состояния среды времени жизни разнолигандного комплекса (YbTTA₃Фен) может свидетельствовать об отсутствии процессов дезактивации возбужденных состояний иона Yb.

Уменьшение отношения квантового выхода ко времени жизни люминесценции (φ/τ) в двойном комплексе по сравнению с разнолигандным свидетельствует о потерях энергии электронного возбуждения в лиганде, в результате чего она не доходит до иона Yb. Такой вывод может быть сделан из сопоставления значений соотношения φ/τ с вероятностью соответствующего излучательного перехода иона Yb, которая, согласно [10], составляет 1500 с $^{-1}$. Если считать, что вероятность излучательного перехода для иона Yb, как и для других ионов Ln, незаполненная 4f-оболочка которых экранирована внешними 5d-электронами, не очень сильно зависит от того, в состав какого соединения входит ион Yb, то можно ожидать, что и в β -дикетонатах вероятность излучательного перехода его будет составлять около 10³ с $^{-1}$.

Как видно из табл. 1, значения φ/τ для разнолигандного комплекса (YbTTA₃Фен) близки между собой и составляют около 10³ с $^{-1}$, т. е. практически вся энергия, поглощенная β -дикетоном, передается центральному иону. В то же время для двойного комплекса (YbTTA₃) отношение φ/τ в 2—3 раза меньше, чем для разнолигандного, что может быть связано также с уменьшением вероятности излучательного ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ перехода иона Yb. Поскольку значения τ для двойного и разнолигандного комплекса в ПММА практически одинаковы, более низкие величины φ/τ , по-видимому, связаны с увеличением вероятности безызлучательной дезактивации энергии в лиганде и ее конкуренцией с

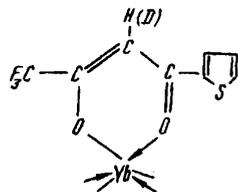


Спектры люминесценции двойных (1, 2) и разнолигандных (3, 4), включающих также 1,10-фенантролин, комплексов иттербия с теноилтрифторацетоном, не дейтерированным (1, 3) и дейтерированным (2, 4) по центральной С—Н группе. Спектры нормированы к 100 при $\lambda = 975$ нм; растворы комплексов в толуоле.

что присоединение второго лиганда не только экранирует ион Ln от влияния внешней среды, но и может трансформировать его электронную структуру в большей степени, чем изменение окружающей среды и ее агрегатного состояния. Подтверждением тому являются данные о квантовом выходе люминесценции — увеличение φ в 1.6 раза для YbTTA₃ при переходе от раствора в толуоле к полимерной матрице и в 2—3 раза увеличение φ при присоединении Фен. Следует отметить при

внутримолекулярным переносом энергии от лиганда к иону Yb. Как известно [10], тушение возбужденных состояний ионов Ln происходит в основном вследствие переноса энергии на соответствующие обертоны высокочастотных колебаний ближайшего окружения. При этом в дезактивации возбужденных состояний иона Ln могут принимать участие высокочастотные колебания как лиганда, так и растворителя. Из данных табл. 1 видно, что переход от толуола к CCl₄, не содержащему высокочастотных колебаний, не приводит к увеличению времени жизни люминесценции, что может свидетельствовать об определяющей роли лиганда (β -дикетона). Близкие же значения τ для двойного и разнолигандного комплекса свидетельствуют о слабом участии второго лиганда (Фен) в процессах дезактивации возбужденного уровня Yb.

Всю совокупность полученных данных можно объяснить, если считать, что основную роль в дезактивации возбужденного уровня Yb выполняют обертоны высокочастотного колебания центральной C—N группы, присутствующей в β -дикетоне, при этом роль боковых заместителей (трифторметильной и тиенильной групп) незначительна. Доминирующая роль центральной C—N группы, по-видимому, объясняется тем, что она является единственной водородсодержащей в шестичленном хелатном цикле, образуемом ионом Yb и β -дикетоном.



В табл. 2 приведены значения квантового выхода и времени жизни люминесценции двойного (YbTTA₃) и разнолигандного (YbTTA₃Фен) комплексов, выделенных из H₂O и D₂O, а также комплексов с ТТА, дейтерированным по центральному атому углерода (ТТА-D), выделенных из D₂O. Поскольку во внутренней координационной сфере двойного комплекса Ln с ТТА содержатся две молекулы H₂O(D₂O), а разнолигандного, включающего Фен, — одна молекула [11], можно проследить изменение найденных люминесцентных характеристик (табл. 2) в ряду YbTTA₃·2H₂O—YbTTA₃·2D₂O—Yb(ТТА-D)₃·2D₂O (соединения 1, 3, 5 соответственно) и, аналогично, в ряду разнолигандных комплексов, включающих Фен (соединения 2, 4, 6). Замена H₂O на D₂O в двойном комплексе приводит к возрастанию квантового выхода люминесценции Yb в 1.46 раза, а дейтерирование ТТА дополнительно дает увеличение φ в 1.15 раза. В случае разнолигандных комплексов относительное увеличение φ составляет 1.46 и 1.05 соответ-

Т а б л и ц а 2

Люминесцентные характеристики комплексов иттербия с теноилтрифторацетоном, в том числе дейтерированным, выделенных из H₂O и D₂O (растворы комплексов в толуоле)

Соединение	Комплекс		$\varphi \cdot 10^3$	τ , мкс	$\varphi/\tau \cdot 10^{-1}$, с ⁻¹
	Формула	Выделен из среды			
1	YbTTA ₃	H ₂ O	3.5	5.71	0.61
2	YbTTA ₃ Фен	"	11.0	10.40	1.06
3	YbTTA ₃	D ₂ O	5.1	5.96	0.85
4	YbTTA ₃ Фен	"	16.1	14.67	1.09
5	Yb(ТТА-D) ₃	"	5.4	6.42	0.84
6	Yb(ТТА-D) ₃ Фен	"	18.6	17.27	1.08

венно. Практически так же изменяется и время жизни в рассматриваемой последовательности двойных и разнолигандных комплексов Yb. Из этого следует, что доля безызлучательных потерь энергии, расходуемых на высокочастотные колебания O—H групп растворителя (ОН-осцилляторы) значительно выше, чем на колебания C—N группы лиганда. Это согласуется с данными [11] изменения интенсивности люминесценции этих же соединений Yb в водно (H₂O, D₂O)-этанольных (C₂H₅OH, C₂D₅OD) растворах.

Величина отношения квантового выхода ко времени жизни люминесценции для двойных комплексов Yb ниже единицы, но при замене H₂O на D₂O возрастает, что свидетельствует о снижении безызлучательных потерь энергии возбуждения лиганда. В то же время, для разнолигандного комплекса, включающего также 1,10-фенантролин, значения отношения φ/τ во всех случаях близки к 1, что свидетельствует о практически полном переносе поглощенной лигандом энергии к иону Yb. Таким образом, проведенное исследование показало, что к уменьшению квантового выхода люминесценции иона Yb в комплексе с теноилтрифторацетоном могут приводить потери энергии как в самом лиганде, так и в ионе Yb, которые определяются высокочастотными колебаниями центральной C—N группы β -дикетона. Увеличение жесткости среды приводит к снижению потерь в лиганде, но не влияет на дезактивацию возбужденных уровней иона Yb. Образование разнолигандного комплекса при введении в молекулу трис-хелата Yb нейтрального лиганда улучшает экранирование центрального иона, обеспечивая практически полный перенос поглощенной лигандом энергии к иону иттербия. Важным прикладным аспектом исследования источников потерь энергии, поглощенной β -дикетонатами Ln, является возможность их исключения в практике анализа и, следовательно,

увеличения чувствительности определения элементов этого ряда.

Автор выражает благодарность проф. М. П. Цвирко за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

РЕЗЮМЕ. Визначено вплив високочастотних коливань β -дикетону (L) та розчинника на дезактивацію збудженого стану іона Yb у подвійному та різнолігандному, що містить також 1,10-фенантролін (Фен), комплексах його з теноїлтрифторацетоном. Знайдено, що до зменшення квантового виходу люмінесценції іона Yb у подвійному комплексі (YbL₂) можуть приводити втрати енергії як у ліганді, так і в іоні, які визначаються високочастотними коливаннями центральної C—H групи β -дикетону. Введення в молекулу β -дикетонату нейтрального ліганду — органічної основи (Фен) покращує екранування центрального іона та забезпечує практично повне перенесення поглинутої лігандом енергії до іона ітербію.

SUMMARY. Deactivation process of the Ytterbium ion excited states by highfrequentative vibration of the ligand and solvent for double and mix-ligand, including 1,10-phenanthroline (Phen), Yb complexes with thenoyltrifluoroacetone were investigated. It was found that the energy losses both in the ligand and in the Yb ion, that are connected with highfrequentative vibration of the central C—H group of β -diketone, can lead to decrease of luminescence quantum yield of double complex. The introduction of the neutral ligand — organic base (Phen) — in the β -diketonate

molecule improves the screening of the central ion and provides factually full transfer energy, absorbed by ligand, to Ytterbium ion.

1. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
2. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О. и др. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 8. -С. 1346—1351.
3. β -Дикетонаты металлов / Под ред. В. И. Спицына. -М.: Наука, 1978.
4. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефреюшина Н. П., Бельтюкова С. В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. -Киев: Наук. думка, 1989.
5. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -52, № 9. -С. 939—943.
6. Гайдук М. И., Золин В. Ф., Гейгерова Л. С. Спектры люминесценции европия. -М.: Наука, 1974.
7. Топилова З. М., Мешкова С. Б., Большой Д. В. и др. // Журн. неорган. химии. -1997. -42, № 1. -С. 99—104.
8. Мешкова С. Б., Русакова Н. В., Большой Д. В. // Укр. хим. журн. -1992. -58, № 5. -С. 364—369.
9. Венчиков В. Я., Пятосин В. Е., Цвирко М. П. // Журн. прикл. спектроскопии. -1993. -58, № 2. -С. 204—207.
10. Свешникова Е. Б., Ермолаев В. Л. // Оптика и спектроскопия. -1971. -30, № 2. -С. 379—380.
11. Мешкова С. Б., Топилова З. М., Лозинский М. О. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1997. -64, № 2. -С. 217—220.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 22.10.98

УДК 546.562 + 547.288.3

В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин, В. Я. Зуб

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЧЕРЕЗ ЦЕПЬ σ -СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Изучены спектры ЭПР пиридиновых аддуктов мономерных биядерных комплексов меди (II) с бис(салицилиденгидразонами) дикарбонových кислот (от малоновой до себациновой) состава [Cu₂L·2Py], в которых координационные полиэдры разделены полиметиленовой цепочкой разной длины ($n=1-8$). Установлено, что для $n=1-4$ в спектре ЭПР жидких растворов (CHCl₃ + Py) при комнатной температуре наблюдается хорошо разрешенный сигнал из семи линий СТС от двух эквивалентных атомов меди ($\langle a \rangle = 35-40 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹), свидетельствующий о наличии обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. При увеличении длины полиметиленовой цепи до 5-8 звеньев обменное взаимодействие прекращается, что приводит к наблюдению обычного сигнала из четырех линий СТС от одного атома меди с константой порядка $80 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Высказаны предположения о возможных механизмах обмена между катионами меди (II) через цепочку σ -связей.

Обменные антиферромагнитные взаимодействия наблюдаются в димерных комплексах меди (II), в которых парамагнитные центры связаны мостиковыми атомами [1]. Разделение координационных сфер цепью атомов, связанных σ -связями, которые ортогональны между собой (интеграл перекрывания между ними равен нулю), казалось бы, должно препятствовать обмену. Поэтому весьма неожиданными оказались результаты исследо-

вания методом ЭПР биядерных комплексов меди с гидразонами ацетилацетона и дигидразидов дикарбонových кислот, в которых координационные сферы разделены полиметиленовой цепочкой $-(CH_2)_n-$ [2, 3] (см. схему на с. 10).

В спектрах ЭПР жидких растворов комплексов данного типа при $n=1, 2$ и 4 были обнаружены хорошо разрешенные сигналы из семи линий СТС ($a = 44.5 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹) от двух эквивалентных ядер меди

© В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин, В. Я. Зуб, 2000