

В.Ф. Шульгин, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРЫ ЭПР БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

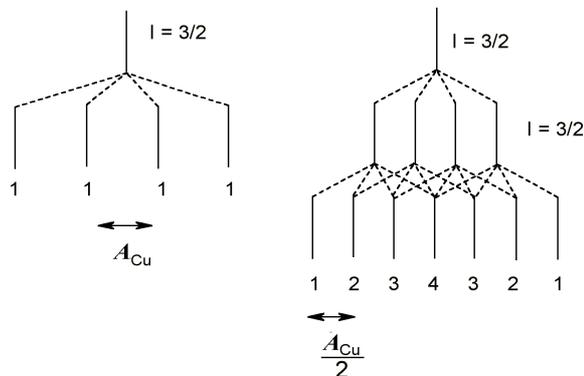
Обобщены результаты исследований биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразонами предельных дикарбонных кислот. Показано, что в этих комплексах реализуются слабые антиферромагнитные спин-спиновые обменные взаимодействия между ионами меди, несмотря на большое расстояние между парамагнитными центрами (7—9 Å). Эти сверхобменные взаимодействия наиболее ярко проявляются в ЭПР-спектрах жидких растворов в виде семи линий сверхтонкой структуры от двух эквивалентных атомов меди. Проанализированы возможные механизмы передачи сверхобменных взаимодействий на большое расстояние в таких спейсерованных димерах.

В последние десятилетия в химии координационных соединений наблюдается устойчивая тенденция к переносу центра тяжести исследованных от моноядерных структур к би- и полиядерным комплексам. Среди биядерных комплексов выделяются многочисленностью и разнообразием соединения меди (II), наиболее эффективными методами исследования которых являются методы магнетохимии [1—3] и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [4—6].

Биядерные комплексы меди (II) условно можно разделить на две группы. В соединениях первой группы мономерные субъединицы связаны одноатомными мостиками или мостиковыми лигандами небольшого размера, такими, например, как ацетат-анионы. Димеры данного типа характеризуются небольшими расстояниями между катионами металла (~3 Å) и большими величинами энергии обменного взаимодействия ($-2J$ достигает нескольких сотен см^{-1}). По этой причине биядерные комплексы со сближенными парамагнитными центрами часто называют обменными димерами. Наряду с прямым перекрыванием магнитных орбиталей в обменных димерах меди реализуется также так называемый косвенный обмен (сверхобмен), вовлекающий во взаимодействие орбитали мостиковых лигандов. В этом случае наблюдается сильная угловая зависимость величины параметра обменного взаимодействия, вплоть до смены знака на противоположный [7, 8].

Спектры ЭПР обменных димеров меди (II) имеют ряд характерных особенностей [4—6]. Во-первых, в них обычно наблюдается тонкая структура за счет расщепления энергетических уровней вследствие межэлектронных взаимодействий в отсутствие внешнего магнитного поля (началь-

ное расщепление) и регистрируются сигналы запрещенных переходов с $\Delta M = \pm 2$. Кроме этого, на сигналах запрещенных переходов часто наблюдается сверхтонкая структура за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. На схеме представлено расщепление сигнала в спектре ЭПР на одном и двух эквивалентных ядрах меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин $3/2$:



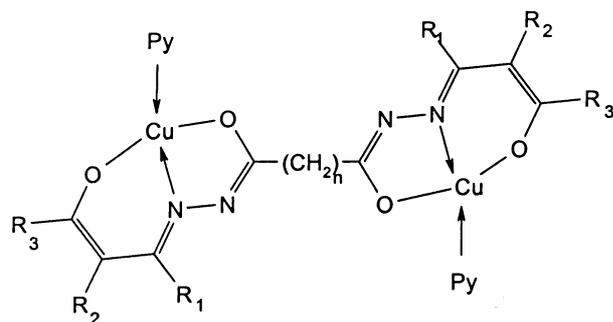
В первом случае в спектре ЭПР наблюдается СТС из четырех линий равной интенсивности, расстояние между которыми называется константой СТС. Обычно такие спектры регистрируются для мономерных комплексов меди (II) в жидких растворах. Часто СТС из четырех линий наблюдается в параллельной ориентации спектров ЭПР замороженных растворов или магнитно-разбавленных поликристаллических образцов. При взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди в спектре ЭПР наблюдается СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1. Решение спинового гамильтониана:

$$H = g\beta H(S_1 + S_2) + \frac{A}{2}(S_1I_1 + S_2I_2) \quad (1)$$

показывает, что константа сверхтонкой структуры для димера равна половине константы СТС для мономерного комплекса [4]. Сигнал из семи линий СТС наблюдается также в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов меди (I)—меди (II), содержащих ковалентную связь металл—металл [9]. В этом случае неспаренный электрон равномерно делокализован между двумя атомами меди, поэтому координационные соединения данного типа иногда называют комплексами полуторавалентной меди.

Значительно меньше изучен второй тип биядерных комплексов меди(II), в которых атомы металла пространственно разделены, а их координационные полиэдры связаны спейсером, включающим группу атомов, непосредственно не связанных с центральным ионом. Такие биядерные комплексы можно назвать спейсерированными. Среди них выгодно выделяются координационные соединения с полиметиленовым спейсером. Во-первых, полиметиленовый спейсер позволяет в довольно широких пределах изменять расстояние между катионами металла. Во-вторых, стереохимическая нежесткость полиметиленового спейсера делает спейсерированные димеры удобными объектами при изучении динамических эффектов.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследования спейсерированных биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот. Ацилдигидразоны, кото-

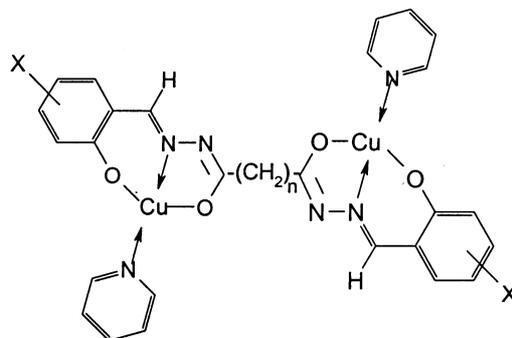


- $R_1 = R_3 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}$ (1.*n*);
- $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CF}_3$ (2.*n*);
- $R_1 = R_3 = \text{CF}_3, R_2 = \text{H}$ (3.*n*);
- $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (4.*n*);
- $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ (5.*n*);
- $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ (6.*n*);
- $R_1 = R_3 = n\text{-C}_4\text{H}_9, R_2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ (7.*n*).

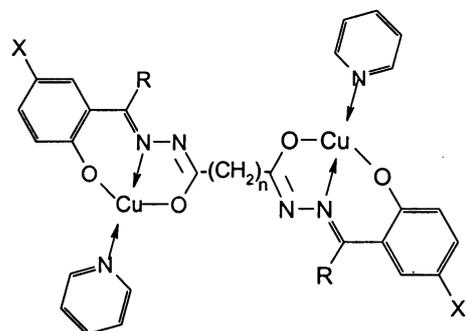
рые легко получают конденсацией гидразидов карбоновых кислот и соответствующих альдегидов или кетонов [10], предоставляют широкие возможности для модифицирования структуры хелатофорной группировки [11]. К настоящему времени нами получены и исследованы серии спейсерированных биядерных комплексов меди (II) с ацилдигидразами β-дикетонов (соединения 1.*n*—7.*n*) [12—19], 2-гидроксibenзальдегида (соединения 8.*n*—11.*n*) [20—24], 2-гидроксиацетофенона (соединения 12.*n*—17.*n*) [25—30] и предельных дикарбоновых кислот (от малоновой до себациновой, $n = 1—8$) (см. схемы).

Состав и строение синтезированных соединений установлены с привлечением методов элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии и ЭПР. Для объективного подтверждения строения и изучения структурных особенностей исследуемых спейсерированных димеров был выполнен рентгеноструктурный анализ ряда комплексов [19, 21, 22, 27, 28,30].

Общий вид молекул структурно охарактеризованных комплексов, а также величины наибо-



- $X = \text{H}$ (8.*n*); 5-Br (9.*n*); 4-OH (10.*n*), 5,6-*o*-C₄H₄ (11.*n*)



- $R = \text{CH}_3, X = \text{H}$ (12.*n*), CH_3 (13.*n*), Cl (14.*n*), Br (15.*n*), NO_2 (16.*n*);
- $R = \text{CH}_2\text{CH}_3, X = \text{H}$ (17.*n*).

лее важных длин связей и валентные углы приведены на рис. 1—4. Обобщая результаты проведенных исследований, можно выделить ряд особенностей строения биядерных комплексов меди (II) с ацилгидразами предельных дикарбоновых кислот.

Спейсерированные димеры меди с алифатическим спейсером относятся к молекулярным комплексам и содержат структурно эквивалентные атомы меди, связанные осью симметрии второго порядка. Расстояние медь...медь возрастает при увеличении числа метиленовых звеньев в спейсере от 1 до 3 и неожиданно уменьшается при переходе к тетраметиленовому спейсеру. Причиной наблюдаемого немонотонного изменения расстояния между атомами металла могут быть эффекты упаковки довольно громоздкой молекулы в кристаллической структуре.

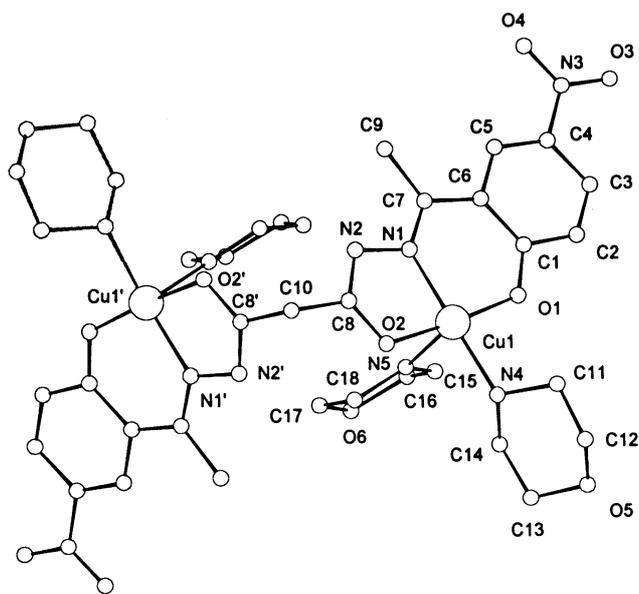


Рис. 1. Общий вид молекулы комплекса $[Cu_2L-4Mrf]$ (соединение 16.1) (H_4L — малонилгидразон 5-нитро-2-гидроксиацетофенона) (атомы водорода опущены для упрощения рисунка). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)—O(1) 1.867, Cu(1)—O(2) 1.912, Cu(1)—N(1) 1.943, Cu(1)—N(4) 2.037, Cu(1)—N(5) 2.550, O(1)—Cu(1)—O(2) 174.74, O(1)—Cu(1)—N(1) 94.02, O(2)—Cu(1)—N(1) 82.43, O(1)—Cu(1)—N(4) 93.55, O(2)—Cu(1)—N(4) 89.08, N(1)—Cu(1)—N(4) 165.3, O(1)—Cu(1)—N(5) 91.84, O(2)—Cu(1)—N(5) 92.23, N(1)—Cu(1)—N(5) 93.05. Расстояние медь...медь 6.940 Å.

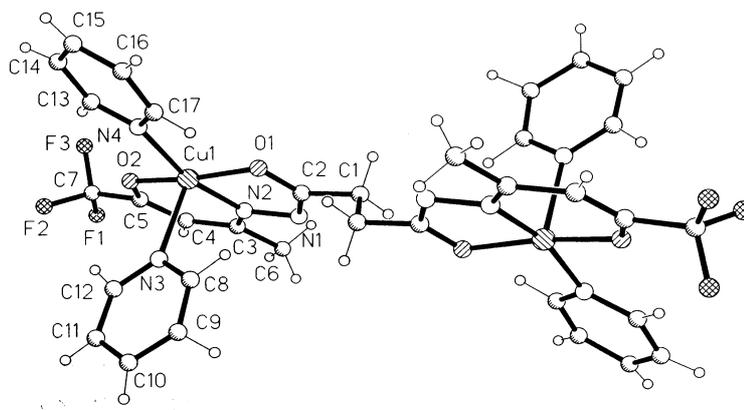


Рис. 2. Строение молекулы комплекса $[Cu_2L-4Py]$ (соединение 2.2) (H_4L — сукцинилгидразон трифторацетилацетона). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)—O(2) 1.937, Cu(1)—N(2) 1.947, Cu(1)—O(1) 1.962, Cu(1)—N(4) 2.032, Cu(1)—N(3) 2.342, O(2)—Cu(1)—N(2) 93.25, O(2)—Cu(1)—O(1) 168.52, N(2)—Cu(1)—O(1) 80.78, O(2)—Cu(1)—N(4) 90.92, N(2)—Cu(1)—N(4) 165.30, O(1)—Cu(1)—N(4) 92.57, O(2)—Cu(1)—N(3) 97.68, N(2)—Cu(1)—N(3) 98.23, O(1)—Cu(1)—N(3) 92.90, N(4)—Cu(1)—N(3) 95.17. Расстояние медь...медь 8.750 Å.

Координационный полиэдр катиона меди построен по типу $[4+1]$ и имеет геометрию слегка искаженной тетрагональной пирамиды, основание которой образовано донорными атомами (2N, O) дважды депротонированной гидразонной группировки бинуклеирующего лиганда и атомом азота молекулы пиридина (соединения 2.2, 8.3 и 17.4) или морфолина (соединение 16.1). Вершина пирамиды занята атомом азота слабокоординированного основания Льюиса (пиридин, морфолин) или слабокоординированной молекулы метанола (соединение 8.3). При этом длина связи медь–азот (2.34—2.55 Å) или медь–кислород (2.42 Å) заметно превышает длины связей атома меди с донорными атомами, образующими основание пирамиды (1.867—2.041 Å). Атом меди несколько приподнят над базальной плоскостью и отклоняется в сторону вершины пирамиды на 0.141—0.207 Å.

Пяти- и шестичленные хелатные циклы практически копланарны, диэдральный угол между их плоскостями не превышает 8 Å. Плоское строение металлоциклов способствует частичной дelokализации двойных связей хелатофорной группировки. Поэтому связи азот–азот (1.392—1.410 Å) заметно короче стандартной одинарной N–N (1.45 Å). Укорочены также одинарные связи углерод–кислород (1.274—1.316 Å) и связи углерод–

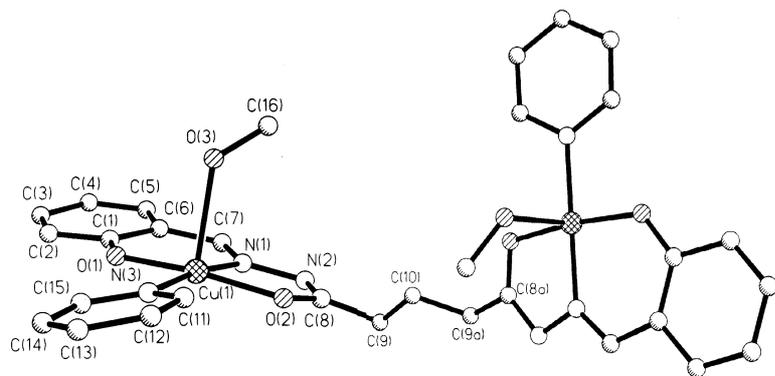


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса меди с салицилиденгидразоном глутаровой кислоты (H_4L) [$Cu_2L \cdot 2Pu \cdot 2CH_3OH$] (соединение 8.3) (атомы водорода опущены). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(1) 1.901, Cu(1)–O(2) 1.969, Cu(1)–O(3) 2.422, Cu(1)–N(1) 1.926, Cu(1)–N(3) 2.008, O(1)–Cu(1)–O(2) 170.49, O(1)–Cu(1)–O(3) 94.7, O(2)–Cu(1)–O(3) 92.9, O(1)–Cu(1)–N(1) 92.99, O(2)–Cu(1)–N(1) 80.78, O(3)–Cu(1)–N(1) 94.0, O(1)–Cu(1)–N(3) 90.88, O(2)–Cu(1)–N(3) 94.57, O(3)–Cu(1)–N(3) 91.8, N(1)–Cu(1)–N(3) 172.69. Расстояние медь...медь 9.182 Å.

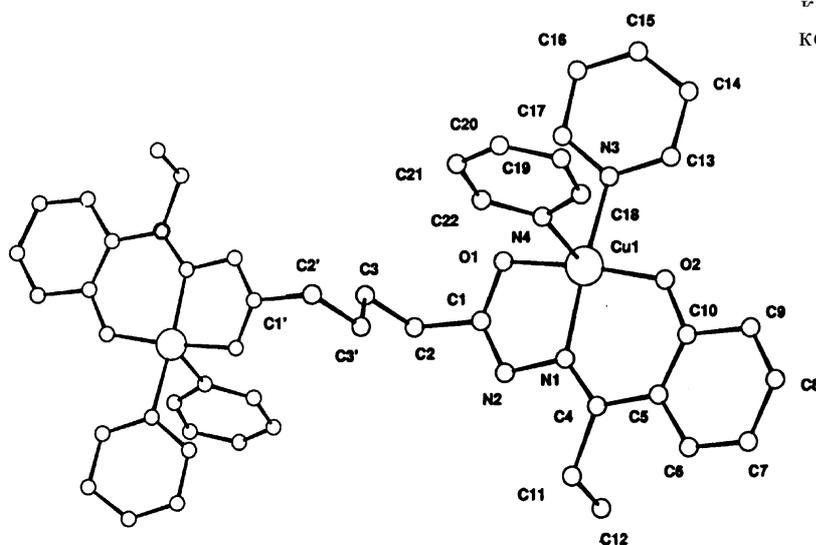


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса меди (II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона (H_4L) [$Cu_2L \cdot 4Pu$] (соединение 17.4) (атомы водорода опущены). Основные длины связей (d , Å) и валентные углы (град): Cu(1)–O(1) 1.958, Cu(1)–O(2) 1.897, Cu(1)–N(1) 1.936, Cu(1)–N(3) 2.041, Cu(1)–N(4) 2.343, O(1)–Cu(1)–O(2) 172.2, O(1)–Cu(1)–N(1) 81.2, O(2)–Cu(1)–N(1) 92.7, O(1)–Cu(1)–N(3) 93.5, O(2)–Cu(1)–N(3) 90.9, N(1)–Cu(1)–N(3) 162.4, O(1)–Cu(1)–N(4) 91.5, O(2)–Cu(1)–N(4) 95.1, N(1)–Cu(1)–N(4) 109.1, N(3)–Cu(1)–N(4) 87.7. Расстояние медь...медь 8.212 Å.

азот (1.283—1.312 Å) [31].

Поскольку в исследуемых координационных соединениях расстояние металл...металл дости-

гает 7—9 Å, можно было ожидать независимого магнитного поведения парамагнитных центров. Это предположение подтверждается магнетохимическим исследованием соединений 1.1—1.4, для которых $\mu_{эф} \sim 1.8$ М.Б. и не зависит от температуры в диапазоне 298—77 К. Это означает, что при наличии обменных взаимодействий в этих комплексах обменный параметр $-2J$ не должен превышать 10 см^{-1} [4].

Спектры ЭПР замороженных растворов 1.1—1.4 имеют плохо разрешенную анизотропную сверхтонкую структуру, что для моноядерных комплексов Cu (II) в общем не типично. Поскольку тонкая структура, обусловленная анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также не разрешается, такие спектры можно интерпретировать как суперпозицию сверхтонкой и тонкой структуры при близких значениях констант ТС и СТС.

В спектрах ЭПР жидких растворов комплексов 1.1—1.4 наблюдается хорошо разрешенная СТС от двух эквивалентных атомов меди (II) (рис. 5, б). Поскольку подобные спектры для димерных комплексов меди (II) с ацилидгидразонами наблюдались впервые, остановимся на их интерпретации более подробно.

Спектры ЭПР моноядерных комплексов с $S = 1/2$ без учета дополнительной СТС (ДСТС) от лигандов описывается спиновым гамильтонианом (СГ) следующего вида [32]:

$$H = \beta S_i g_i H + S_i A_i I_i, \quad (2)$$

где g_i — g -тензор; A_i — тензор сверхтонкого взаимодействия. Если два моноядерных фрагмента образуют димер, в котором парамагнитные ионы связаны изотропным обменом, то СГ в первом приближении принимает следующий вид:

$$H = H_1 + H_2 - 2JS_1S_2 = \beta(S_1 + S_2)gH + (S_1 + S_2)(A/2)(I_1 + I_2) + (S_1 -$$

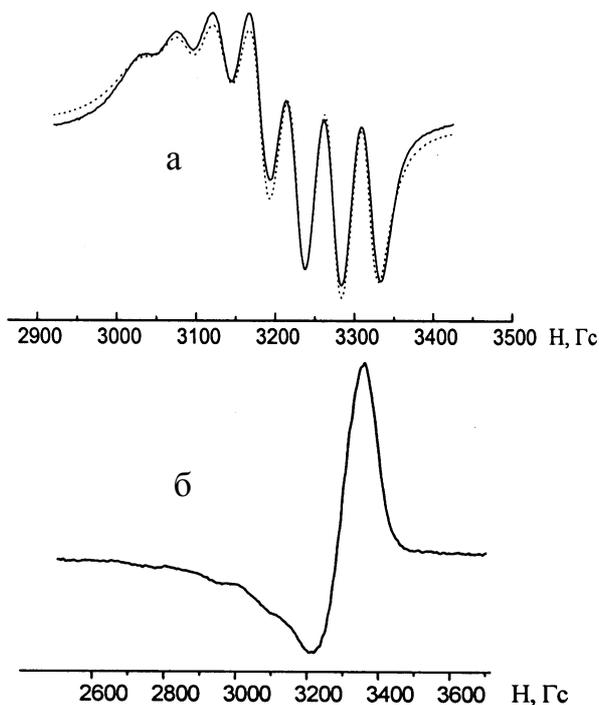


Рис. 5. Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса 1.2 (а) (сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная — теоретическая) и замороженного при 77 К раствора комплекса 1.3 (б).

$$-S_2)(A/2)(I_1 - I_2) - 2JS_1S_2 = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2) + (S_1 - S_2)(A/2)(I_2 - I_1) - g[S(S + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)], \quad (3)$$

где при $S_1 = S_2 = 1/2$ полный спин $S = S_1 + S_2$ принимает значения 0 или ± 1 . Однако, как показано в работе [4], при малой величине $|-2J|$ возможно появление синглет-триплетных переходов или смешивание ядерных состояний синглета и триплета оператором $(S_1 - S_2)(A/2)(I_1 - I_2)$, входящим в уравнение (3). В обоих случаях должен наблюдаться спектр, который сильно отличается от простой последовательности семи линий. Поскольку экспериментально наблюдаются именно простые спектры, обменный параметр должен удовлетворять соотношению $|-2J| \gg hv, |A|$. При соблюдении этого условия СГ (3) сводится к эффективному СГ триплетного состояния:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2). \quad (4)$$

Из общих соображений следует, что СГ (4) должен содержать вклад анизотропного спин-спинового взаимодействия, так что полный СГ для три-

плетного состояния имеет следующий вид:

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2) + SDS, \quad (5)$$

где тензор D представляет собой сумму так называемых обменных (D_{ex}) и диполь-дипольных (D_{dd}) вкладов. Для D_{ex} справедлива оценка [5]:

$$|D_{ex}| \approx -2J' \cdot (\Delta g/g)^2, \quad (6)$$

где $-2J'$ — обменный параметр в возбужденном состоянии димера; Δg — отклонение величины g -фактора димера от g -фактора свободного электрона.

В приближении точечных диполей

$$|D_{dd}| \approx \beta^2/r^3, \quad (7)$$

где r — расстояние металл...металл.

В комплексах 1.1–1.4 величина r превышает 6 \AA , поэтому для них $|D_{dd}| < 0.01 \text{ см}^{-1}$. Оценка $|D_{ex}|$ зависит от степени анизотропности g -фактора и величины обменного параметра. Как известно, для комплексов рассматриваемого типа $(\Delta g/g) \approx 0.1$. Поэтому для них $|D_{ex}| \approx 0.01(-2J)$. Для соединений 1.1–1.4 значения $-2J$ неизвестны. Однако полученные результаты позволяют их оценить. Действительно, в экспериментальных спектрах жидких растворов эффекты вращательного усреднения приводят к полному исчезновению анизотропии. В соответствии с теорией вращательной релаксации это означает, что $|g\beta H|, |A|, |D|$ много меньше частоты вращения молекул $1/j_R$. В мономерных комплексах $|g\beta H|, |A| < 1/j_R$. Однако из вида спектров замороженных растворов комплексов 1.1–1.4 (рис. 5, а) следует, что для них $|D| \approx |g\beta H|, |A|$, то есть условие усреднения $|D| < 1/j_R$ выполняется. Кроме того, из соотношений $|D_{ex}| \approx |D| \approx |g\beta H|, |A| \approx 0.01\text{--}0.02 \text{ см}^{-1}$ и $|-2J| \approx 100|D_{ex}|$ легко находим, что $|-2J| \approx 1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку для комплексов 1.1–1.4 справедливы неравенства $|J| \gg hv, |A|; |D| < 1/j_R$, спектры ЭПР их жидких растворов должны хорошо описываться СГ (4). С целью проверки этого вывода была проведена обработка опытных данных методом наилучшего приближения между экспериментальными спектрами и теоретическими спектрами, отвечающими СГ (4).

Поскольку расщепление СТС невелико ($\approx 40 \text{ Гс}$), использовались решения СГ (4) в первом порядке теории возмущений:

$$hv = g_0\beta HM + (A/2)M(m_1 + m_2), \quad (8)$$

где $M = -1, 0, 1$ — проекции электронного спина,

Параметры спектров ЭПР для некоторых спейсерированных димеров меди (II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот*

Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$
1.1–1.4	2.092–2.097	43.6–45.7	10.4–10.8	2.045–2.107	66.7–75.5, 71.5–80.9
1.1–1.4	2.092–2.097	43.6–45.7	11.1–11.3	2.115–2.116	36.2–38.7
1.5	2.096–2.105	76.2–82.9**, 81.6–88.8***	11.4–11.8	2.045–2.107	61.2–76.0, 65.2–81.4
2.1–2.4	2.110	38.5–40.5	12.1–12.4	2.110–2.117	38.1–40.3
2.5	2.109	77.5	12.5	2.110	72.1
3.1–3.5	2.117–2.144	51.1–66.9	13.1–13.4	2.110–2.114	37.2–39.0
4.1–4.4	2.116–2.142	54.5–63.3	13.5	2.110	72.1
5.1–5.4	2.136–2.141	52.4–56.0	14.1–14.4	2.112–2.116	36.5–37.1
6.1–6.4	2.145–2.146	54.1–55.2	14.5	2.109	71.8
7.1–7.4	2.132–2.137	52.4–53.2	15.1–15.4	2.113–2.115	35.9–37.3
8.1–8.4	2.105–2.112	33.1–39.9	15.5	2.113	69.5
8.5–8.8	2.104–2.110	71.4–77.2**, 76.5–82.7***	16.1–16.4	2.109–2.112	31.7–43.2
9.1–9.3	2.112–2.116	35.1–36.2	16.5	2.109	72.7
9.4–9.8	2.106–2.110	66.5–73.1, 71.3–78.3	17.1–17.4	2.112	38.0–39.4
10.1–10.3	2.111–2.113	32.5–35.5	17.5	2.109	73.5

* В номере соединения первая цифра указывает его тип, вторая — число звеньев в полиметиленовой цепочке; ** A_{Cu} — для изотопа медь-63; *** A_{Cu} — для изотопа медь-65.

а $m_1, m_2 = -I_p \dots I_i$ — проекции ядерного спина (для атомов меди $I = 3/2$). Отсюда легко находятся выражения для резонансных полей разрешенных переходов:

$$H_p = hv/g_0\beta M - (A/2g_0\beta)(m_1 + m_2). \quad (9)$$

Теоретические спектры строили путем суммирования формы линии индивидуальных переходов, центрированных вокруг H_p по методике, описанной в работе [33]. Найденные параметры наилучшего приближения при минимальных остаточных значениях F приведены в таблице.

Рассмотрим полученные результаты. Прежде всего, отметим, что значения $g = 2.10$ близки к известным для моноядерных комплексов Cu (II) с аналогичной координационной сферой [2O,2N] [11]. Это означает, что образование спейсерированного димера не приводит к существенным изменениям в геометрическом и электронном строении моноядерных фрагментов. Константа СТС от ядер меди в два раза меньше, чем в мономерных комплексах меди с координационной сферой [2O,2N] и точно соответствует аналогичной константе в димерах меди, которая наблюдается в

поликристаллических порошках на запрещенном переходе с $\Delta M_S = 2$ [4, 5].

Таким образом, исследованные биядерные соединения меди 1.1–1.4 характеризуются наличием обменных взаимодействий, которые практически полностью исчезают при увеличении n до значений 5–8. Очевидно, что длина полиметиленовой цепочки (спейсера) оказывает существенное влияние на возможность осуществления спин-спиновых обменных взаимодействий.

Очень сильное влияние на возможность обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку оказывают изменения в природе триденатного хелатирующего лиганда. Так, замена одной метильной группы в ацетилацетонатном лиганде на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифторацетилацетона ($2.n$) при $n = 1–4$ наблюдается семь линий сверхтонкой структуры, то есть спектр имеет форму, аналогичную приведенной на рис. 5, б [16]. Слабое влияние электроноакцепторной CF_3 -группы на спектры ЭПР исследуемых спейсерированных димеров можно объяснить ее расположе-

нием вдали от предполагаемого канала обменных взаимодействий (рис. 2). Введение еще одной трифторметильной группы при переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов гексафтор-ацетилацетона (соединения 3.*n*) подавляет обменные взаимодействия и в спектрах ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из четырех линий СТС независимо от значения *n*.

К аналогичному результату приводит использование при синтезе спейсерированных димеров некоторых других β-дикетонных, таких как бензоилацетон (соединения 4.*n*), 3-метилбензоилацетон (соединения 5.*n*) [17], 3-метилацетилацетон (соединения 6.*n*) и 6-пропилундекандион-5,7 (соединения 7.*n*) [18]. Этот несколько неожиданный результат можно объяснить переориентацией магнитных орбиталей, препятствующей обменным взаимодействиям. Ранее [34] подобное явление наблюдалось при изучении обменных взаимодействий в димерных комплексах меди с оксалатным мостиком.

Для расширения круга спейсерированных димеров с алифатическим мостиком были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразами салицилового альдегида (соединения 8.*n*). Исследована серия, начиная с производных малоновой кислоты (*n* = 1) и заканчивая ацилдигидразами себаценовой кислоты (*n* = 8) [20—24]. Для объективного подтверждения строения соединений данного типа структура комплекса 8.3 расшифрована по данным рентгеноструктурного эксперимента. Было установлено, что комплекс имеет биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком и расположены на расстоянии 9.182 Å (рис. 3). Казалось бы, что при столь большом расстоянии парамагнитные центры должны вести себя независимо друг от друга. Тем не менее, в спектрах ЭПР растворов комплексов 8.*n* на основе салицилиденгидразонов с *n* = 1—4 наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Гс, что свидетельствует о взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Как видно из данных таблицы, спектры для комплексов 4.*n* с *n* = 1, 2 и *n* = 3, 4 имеют близкие значения *g*-фактора и констант СТС. Увеличение полиметиленовой цепочки до 5—8 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения и в спектре ЭПР наблюдает-

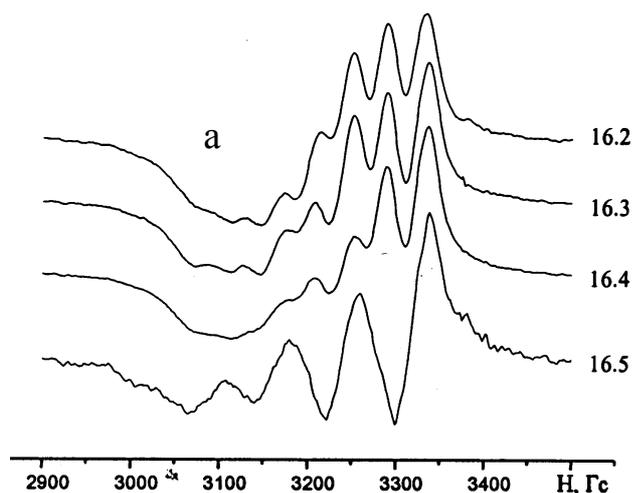
ся обычный для мономерных комплексов меди (II) сигнал из 4 линий СТС с константой 72—83·10⁻⁴ см⁻¹ (*g* = 2.10—2.11), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

С целью изучения влияния природы заместителей в ароматическом кольце ацилдигидразонов салицилового альдегида на характер исследуемого обменного взаимодействия были изучены мономерные биядерные комплексы меди (II) с ацилдигидразами 5-бром- (соединения 9.*n*) и 2,4-дигидроксибензальдегида (соединения 10.*n*), а также 2-гидроксиафталин-1-карбальдегида (соединения 11.*n*) [23, 24]. Было установлено, что изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов арилзамещенных гидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислот (*n* = 1—3) содержат сигнал из семи линий СТС. При увеличении числа σ-связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метиленовой группы происходит изменение формы спектра ЭПР и для растворов комплексов гидразонов адипиновой кислоты (*n* = 4) наблюдается сигнал из четырех линий СТС. Таким образом, введение в бензольное кольцо ацилдигидразонов салицилового альдегида (соединения 9.*n*—11.*n*) заместителей разной природы снижает проводимость спиновой плотности через полиметиленовый мостик.

Как уже отмечалось, ацилгидразоны предоставляют широкие возможности для модифицирования пространственного и электронного строения бинуклеирующего пролиганда и целенаправленного молекулярного дизайна спейсерированных димеров. Одним из путей видоизменения структуры ацилдигидразона является использование различных карбонильных соединений. К настоящему времени, кроме спейсерированных димеров меди (II) на основе ацилдигидразонов β-дикетонных и 2-гидроксибензальдегидов, довольно подробно изучены биядерные координационные соединения на основе ацилдигидразонов жирно-ароматических кетонных. Исследована серия комплексов, полученных на основе продуктов конденсации гидразидов дикарбоновых кислот с *n* = 1—5 и 2-гидроксиацетофенона или его 5-замещенных (СН₃, Cl, Br, NO₂) [25, 26, 29, 30].

В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона с *n* = 1—4 (соединения 12.*n*) 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 (таблица).



Семилинейные спектры ЭПР наблюдались только для растворов комплексов 17.2—17.4 (рис. 6, а). Можно предположить, что пентаметиленовая цепочка имеет критическую длину, препятствующую реализации слабых обменных взаимодействий между катионами меди (II) в комплексах данного типа.

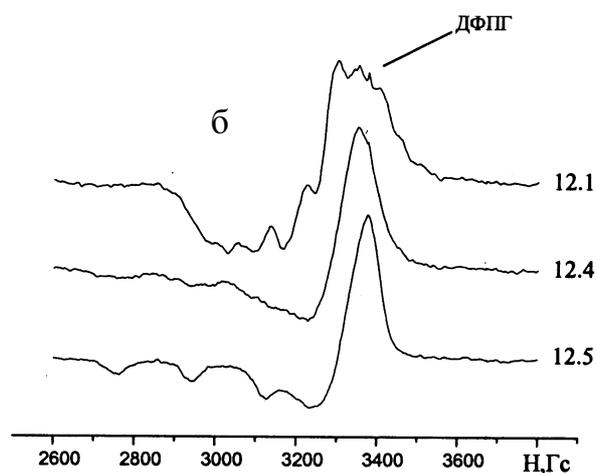


Рис. 6. Спектры ЭПР комплексов меди (II) с ацилдигидразами: а — 2-гидроксипропиофенона в жидких растворах (толуол – пиридин); б — 2-гидроксиацетофенона в замороженных растворах (толуол—пиридин) при 77 К.

Аналогичные спектры наблюдались и для комплексов на основе ацилдигидразонов 5-замещенных производных 2-гидроксиацетофенона (соединения 13.*n*—16.*n*). Нечувствительность обменных взаимодействий к природе заместителей в бензольном кольце для спейсерированных димеров на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона, в отличие от комплексов производных салицилового альдегида (соединения 9.*n*—11.*n*), можно объяснить сильным положительным индуктивным эффектом метильной группы, связанной с углеродом азометинового фрагмента. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик за счет дальнейшего увеличения положительного индукционного эффекта алифатической части кетона. С этой целью были синтезированы и изучены координационные соединения на основе ацилдигидразонов 2-гидроксипропиофенона (соединения 17.*n*) [27, 28]. Однако увеличение электронодонорной способности алифатического радикала не позволило увеличить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку.

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР замороженных растворов комплексов 12.*n*—16.*n* при 77 К (характерный вид спектров приведен на рис. 6, б). Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией и основным состоянием $d_{x^2-y^2}$, 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 кислот ($n = 1$ или 2), в параллельной ориентации видна сверхтонкая структура из семи линий с половинной константой ($A_{\parallel} \approx 70$ Гс) и слабо проявляются линии тонкой структуры. При увеличении n до 3 и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных комплексов данного типа значением константы ($A_{\parallel} \approx 150$ Гс). Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в параллельной ориентации проявляется более четко ($A^{\text{Cu}} = 185$ Гс).

При исследовании спектра ЭПР заморожен-

ного при 77 К раствора спейсерированного димера 15.1 удалось получить достаточно хорошо разрешенный сигнал, в котором видна как тонкая, так и сверхтонкая структура (рис. 7). Спектр содержит семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Линии расположены неэквидистантно, расстояние между ними заметно увеличивается с возрастанием напряженности магнитного поля и снова уменьшается между двумя последними компонентами. Среднее расстояние между линиями составляет 68.5 Гс. Кроме семи линий СТС, наложенных на сигнал перпендикулярной ориентации ($g_{\perp} = 2.053$), видны еще две слабые линии в сильном поле. Особенно хорошо тонкая структура видна на второй производной.

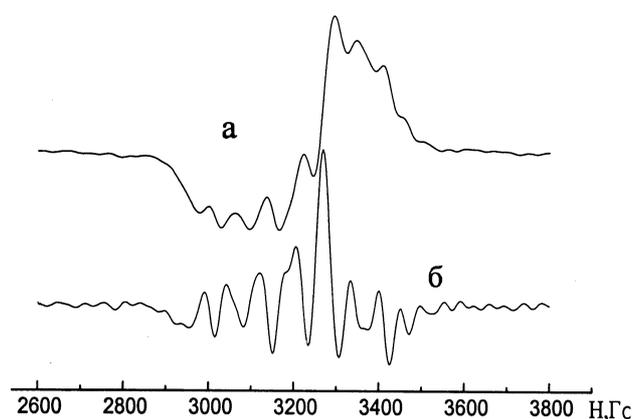


Рис. 7. Спектр ЭПР комплекса 15.1 в замороженном растворе (толуол—пиридин) при 77 К: *a* — первая; *b* — вторая производная.

Использование резонансных полей линий слабых компонент тонкой структуры позволяет рассчитать положение остальных полос компонент сильного поля и величину константы тонкой структуры D_{\parallel} (74 Гс или 0.0074 см^{-1}). Как уже отмечалось, тензор D может быть представлен как сумма обменных (D_{ech}) и диполь-дипольных вкладов (D_{dd}). Согласно формуле (7), последний вклад обратно пропорционален кубу расстояния между парамагнитными центрами. По данным рентгеноструктурного анализа спейсерированный димер на основе ацилдигидраза малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона имеет расстояние между катионами меди около 7 \AA , что позволяет считать диполь-дипольное взаимодействие в соединении 15.1 пренебрежимо малым. Подстановка полученных данных в приведенную

выше формулу (6) приводит к величине $-2J' \sim 1 \text{ см}^{-1}$. Более точная оценка дает величину $-2J' \approx 2\text{—}6 \text{ см}^{-1}$ и, хотя известно, что величина обменного параметра в возбужденном состоянии димера может значительно отличаться от величины обменного параметра в основном состоянии [5], полученное значение можно использовать как приближенную оценку $-2J$. Следует отметить, что полученная величина практически совпадает с ранее выполненной оценкой обменного параметра для родственного комплексу 15.1 спейсерированного димера 1.1, синтезированного на основе ацилдигидраза ацетилацетона и величиной ($-2J = 3 \text{ см}^{-1}$), рассчитанной по данным магнетохимического эксперимента для спейсерированного димера, в котором координационные полиэдры меди (II) связаны диметиленовым спейсером [35].

Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса 15.1 при комнатной температуре содержит интенсивную обменно-суженную линию с g -фактором, равным 2.11. Понижение температуры до 77 К приводит к заметному увеличению интенсивности поглощения и появлению в области слабых полей очень слабого сигнала запрещенного перехода ($\Delta M_S = \pm 2$) с $g = 4.18$, характерного для димерных комплексов меди (II). В спектрах ЭПР поликристаллических образцов остальных спейсерированных димеров на основе ацилдигидразонов запрещенный переход не проявляется, наблюдается только интенсивный сигнал разрешенного перехода ($\Delta M_S = \pm 1$) с величиной g -фактора ≈ 2.1 .

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что, несмотря на значительное расстояние между парамагнитными центрами, в спектрах ЭПР спейсерированных димеров меди наблюдаются, хотя и менее выражено, все особенности, характерные для спектров ЭПР обменных димеров. Причиной этого являются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами с величиной обменного параметра $-2J \approx 1 \text{ см}^{-1}$. Можно предположить несколько вариантов каналов обменных взаимодействий между катионами меди (II) в биядерных комплексах с ацилдигидразами дикарбоновых кислот:

- 1) образование феноксимостиков между катионами меди (II) с возникновением внутри- или межмолекулярных димерных фрагментов Cu_2O_2 ;
- 2) стэкинг-взаимодействие между псевдоароматическими системами, образованными за счет

делокализации двойных связей в хелатных циклах координационной сферы;

3) косвенный обмен (сверхобмен) через систему σ -связей алифатического мостика ацилдигидразола.

Условия записи спектров ЭПР позволяют отбросить первый из рассматриваемых механизмов, поскольку низкие концентрации комплекса ($1-5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) препятствуют межмолекулярному взаимодействию, а наличие большого избытка основания Льюиса приводит к разрыву оксомостиков между катионами меди. Это предположение подтверждается работами по ЭПР-спектроскопическому исследованию координационных соединений меди (II) с салицилиденгидразолами монокарбоновых кислот [23]. Установлено, что спектры ЭПР жидких растворов этих комплексов, независимо от длины алифатического радикала, имеют типичную для мономерных комплексов меди (II) форму из четырех линий СТС с параметрами: $g = 2.106-2.107$ и $a^{\text{Cu}} = 77.5-78.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Этот результат свидетельствует о малой вероятности образования димерных структур с участием феноксидных мостиков для исследуемых спейсерированных димеров в условиях записи спектров ЭПР.

Межмолекулярные стэкинг-взаимодействия между хелатными циклами и бензольными кольцами гидразола были обнаружены при рентгеноструктурном исследовании кристаллической структуры комплекса меди с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона (соединение 16.1). Ранее было показано, что появление СТС из семи линий может быть вызвано взаимодействием между катионами меди (II) при упаковке мономерных комплексов в димерные стопки (стэкинг) как в кристаллическом состоянии [36], так и в замороженном растворе [37]. В последнем случае вид спектра очень сильно меняется при изменении концентрации комплекса. В концентрированных растворах видна СТС из семи линий, в то время как в разбавленных растворах наблюдается СТС из четырех линий за счет диссоциации димеров. Спектры ЭПР синтезированных нами спейсерированных димеров меди (II) на основе ацилдигидразонов инвариантны относительно концентрации. Это свидетельствует о том, что образование канала обмена за счет межмолекулярных стэкинг-взаимодействий в данном случае не является определяющим.

Таким образом, единственным возможным

каналом для осуществления спин-спиновых обменных взаимодействий между неспаренными электронами двух катионов меди (II) в изученных спейсерированных димерах меди (II) остается сверхобмен через систему σ -связей полиметиленовой цепочки ацилдигидразола $\text{Cu-N-N-C-(CH}_2)_n\text{-C-N-N-Cu}$. Конкретный механизм переноса спиновой плотности через систему σ -связей полиметиленовой цепочки, по-видимому, связан с эффектами спиновой поляризации, при которой неспаренный электрон спин-поляризует цепочку σ -связей полиметиленового мостика, приводя к возникновению на атомах углерода некомпенсированной спиновой плотности [38]. В пользу данного предположения свидетельствует сильное влияние на интенсивность спин-спиновых обменных взаимодействий длины алифатического мостика, а также подавление обменных взаимодействий в комплексах ацилдигидразонов гексафторацетилацетона (3.л), в которых N-связанная CF_3 -группа создает значительный дефицит электронной плотности в цепочке, по которой осуществляется обмен.

РЕЗЮМЕ. Узагальнено результати дослідження біядерних комплексів купруму (II) з ацилдигідрозонами насичених дикарбонових кислот. Показано, що в цих комплексах реалізуються слабкі антиферромагнітні спин-спінові обмінні взаємодії між йонами купруму, незважаючи на велику відстань між парамагнітними центрами (7–9 Å). Ці суперобмінні взаємодії найкраще проявляються в ЕПР-спектрах рідких розчинів як сім ліній надтонкої структури від двох еквівалентних атомів купруму. Аналізуються можливі механізми передачі суперобмінних взаємодій на велику відстань в таких спейсерованих димерах.

SUMMARY. The results of investigations of spaced binuclear copper (II) complexes with acyldihydrazones of dicarboxylic acids are summarized. Weak antiferromagnetic spin-spin exchange interactions were found in these complexes in spite of large distance between the paramagnetic sites (7–9 Å). Such the superexchange interactions are best reflected in EPR spectra of liquid solutions in the form of seven-line hyperfine structure from two equivalent copper nuclei. The mechanisms responsible for long-distance superexchange interaction in such spaced dimers are considered.

1. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Мир, 1989.
2. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. -СПб.: Наука, 1994.
3. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.М.

- // Успехи химии. -2003. -**72**, № 12. -С. 1123—1139.
4. *Smith T.D., Pilbrow Y.R.* // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -**13**. -С. 173—278.
 5. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. -М.: Химия, 1972.
 6. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
 7. Ракитин Ю.В., Волков В.В., Калинин В.Т. // *Координац. химия.* -1981. -**7**, № 11. -С. 1622—1626.
 8. Коган В.А., Луков В.В. // Там же. -1993. -**19**, № 6. -С. 476—486.
 9. *Barr M.E., Smith P.H., Antholine W.E., Spencer V.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* -1993. -Р. 1649—1652.
 10. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. -М.: Наука, 1974.
 11. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. -М.: Наука, 1990.
 12. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
 13. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // Неорган. материалы. -1994. -**30**, № 11. -С. 1424—1428.
 14. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. // *Координац. химия.* -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.
 15. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Уч. зап. Симферопольского ун-та. -1998. -**46**, № 7. -С. 190—195.
 16. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* -2002. -№ 4. -С. 585—589.
 17. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // *Укр. хим. журн.* -2003. -**69**, № 12. -С. 67—70.
 18. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Там же. -2007. -**73**, № 2. -С. 74—77.
 19. Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Ларин Г.М., Чернега А.Н. // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. Биология и химия. -2006. -**19(58)**, № 2. -С. 139—143.
 20. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. // *Коор-динац. химия.* -1998. -**24**, № 3. -С. 222—227.
 21. *Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A.* // *Mendeleev Commun.* -1999. -№ 4. -Р. 129—130.
 22. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. // *Журн. неорган. химии.* -2000. -**45**, № 6. -С. 1010—1015.
 23. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* -2001. -№ 5. -С. 777—783.
 24. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я. // *Укр. хим. журн.* -2000. -**66**, № 11. -С. 10—13.
 25. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* -2002. -№ 12. -С. 2107—2111.
 26. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* -2003. -№ 6. -С. 1230—1233.
 27. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. // Докл. РАН. -2003. -**390**, № 5. -С. 627—630.
 28. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Чернега А.Н. // *Изв. РАН. Сер. Хим.* -2004. -№ 5. -С. 740—743.
 29. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. // Там же. -2005. -№ 8. -С. 1752—1757.
 30. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. // Там же. -2007. -№ 2. -С. 229—233.
 31. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* -1987. -Pt. 2. -№ 12. -S. 1—19.
 32. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. В 2 т. -М.: Мир, 1972.
 33. Ларин Г.М., Зверева Г.А., Минин В.В., Ракитин Ю.В. // *Журн. неорган. химии.* -1988. -**33**, № 8. -С. 2011—2014.
 34. *Kahn O.* // *Angew. Chem.* -1985. -**97**. -S. 837—853.
 35. *Chiari B., Hatfield W.E., Piovesana O. et al.* // *Inorg Chem.* -1983. -**22**, № 22. -P. 1468—1473.
 36. *Snaathorst D., Doesburg H.M., Perenboom J.A.A., Keijzers C.P.* // *Ibid.* -1981. -**20**, № 8. -P. 2526—2532.
 37. *Das S., Muthukumaragopal G.P., Pal S.* // *New. J. Chem.* -2003. -№ 7. -P. 1102—1107.
 38. Ларин Г.М. // *Координац. химия.* -1992. -**18**, № 7. -С. 699—728.

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 01.07.2008