

9. Гарновский А.Д., Васильченко И.С. // Успехи химии. -2005. -74, № 3. -С. 211—235.  
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неоргани-

ческих соединений. -М.: Мир, 1987.

11. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1967.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.07.2006

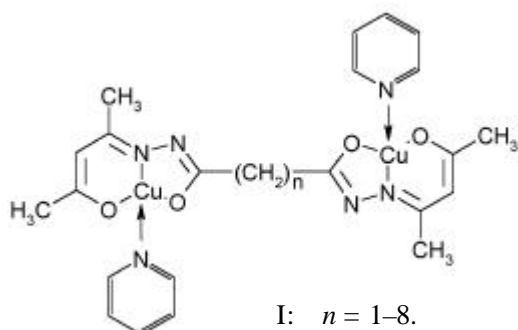
УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

**В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин**

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ $\beta$ -ДИКЕТОНОВ

Синтезированы внутрикомплексные соединения меди (II) с ацилдигидразонами 3-метилпентандиона-2,4 и 6-пропилундекандиона-5,7 состава  $Cu_2L \cdot mPy$ , в которых координационные полиэдры соединены полиметиленовой цепочкой разной длины (от 1 до 4 звеньев). Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых соединений наблюдается характерный для мономерных комплексов меди (II) изотропный сигнал СТС из 4 линий ( $g = 2.132 - 2.146$ ,  $a_{Cu} = (52.6 - 55.2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ), свидетельствующий о независимом поведении парамагнитных центров.

Недавно в серии статей [1—5] были описаны результаты исследования методом спектроскопии ЭПР обменных взаимодействий между катионами меди (II) в биядерных комплексах ацилдигидразонов ацетилацетона (соединения I).



В комплексах данного типа координационные полиэдры связаны полиметиленовой цепочкой, система  $\sigma$ -связей которой, казалось бы, не должна проводить обменные взаимодействия. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов соединений I при  $n=1-4$  регистрируется сигнал из семи линий СТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1. Спектры были интерпретированы как результат сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди ( $I = 3/2$ ). Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5—8 звеньев подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди (II) изотропный

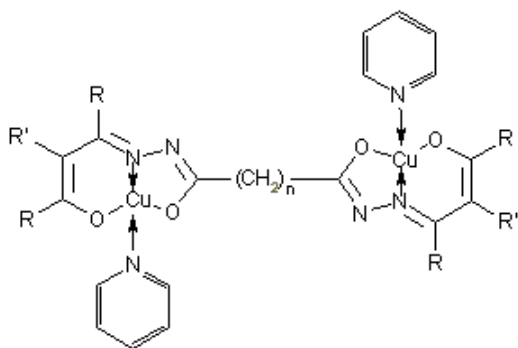
сигнал из четырех линий СТС. Замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует обменным взаимодействиям, поэтому в спектрах ЭПР комплексов дигидразонов дикарбоновых кислот с  $n=1-4$  и трифторацетилацетона по-прежнему наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. В то же время для аналогичных комплексов ацилдигидразонов гексафторацетилацетона обмен не реализуется; в спектрах ЭПР, независимо от длины полиметиленовой цепочки, наблюдается СТС от одного ядра меди [6].

С целью дальнейшего изучения обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку в комплексах меди (II) нами были получены и исследованы методом спектроскопии ЭПР координационные соединения гидразонов дикарбоновых кислот (от малоновой до адипиновой включительно) и 3-метилпентандиона-2,4, а также 6-пропилундекандиона-5,7 (соединения II и III) (схема ниже).

Исследуемые комплексы синтезированы взаимодействием гидразидов дикарбоновых кислот с соответствующими  $\beta$ -дикетонами и ацетатом меди (II) по описанной ранее [1] методике. Дикарбонильные соединения получены стандартными методами [7, 8].

По данным элементного анализа состав комплексов отвечает формуле  $Cu_2L \cdot mPy$  (в номере соединения первая цифра указывает его тип, вторая — длину полиметиленовой цепочки).

© В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин, 2007



II: R = R' = CH<sub>3</sub>; III: R = *n*-Bu, R' = *n*-Pr.

Cu<sub>2</sub>L·Py (II, *n*=1). Найдено, %: Cu 24.05; N 14.00. C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 24.13; N 13.30.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>·Py (II, *n*=2). Найдено, %: Cu 23.45; N 13.65. C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 23.50; N 13.23.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>·2Py (II, *n*=3). Найдено, %: Cu 21.00; N 13.50. C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 20.05; N 13.60.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>4</sup>·2Py (II, *n*=4). Найдено, %: Cu 19.56; N 13.10. C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 19.62; N 12.97.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>·2Py (III, *n*=1). Найдено, %: Cu 15.12; N 9.92. C<sub>41</sub>H<sub>62</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 15.30; N 10.13.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>6</sup>·2Py (III, *n*=2). Найдено, %: Cu 14.90; N 9.75. C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 15.05; N 9.96.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>7</sup>·2Py (III, *n*=3). Найдено, %: Cu 15.00; N 9.80. C<sub>43</sub>H<sub>66</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 14.80; N 10.00.  
 Cu<sub>2</sub>L<sup>8</sup>·2Py (III, *n*=4). Найдено, %: Cu 15.33; N 9.45. C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: Cu 14.57; N 9.64.

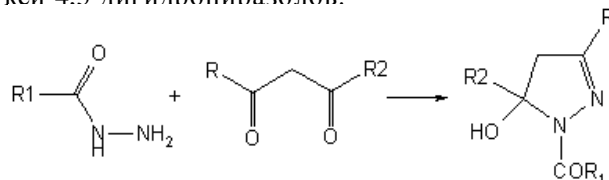
Содержание меди рассчитано на основании данных трилонометрического титрования, азот определен микрометодом по Дюма. Термогравиметрические кривые получены на Q-дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °С/мин, держатель образца — керамический тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, запрессованных в KBr, исследованы в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Specord 75IR. Спектры ЭПР записаны на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при концентрации комплексов 1—5·10<sup>-3</sup> моль/л, в качестве растворителя использована смесь пиридин—хлороформ (1:10 по объему).

Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью комплекса программ, описанных в монографии [9]. В качестве функции формы линии использовалась сумма функций Лоренца и Гаусса. 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.

Ранее [10] было показано, что β-дикетоны реагируют с дигидразами алифатических дикарбоновых кислот с образованием 1-ацил-5-гидрокси-4,5-лигиллопипазолов.



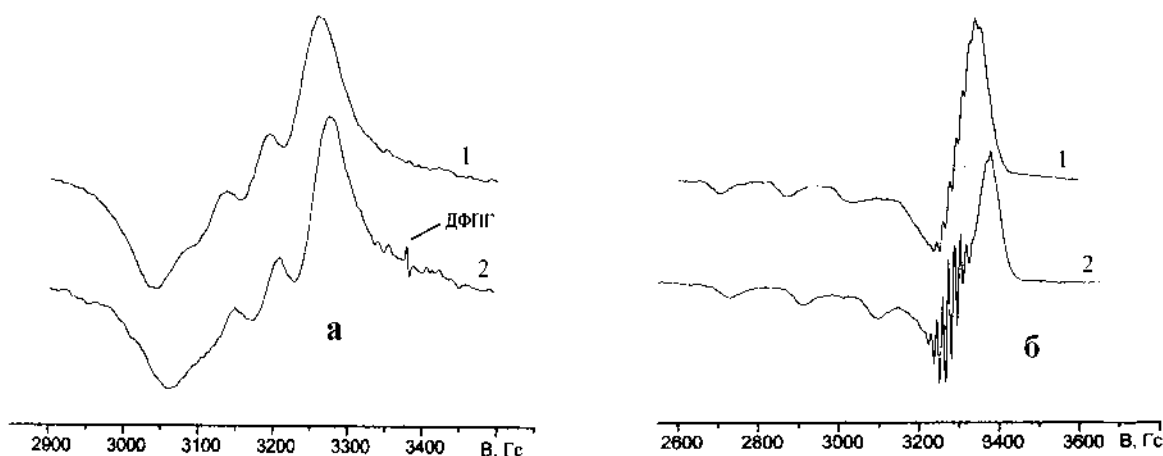
Взаимодействие последних с солями меди (II) в присутствии оснований приводит к раскрытию гетероцикла и образованию мономерных биядерных комплексов (соединения II и III), координационные полиэдры которых связаны полиметиленовой цепочкой разной длины.

В ИК-спектрах комплексов II и III наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами в области 1590—1600 и 1500—1510 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями группировок C=N–N=C и O–C=N соответственно.

Термогравиметрические кривые исследуемых соединений малоинформативны. При нагревании до температуры 40—60 °С на кривой ТГ начинается процесс потери массы, обусловленный удалением молекул пиридина, который плавно, без полочек, отвечающих образованию устойчивых десольватированных соединений, переходит в процесс термоокислительной деструкции ацилдигидразона. Последний сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами на кривой ДТА при 170—190 и 230—390 °С. В диапазоне 400—700 °С происходит выгорание органического остатка, сопровождающееся интенсивным экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 500—550 °С.

В спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов 3-метилацетилацетона, независимо от длины полиметиленовой цепочки, соединяющей координационные полиэдры, наблюдается изотропный сигнал с удовлетворительно разрешенной сверхтонкой структурой из четырех линий (рисунок, а, I) и обычными для мономерных комплексов меди (II) параметрами спинового гамильтониана и соотношением параметров ширины линий ( $\alpha \gg \beta > \gamma$ ) (таблица).

Спектры ЭПР замороженных при 77 К растворов соединений II имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, вытянутых вдоль главной оси ( $g_{\perp}=2.05$ ;  $g_{\parallel}=2.26$ ). При этом в параллельной ориентации наблюдается СТС от одного ядра меди с константой порядка 175 Гс. На сиг-



Спектры ЭПР жидких растворов соединений II,  $n=1$  (1) и III,  $n=1$  (2) при 293 К (а) и замороженных при 77 К (б).

нале перпендикулярной ориентации наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) от ядер азота с константой порядка 16 Гс (рисунок, б).

Полученный результат несколько необычен, поскольку следовало ожидать, что введение в 3-е положение молекулы ацетилацетона электроннодонорной метильной группы будут способствовать проведению спин-спиновых обменных взаимодействий за счет увеличения электронной плотности в координационном полиэдре. Можно предположить, что введение алкильного заместителя в  $\alpha$ -положение  $\beta$ -дикетона приводит к перестройке структуры хелатного цикла или координационного полиэдра в целом, препятствующей спин-спиновым взаимодействиям между катионами меди (II) через цепочку  $\sigma$ -связей полиметиленового мостика. Это предположение подтверждается результатами исследования комплексов на основе ацилдигидразонов 6-пропилундекандиона-

5,7 (соединения III), строение которых должно способствовать более сильной передаче электронной плотности в хелатный узел за счет положительного индукционного эффекта алкильных радикалов. Тем не менее в спектрах ЭПР комплексов типа III наблюдается сверхтонкая структура от одного ядра меди из 4-х линий равной интенсивности (рисунок, а, 2). Значительная ширина линий (таблица) может быть вызвана медленным вращением массивной молекулы. В спектрах замороженных растворов (рисунок, б, 2) на сигнале параллельной ориентации ( $g_{\parallel}=2.25$ ) проявляется СТС от одного ядра меди с константой порядка 185 Гс. На сигнале перпендикулярной ориентации ( $g_{\perp}=2.07$ ) очень отчетливо видна ДСТС от трех атомов азота с константой 15 Гс. Кроме этого, во всех спектрах в области более сильного поля наблюдается так называемый пик дополнительного поглощения (ДП) [9].

#### Параметры спинового гамильтониана и ширины линий в спектрах ЭПР

Соединение	$n$	$g$	$a_{\text{Cu}} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta, \%$
II	1	2.145	54.5	58.1	5.3	1.2	2.3
II	2	2.145	54.1	60.2	5.6	0.6	2.2
II	3	2.146	55.1	55.7	5.5	1.3	2.5
II	4	2.146	55.2	56.0	5.2	1.3	2.5
III	1	2.132	53.2	61.1	7.9	4.5	2.1
III	2	2.132	52.6	61.3	7.8	4.4	2.1
III	3	2.137	53.2	61.3	7.9	9.4	2.9
III	4	2.135	52.4	61.6	6.9	2.9	2.0

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано внутрішньокмплесні сполуки міді (II) з ацилдигідразонами 3-метилпентандіону-2,4 та 6-пропілундекандіону-5,7 складу  $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$ , у яких координаційні поліедри з'єднані поліметиленовим ланцюгом різної довжини (від 1 до 4 ланок). Виявлено, що в спектрах ЕПР розчинів досліджуваних комплексів спостерігається звичайний для мономерних комплексів міді (II) ізотропний сигнал НТС з 4 ліній ( $g=2.132$ — $2.146$ ,  $a_{\text{Cu}}=(52.6$ — $55.2)\cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про відсутність обмінних взаємодій між парамагнітними центрами через поліметиленовий ланцюг.

**SUMMARY.** The copper (II) co-ordination compounds of 3-methylpentanedion-2,4 and 6-propyl-undecandion-5,7 acyldihydrazones  $\text{Cu}_2\text{L}\cdot m\text{Py}$  where the co-ordination polyhedrons are connected by polymethylene linkage same length (from 1 to 4 links) has been synthesised.

This is found that four line signal ( $g=2.132-2.146$ ,  $a_{Cu}=(52.6-55.2)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ) are detected in EPR-spectra of complexes solution. This fact indicates on absence of long-range spin-spin exchange interaction between paramagnetic centres.

1. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
2. Ларин Г.М. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 7. -С. 699—728.
3. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракутин Ю.В. // Неорган. материалы. -1994. -**30**. -№ 11. -С. 1424—1428.
4. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракутин Ю.В. // Координац. химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.

5. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -**44**, № 5. -С. 163—168.
6. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова, Е.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
7. Jonson A.W., Markham E., Price R. // Org. Syn. -1962. -**42**. -Р. 75, 76.
8. Дзюмко В.М., Иванов О.В. // Журн. орган. химии. -1966. -**3**, № 4. -С. 712—717.
9. Ракутин Ю.В., Минин В.В., Ларин Г.М. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
10. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. -Ташкент: ФАН, 1988.

Таврический национальный университет  
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 15.11.2005

УДК 541.18.048

**В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык**

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ПРИ ИХ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Исследовано взаимодействие ионов меди (II) с полиакриловой кислотой в водном растворе. Показано, что вязкость водных растворов полиакриловой кислоты снижается с увеличением концентрации ионов меди (II), которое обусловлено комплексообразованием между ними. Изучена кинетика реакции дегидратации комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой. Порядки реакции по реагентам зависят от концентрации гидроксида натрия в растворе и изменяются от 1.4 до 2.6 по иону меди (II) и от 0.9 до 2.4 — по гидроксильному иону. Порядок реакции по мономерному звену полиакриловой кислоты равен 1.2, а эффективная энергия активации составляет 39 кДж/моль. Предложен механизм процесса, описывающий полученные экспериментально порядки реакции.

Карбоксилсодержащие полимеры, в частности полиакриловую кислоту, используют для очистки воды от солей тяжелых металлов [1], а также разделения ионов металлов [2]. С другой стороны, полимеры, содержащие функциональные группы, используют при получении частиц металлов и их оксидов с заданными размерами в виде стабильных водных дисперсий [3—5]. Устойчивость таких дисперсий зависит от прочности связи между поверхностью частицы и полимером, а также от гидрофильности самого полимера. Взаимодействие ионов металлов с полимерами в значительной степени изменяет структуру макромолекулы в растворе и физико-химические характеристики полимера, что влияет на стабильность дисперсий, полученных в их присутствии. Исследование вязкости растворов полиметакриловой кислоты в присутствии ионов меди (II) и в их от-

сутствие показало [6, 7], что ее молекулярная масса увеличивается за счет образования мостиков между двумя макромолекулами, причем каждый ион металла взаимодействует с одной, двумя и четырьмя карбоксильными группами полимера [6, 8]. Энергия активации хелатообразования ионов меди (II) с полиметакриловой кислотой составляет 24—28 кДж/моль [9]. Реакция комплексообразования протекает в две стадии [10, 11]. При высоких концентрациях ионов меди (II) образуются продукты с соотношением карбоксильных групп полиметакриловой кислоты и ионов меди (II), равным 1, а при низких концентрациях ионов меди (II) — 2 [11]. Состав продуктов реакции зависит от ионной силы раствора и рН среды [10, 12]. Взаимодействие карбоксилсодержащих полимеров с ионами тяжелых металлов при повышенных температурах и большом соотношении

© В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, 2007