

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  $\beta$ -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 (YbL<sub>2</sub>) можуть приводити втрати енергії як у ліганді, так і в іоні, які визначаються високочастотними коливаннями центральної C—H групи  $\beta$ -дикетону. Введення в молекулу  $\beta$ -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  $\beta$ -diketone, can lead to decrease of luminescence quantum yield of double complex. The introduction of the neutral ligand — organic base (Phen) — in the  $\beta$ -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.  $\beta$ -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 $\sigma$ -СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ С САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

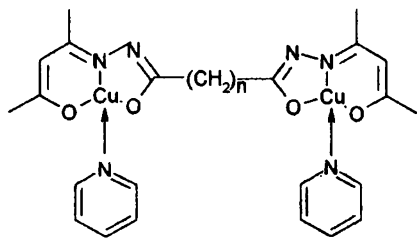
Изучены спектры ЭПР пиридиновых аддуктов мономерных биядерных комплексов меди (II) с бис(салицилиденгидразонами) дикарбонных кислот (от малонової до себацінової) состава [Cu<sub>2</sub>L·2Py], в которых координационные полиэдры разделены полиметиленовой цепочкой разной длины ( $n=1-8$ ). Установлено, что для  $n=1-4$  в спектре ЭПР жидких растворов (CHCl<sub>3</sub> + 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<sup>-1</sup>), 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<sup>-1</sup>. Высказаны предположения о возможных механизмах обмена между катионами меди (II) через цепочку  $\sigma$ -связей.

Обменные антиферромагнитные взаимодействия наблюдаются в димерных комплексах меди (II), в которых парамагнитные центры связаны мостиковыми атомами [1]. Разделение координационных сфер цепью атомов, связанных  $\sigma$ -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 дикарбонных кислот, в которых координационные сферы разделены полиметиленовой цепочкой —(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>— [2, 3] (см. схему на с. 10).

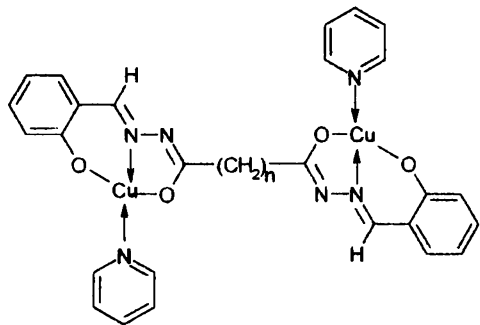
В спектрах ЭПР жидких растворов комплексов данного типа при  $n=1, 2$  и 4 были обнаружены хорошо разрешенные сигналы из семи линий СТС ( $a = 44.5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup>) от двух эквивалентных ядер меди

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



I ( $n=0, 1, 2, 4, 8$ )

( $S=3/2$ ). Удлинение полиметиленовой цепочки до  $n=8$  приводило к ослаблению обменного взаимодействия примерно на 1.5 порядка. К сожалению, механизм данного явления до сих пор остается невыясненным, что отчасти вызвано небольшим числом изученных объектов. Для расширения круга координационных соединений, в которых можно ожидать проявление обменного взаимодействия данного типа, нами была получена серия комплексов меди (II) на основе салицилиденгидразонов дикарбоновых кислот, в которых катионы металла разделены цепочкой  $\sigma$ -связей различной длины ( $n=1-8$ ) [4].



II ( $n=1-8$ )

В работе обсуждаются результаты исследования данной серии веществ методом ЭПР.

Спектры ЭПР записаны на приборе "PS 100.X" в X-диапазоне при концентрации комплексов  $1-5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В качестве растворителя использован хлороформ с добавкой пиридина (10-20 % по объему). Для комплексов II ( $n=1, 2$ ), обладающих пониженной растворимостью, при записи спектров в качестве растворителя использовался пиридин.

В спектрах ЭПР жидких растворов комплексов II ( $n=1-4$ ) при комнатной температуре наблюдается удовлетворительно разрешенный сигнал, состоящий из семи эквидистантных линий (рисунок, а-г) с константой СТС  $35-40 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  и  $g$ -фактором 2.12-2.13 (таблица). Семь линий с половинным значением константы СТС могут быть объяснены взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди [3]. В то же время, в спектрах ЭПР замороженных растворов и поликристаллических образцов при 77 К

Параметры спектров ЭПР пиридиновых аддуктов внутрикомплексных соединений меди (II) с салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот

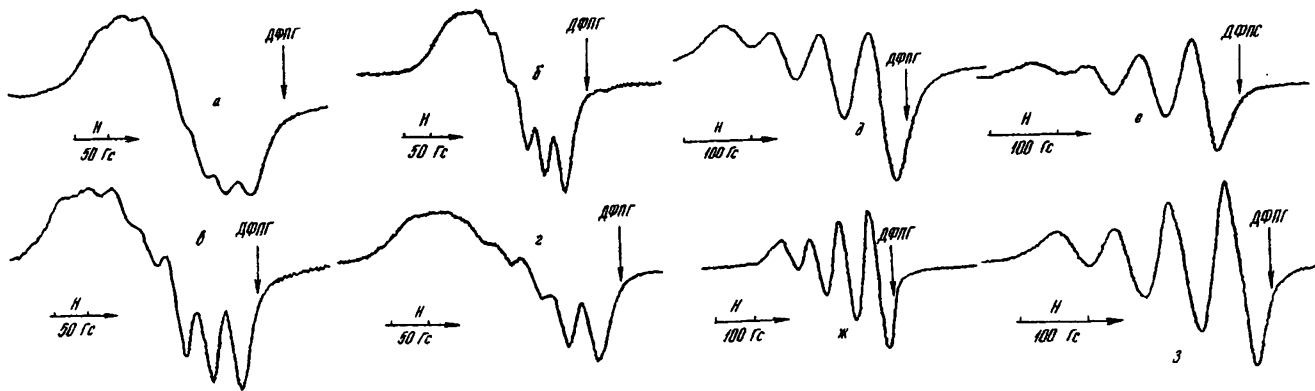
$n$	Жидкий раствор при 293 К			Замороженный раствор при 77 К		
	Число линий	$g$	$\langle a_{Cu} \rangle \cdot 10^4$ см $^{-1}$	$g_{  }$	$\langle a_{Cu} \rangle \cdot 10^4$ см $^{-1}$	$g_{\perp}$
1	7	2.126	35.4		2.099*	
2	7	2.127	36.9		2.06*	
3	7	2.117	40.3	2.167	155	2.071
3**	7	2.120	50.0		2.057*	
4	7	2.120	39.3	2.294	197	2.055
4**	7	2.108	44.2		2.065*	
5	4	2.130	78.4	2.302	192	2.049
6	4	2.130	78.6	2.307	192	2.058
7	4	2.122	81.0	2.302	193	2.074
8	4	2.124	81.0	2.306	192	2.055

\* Сигнал со сферически симметричным  $g$ -фактором; \*\* в смеси хлороформ-морфолин (10:1).

отсутствуют сигналы запрещенных переходов с  $\Delta m = \pm 2$ , характерные для димерных комплексов меди (II). Это указывает на то, что катионы металла не могут быть связаны феноксидными мостиками. Более того, образование подобных структур в исследуемых растворах невозможно ввиду присутствия очень большого избытка пиридина, разрушающего феноксидные мостики димеров с образованием мономерных структур [5]. Таким образом, приходится признать, что парамагнитные центры в комплексах типа II ( $n=1-4$ ) обмениваются неспаренными электронами через цепочку из 6-9  $\sigma$ -связей.

Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов II ( $n=5-8$ ) наблюдается сигнал из четырех линий с константой СТС от ядра одного атома меди порядка  $80 \cdot 10^{-4}$  см $^{-1}$  и  $g$ -фактором 2.12-2.13 (рисунок, д-з).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наблюдавшееся ранее для пиридиновых аддуктов внутрикомплексных соединений меди с гидразонами ацетилацетона и дигидразидов дикарбоновых кислот обменное взаимодействие между парамагнитными центрами проявляется и в их салицилиденовых аналогах. Следует отметить, что ранее обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, разделенными 10  $\sigma$ -связями, наблюдались для стабильных нитроксильных бирадикалов [6]. В качестве возможных механизмов данного явления рассматривалось как прямое взаимодействие через цепочку  $\sigma$ -связей за счет эффектов гиперконъюгации, так и



Спектры жидких растворов комплексов II:  $n=1$  (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е), 7 (ж), 8 (з).

косвенное взаимодействие между парамагнитными центрами, расположенными в одной клетке растворителя ("клеточный механизм").

Полученные данные позволяют предположить две аналогичные модели механизма обменных взаимодействий между катионами меди (II) через цепочку  $\sigma$ -связей в комплексах типа I и II:

1. Косвенное взаимодействие между катионами меди, расположенными в одной клетке растворителя. Реализации данного механизма может способствовать образование внутримолекулярных ассоциатов за счет невалентных  $\pi/\pi$ -взаимодействий между молекулами пиридина, входящими в состав координационных сфер (стэкинг). Кроме этого, возможно стэкинг-взаимодействие между псевдоароматическими системами, образованными за счет делокализации двойных связей в хелатных узлах. Взаимодействия данного типа, оказывающие заметное влияние на магнитные свойства вещества в кристаллическом состоянии, наблюдались ранее для комплексов меди (II) с салицилиденгидразоном арилоксикарбоновых кислот [7].

2. Прямое взаимодействие между парамагнитными центрами через цепочку  $\sigma$ -связей за счет эффектов гиперконъюгации и (или) спиновой поляризации.

Для проверки первой гипотезы были исследованы спектры ЭПР комплексов I ( $n=3, 4$ ) в смеси хлороформ—морфолин (10 % по объему). В обоих случаях зафиксирован сигнал из 7 линий с  $\langle a_{Cu} \rangle = 50 \cdot 10^{-4}$  и  $44 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (см. таблицу). Проявление сигнала из семи линий при сильных изменениях параметров спектров ЭПР указывает на сохранение обменных взаимодействий между катионами меди, несмотря на замещение пиридина морфолином, более сильным основанием Льюиса.

Спектры ЭПР замороженных растворов комплексов II ( $n=3-8$ ) при 77 К однотипны и имеют вид, характерный для систем с аксиально симмет-

ричным  $g$ -фактором. При этом на компоненте параллельной ориентации наблюдается расщепление сигнала на ядре атома меди с обычным значением константы СТС (таблица). Это указывает на отсутствие обменных взаимодействий в замороженных растворах и позволяет отбросить первую гипотезу в двух ее вариантах.

Прекращение обменных взаимодействий в замороженных растворах (изотропных стеклах) указывает на то, что факторами, способствующими обменным взаимодействиям между катионами меди, разделенными цепочкой  $\sigma$ -связей, по-видимому, являются динамические эффекты, которые могут проявляться как в полиметилснковой цепи, так и в координационных сферах атомов металла. Более детальное изучение механизма данного явления требует дальнейших исследований.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено спектри ЕПР піридинових аддуктів мономерних біядерних комплексів міді (II) із бис(салицилиденгідразонами) дикарбонових кислот (від малонОВОї до себацінової) складу  $[Cu_2L \cdot 2Py]$ , в яких координаційні поліедри роз'єднані поліметилєновим ланцюгом різної довжини ( $n=1-8$ ). Встановлено, що для  $n=1-4$  у спектрі ЕПР рідких розчинів ( $CHCl_3 + Py$ ) при кімнатній температурі спостерігається сигнал із семи ліній НТС від двох еквівалентних атомів міді ( $\langle a \rangle = 35-40 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про наявність обмінних взаємодій між парамагнітними центрами. Під час збільшення довжини поліметилєнового ланцюга до 5-8 ланок обмінна взаємодія припиняється, що веде до спостерігання звичайного сигналу із чотирьох ліній НТС від одного атома міді з константою  $80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Висловлено гіпотези щодо механізму обміну між катионами міді (II) через ланцюг  $\sigma$ -зв'язків.

**SUMMARY.** ESR spectra of pyridine adducts of the monomeric bimetallic copper (II) complexes with dicarboxylic acids bis(salicylidene) hydrazones  $[Cu_2L \cdot 2Py]$ , where in metal polyhedrons are separated by a polymethylene chain ( $n=1-8$ ), have been investigated. Seven lines high resolution signal from two equivalent copper atoms ( $\langle a \rangle = 35-40 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) was observed in the ESR spectrums ( $CHCl_3 + Py$ ) for  $n=1-4$ . An increase in the polymethylene chain length ( $n=5-8$ ) leads to four lines signal from an electron interacting with one copper nucleus ( $\langle a \rangle = 80 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). Possible mechanisms for the interchange between copper (II) ions via the chain of  $\sigma$ -bonds were put forward.

1. Коган В. А., Луков В. В. // Координац. химия. -1993. -19, № 6. С. 476—486.
2. Ларин Г. М., Умаров Б. Б., Мишин В. В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -303, № 1. С. 139—144.
3. Ракишин Ю. В., Ларин Г. М., Мишин В. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
4. Шульгин В. Ф., Сарнит Е. А., Ларин Г. М. // Координац.

химия. -1998. -24, № 3. -С. 222—227.

5. Коган В. А., Зеленцов В. В., Ларин Г. М., Луков В. В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. -М.: Наука, 1990.
6. Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. И. Стабильные бирадикалы. -М.: Наука, 1980.
7. Шульгин В. Ф., Конник О. В., Работягов К. В. и др. // Координац. химия. -1994. -20, № 9. -С. 703—706.

Симферопольский государственный университет

Поступила 23.10.98

УДК 546.07:661.49:543.22

А. Н. Гороховский, В. В. Шаповалов

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДА И НАДПЕРОКСИДА НАТРИЯ С СУЛЬФАТОМ МЕДИ

Методами термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и калориметрии изучено взаимодействие между  $\text{CuSO}_4$  и пероксидными соединениями натрия —  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaO}_2$ . Установлено, что взаимодействие начинается при  $260^\circ\text{C}$  и протекает через ряд экзотермических стадий с образованием промежуточного продукта  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  и основных конечных веществ —  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$ . Обнаружена возможность протекания самораспространяющегося синтеза (СРС) в системах  $\text{CuSO}_4\text{—Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{CuSO}_4\text{—NaO}_2$ . Установлено, что основными продуктами СРС являются  $\text{CuO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{O}_2$ , а при избыточном содержании  $\text{CuSO}_4$  —  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ . Рассмотрены возможные схемы химических реакций.

Изучение сложных реакций, протекающих в режиме самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) или синтеза (СРС), представляет значительный интерес для развития новых методов получения неорганических соединений или простых веществ. Одним из основных преимуществ СРС является то, что получение целевого продукта можно осуществить за счет выделяющегося в процессе тепла без использования внешних источников энергии и сложного оборудования. Однако, вследствие высоких скоростей и температур, управление самораспространяющимся синтезом представляет собой достаточно сложную задачу. Ее решение маловероятно без ясного представления об особенностях осуществляемого процесса. По этой причине поиск новых систем, способных реагировать в режиме СРС, а также изучение особенностей протекания такого рода реакций является актуальной задачей. Особый интерес представляют реакции с участием пероксидных соединений щелочных металлов, которые характеризуются высокой реакционной способностью, а самораспространяющиеся реакции с их участием имеют не только теоретическое, но и прикладное значение [1]. Вместе с тем, в отличие от систем, содержащих пероксиды щелочных металлов и оксиды ряда элементов [2], реакции между пероксидами и солями изучены недостаточно. Ранее [3] нами были обнаружены реакции между пероксидными соединениями щелочных металлов и солями ряда металлов, которые способны протекать в режиме СРС.

Настоящая работа посвящена изучению процесса взаимодействия между пероксидными соединениями натрия и безводным сульфатом меди.

В работе использовали пятиводный сульфат меди квалификации "ч.", который перекристаллизовывали и сушили под вакуумом при температуре  $300^\circ\text{C}$ .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  квалификации "х.ч." сушили при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  с содержанием активного кислорода 20 % и надпероксид натрия  $\text{NaO}_2$  с содержанием активного кислорода 41 % использовали без дополнительной подготовки. В качестве инертного разбавителя использовали оксид магния в виде периклаза, который в исследуемой температурной области практически не взаимодействует с пероксидными соединениями натрия. Для термического анализа синтезировали двойной сульфат  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ , который, согласно методике [4], образуется при эквимольном соотношении сульфатов меди и натрия. Получение  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  включало этапы прессования при давлении 100 МПа смеси безводных  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и последовательного выдерживания при температуре 450 и  $550^\circ\text{C}$ . Контроль за полнотой протекания процесса осуществляли методом ДТА по исчезновению эндотермического эффекта фазового перехода сульфата натрия при температуре  $241^\circ\text{C}$ . ИК-спектры полученного соединения и исходных веществ приведены на рис. 1. Образцы для исследования процесса СРС диаметром 30 мм и высотой 60 мм изготавливались прессованием порошкообразных композиций при удельном давлении