

Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот

Г.М.Ларин, В.В.Минин, В.Ф.Шульгин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495)954–1279

Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского

95007 Симферополь, просп. В.И.Вернадского, 4, Украина, факс 38(065)223–2310

Обобщены и систематизированы результаты исследования слабых спин-спиновых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот, в которых координационные полиэдры соединены полиметиленовым мостиком.

Библиография — 51 ссылка.

Оглавление

I. Введение	476
II. Сверхтонкое взаимодействие	477
III. Спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II)	479
IV. Синтез биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот	480
V. Строение биядерных комплексов меди(II) с метиленовыми мостиками	480
VI. Магнитные свойства биядерных комплексов меди(II)	482
VII. Заключение	489

I. Введение

Одна из фундаментальных идей квантовой химии — гипотеза о делокализации электронов в молекулах — позволила по-новому взглянуть на теорию химической связи. Многие экспериментальные факты, не укладывавшиеся в рамки классической теории, удалось объяснить исходя из представлений о частичной делокализации электронов в молекулах. Однако в течение многих лет эта плодотворная идея оставалась лишь предположением, так как не имела экспериментальных доказательств. Они были получены при изучении сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР органических радикалов¹ и

дополнительной сверхтонкой структуры от атомов лигандов в спектрах комплексных соединений.² Такие структуры впервые были зарегистрированы в 1953 г. при исследовании методом ЭПР анион-радикала нафталина $[C_{10}H_8]^{-\bullet}$ и комплексного аниона $[PtCl_6]^{2-}$, допированного в монокристалл $Na_2[PtCl_6]$ (см.²). Наличие СТС от восьми атомов водорода в спектре анион-радикала нафталина и дополнительной СТС от шести эквивалентных атомов хлора в спектре $[PtCl_6]^{2-}$ — прямое доказательство делокализации неспаренного электрона по атомам молекулярной частицы.

Определив степень делокализации неспаренных электронов в комплексных соединениях, можно получить информацию о распределении электронной плотности в молекуле, поскольку происхождение дополнительной СТС в спектрах обусловлено взаимодействием спина неспаренного электрона со спинами ядер атомов лигандов. На основании этой информации можно судить об электронном строении соединений, т.е. об энергетическом расположении молекулярных орбиталей (МО) и характере химической связи металл–лиганд, а также о реакционной способности, каталитической активности и других физико-химических свойствах соединений.^{3–9}

В обзоре кратко изложена теория сверхтонких взаимодействий, рассмотрена проблема делокализации неспаренных электронов в органических радикалах и обсуждены возможные механизмы делокализации неспаренных электронов в биядерных комплексах меди(II), в которых координационные полиэдры соединены углеводородным мостиком.

Г.М.Ларин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии парамагнитных соединений ИОХ РАН.

В.В.Минин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)955–4805, e-mail: minin@igic.ras.ru

В.Ф.Шульгин. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии ТНУ. Телефон: (380652)60–8160, e-mail: vshul@crimea.edu

Область научных интересов авторов: синтез и исследование электронного строения координационных соединений методами спектроскопии ЭПР и квантовой химии.

Дата поступления 14 января 2008 г.

II. Сверхтонкое взаимодействие

Общая теория СТС спектров ЭПР изложена во многих монографиях (см., например,³⁻⁹). Энергия сверхтонкого взаимодействия обычно описывается следующим гамильтонианом:

$$H = g_0 g_I \beta \beta_I \sum_k \left\{ \left[\frac{(I_k - S_k) I_k}{r^3} + \frac{3(r_k S_k)(r_k I_k)}{r^5} \right] + \frac{8\pi}{3} \delta(r_k)(S_k I_k) \right\}, \quad (1)$$

где g_0 — g -фактор электрона; g_I — g -фактор ядра; β — магнетон Бора; β_I — ядерный магнетон; I_k — оператор орбитального углового момента электрона; S_k — оператор спина электрона; I_k — оператор спина ядра; r — радиус-вектор, направленный от ядра к электрону; $\delta(r_k)$ — дельта-функция Дирака, нормированная по трем направлениям. Суммирование производится по всем k неспаренным электронам.

Гамильтониан (1) состоит из двух частей: первое слагаемое (в квадратных скобках) описывает анизотропное (диполь-дипольное) взаимодействие между ядерными магнитными моментами и магнитными моментами неспаренных электронов; второе слагаемое, содержащее δ -функцию, соответствует изотропному (контактному) взаимодействию неспаренных электронов со спинами ядер. Анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия состоит из двух главных вкладов, поскольку магнитный момент электронов обусловлен отчасти их орбитальным движением и наличием у них спина. Член, включающий произведение $I_k I_k$, описывает вклад от взаимодействия между частично «замороженным» орбитальным угловым моментом электрона и ядерным спином. Остальные члены характеризуют взаимодействие ядерного магнитного момента со спиновой намагниченностью электронов вне ядра. Анизотропное взаимодействие можно рассматривать как классическое диполь-дипольное взаимодействие между двумя магнитами. Дополнительное поле H_d , создаваемое магнитным моментом ядра в зоне расположения неспаренного электрона, может быть получено непосредственно из классической теории, поэтому эта часть сверхтонкого расщепления подробно не обсуждается. Анизотропная СТС хорошо разрешается в спектрах магнитно-разбавленных монокристаллов, и часто ее удается наблюдать в спектрах ЭПР стекол, содержащих комплексы d -элементов. Если в системах реализуется непрерывный ряд значений H_d вследствие хаотического расположения осей симметрии молекул по отношению к направлению магнитного поля и осуществляются такие молекулярные движения, как вращение или трансляционные перемещения, то анизотропная СТС не разрешается и проявляется главным образом в увеличении ширины изотропных сверхтонких компонент. Для систем с изотропным g -фактором диполь-дипольное взаимодействие усредняется до нуля.

Сверхтонкое взаимодействие, которое в уравнении (1) определяется дельта-функцией Дирака $\delta(r_k)$, обуславливается появлением изотропного (контактного) сверхтонкого расщепления. δ -Функция отлична от нуля, если в точке расположения данного ядра волновая функция неспаренного электрона не равна нулю. Таким образом, необходимым условием возникновения сверхтонкого взаимодействия является конечная вероятность нахождения электрона в точке расположения ядра. Только s -орбитали отдельных

атомов, обладающие сферической симметрией, имеют плотность на ядре, не равную нулю. Волновые функции p -, d - и f -электронов, которые по форме похожи на лепестки, вытянутые в различных направлениях, имеют узел (нулевую плотность) в месте локализации ядра. Поэтому электроны, находящиеся на этих орбиталях, не дают вклада в изотропное сверхтонкое расщепление. Изотропное сверхтонкое взаимодействие часто называют контактным взаимодействием Ферми, так как оно возникает как бы в результате непосредственного «контакта» магнитных моментов электрона и ядра.

Взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с магнитным моментом ядра, в результате которого возникает СТС, можно трактовать по-разному:

— как взаимодействие ядерного магнитного момента с магнитным полем, создаваемым неспаренным электроном (это поле порядка 10^5 – 10^6 Гс);

— как взаимодействие магнитного момента неспаренного электрона с магнитным полем, создаваемым ядерным магнитным моментом.

Обе концепции дают возможность развить последовательную теорию сверхтонкого взаимодействия. Одновременное применение обоих подходов обсуждено Блини.¹⁰

Рассмотрим второй подход. Во внешнем магнитном поле (H) ядра, обладающие магнитным моментом и спином I , могут иметь только определенные ориентации этого магнитного момента, т.е. ядерный магнитный момент квантуется по направлению внешнего магнитного поля H . Ядерный магнитный момент будет иметь $(2I + 1)$ возможных ориентаций в магнитном поле. Радиочастотное поле вызывает переходы между электронными подуровнями, но не оказывает заметного влияния на ядерные магнитные моменты. Магнитный момент ядра создает в зоне расположения электрона $(2I + 1)$ значений магнитного поля H (в соответствии с $(2I + 1)$ возможными проекциями ядерного момента). Поскольку при электронных переходах ориентации ядерных магнитных моментов относительно внешнего поля не меняются, условие резонанса при наличии сверхтонкого взаимодействия можно записать в следующем виде:

$$h\nu = g\beta H_0 + \sum_i \Delta H_i m_i, \quad (2)$$

где H_0 — резонансное магнитное поле без учета сверхтонкого взаимодействия, ΔH_i — магнитное поле, создаваемое i -ой проекцией ядерного момента, m_i — i -ая проекция ядерного магнитного момента на направление поля H .

Формулу (2) удобнее выразить через напряженности внешнего магнитного поля H_i , при которых появляются компоненты СТС

$$H_i = H_0 + \sum_i \frac{\Delta H_i}{g\beta} m_i = H_0 + \sum_i A_i m_i, \quad (3)$$

где A_i — константа сверхтонкого взаимодействия i -го магнитного ядра с магнитным моментом спина неспаренного электрона.

Если неспаренный электрон в каком-либо соединении, помещенном во внешнее магнитное поле H , находится на атоме, ядро которого имеет спин I и соответствующий магнитный момент, то в этом случае зеемановские уровни неспаренного электрона расщепляются на $(2I + 1)$ подуровень в результате взаимодействия спиновых моментов электрона и ядра. Переходы между этими подуровнями приводят к

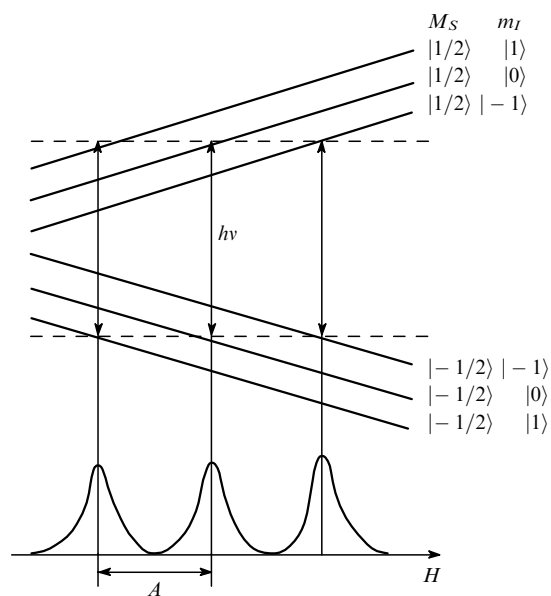
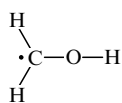


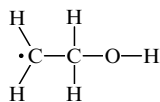
Рис. 1. Схема сверхтонкого расщепления, обусловленного взаимодействием магнитных моментов спинов электрона и ядра, в спектрах ЭПР для случая $S = 1/2$ и $I = 1$ в пределе сильных полей. M_S — магнитный момент спина, m_I — проекция ядерного спина на направление внешнего магнитного поля.

появлению СТС в спектре ЭПР (при условии разрешения). В первом приближении спектр ЭПР с СТС состоит из $(2I + 1)$ одинаково отстоящих друг от друга компонент равной интенсивности с расстоянием между ними A (рис. 1). Спектры ЭПР с равноотстоящими компонентами СТС наблюдаются для всех радикалов и для ряда парамагнитных ионов переходных элементов, имеющих небольшие ядерные магнитные моменты.

Механизм делокализации неспаренных электронов в органических радикалах разработан еще в 1965 г.^{11–14} Установлено, что делокализация неспаренного электрона в органической молекуле на большие расстояния может осуществляться только по сопряженной π -системе. Приведем несколько примеров. В спектре ЭПР радикала метилового спирта



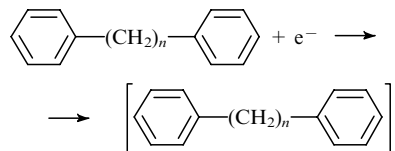
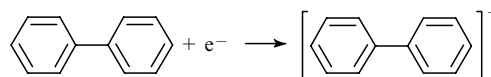
расщепление от двух протонов метиленовой группы CH_2 равно 17.3 Гс, а от протона гидроксигруппы — 1.15 Гс. В спектре ЭПР радикала этилового спирта



расщепление от двух протонов концевой метиленовой группы равно 15.3 Гс, от двух протонов мостиковой метиленовой группы — 12.5 Гс, а от протонов гидроксигруппы СТС не наблюдается.¹¹

В более поздних исследованиях для выяснения условий делокализации неспаренных электронов по молекуле органического соединения использовали в основном анион-ра-

дикалы диароматических углеводородов без мостика (бифенил) или с одним и несколькими метиленовыми мостиками:



$n = 1, 2.$

В случае анион-радикала бифенила в спектре наблюдали СТС из 23 линий от 10 протонов двух фенильных колец.

Авторы первых работ по исследованию методом ЭПР анион-радикалов дифенилметана и дифенилэтана пришли к выводу о возможности делокализации неспаренного электрона по двум фенильным кольцам через мостик CH_2 или CH_2-CH_2 . Подробно результаты этих работ изложены в монографии⁵. Однако в дальнейших более тщательных исследованиях показано, что первоначально образуются нестабильные анион-радикалы, окрашенные в синий или сине-зеленый цвет.^{12–14} Они существуют в интервале температур в резонаторе от -90 до 80°C и дают спектр ЭПР, представляющий собой квинтет с расщеплением ~ 5 Гс.

Характер спектра ЭПР и константы расщепления первичного продукта восстановления дифенилметана близки к аналогичным характеристикам спектров ЭПР анион-радикалов алкилпроизводных бензола.^{15, 16} В этих спектрах квинтет с расщеплением ~ 5 Гс возникает от взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя приблизительно эквивалентными протонами в *орто*- и *мета*-положениях бензольного кольца.

Результаты этих работ позволяют сделать заключение, что в диароматических мостиковых анион-радикалах (первичных продуктах восстановления) неспаренный электрон делокализован лишь по одному бензольному кольцу, а его делокализация через мостик CH_2 , а тем более через цепочку $(\text{CH}_2)_2$ не имеет места.

Характерно, что анион-радикалы дибензила и 1,3-дифенилпропана неустойчивы и гибнут при температуре -70 – -60°C . Квинтетный спектр анион-радикала дифенилметана уже при -80°C трансформируется в хорошо разрешенный спектр из 23 компонент СТС. Этот спектр относится к вторичному анион-радикалу, в котором неспаренный электрон делокализован по двум бензольным кольцам. Вторичный анион-радикал (бифенил) образуется при повышенных температурах за счет элиминирования метиленовой группы или полиметиленовой цепочки и непосредственного связывания двух фенильных радикалов в бифенил.

Таким образом, в результате изучения делокализации неспаренных электронов в органических радикалах сложилось мнение, что на большие расстояния делокализация этих электронов может осуществляться только по сопряженной π -системе.

Такие представления доминировали почти четверть века, до тех пор, пока не стали изучать биядерные координационные соединения меди(II), в которых два хелатных комплекса соединены между собой полиметиленовой цепочкой $(\text{CH}_2)_n$. Ниже мы подробно остановимся на обсуждении молекулярного строения и спектров ЭПР биядерных комплексов меди(II), координационные полиэдры которых связаны насыщенным алифатическим мостиком.

III. Спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II)

Димерные комплексы меди(II) привлекают внимание исследователей по следующим причинам:

— такие димеры представляют собой простейшие объекты для теоретического изучения эффектов кооперативного магнетизма;¹⁷

— изучение димерных комплексов меди перспективно с точки зрения поиска новых каталитических систем и моделирования активных центров медьсодержащих ферментов;¹⁸

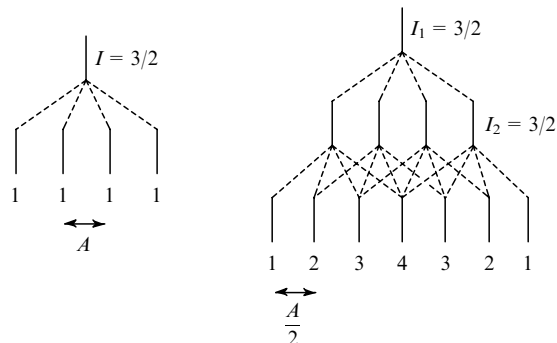
— возможности метода электронного парамагнитного резонанса наиболее полно проявляются при изучении координационных соединений меди(II).^{3–9, 19}

Суммарный спин димера, содержащего два неспаренных электрона, равен единице. На энергетической диаграмме это отражается появлением двух состояний с $S = 0$ и 1 и разностью энергий между ними, равной $-2J$ (рис. 2). В случае антиферромагнитного взаимодействия состояние с $S = 0$ имеет более низкую энергию. Поскольку энергии состояний с $M_S = 0$ и ± 1 отличаются силой межэлектронного взаимодействия, состояние с $S = 1$ расщеплено даже в отсутствие магнитного поля. Воздействие внешнего магнитного поля приводит к зеемановскому расщеплению уровней с $M_S = \pm 1$, которые линейно расходятся с увеличением напряженности поля. Поскольку правила отбора разрешают только переходы с $\Delta M_S = \pm 1$, в изотропном спектре ЭПР должна наблюдаться тонкая структура в виде двух сигналов с расстоянием, равным удвоенному параметру расщепления в нулевом внешнем магнитном поле ($2D$). Тетрагональное искажение координационного полиэдра и понижение симметрии ближайшего окружения катиона меди(II) приводит к смещению уровней на величину $2E$. Кроме этого, в спектрах ЭПР димерных комплексов меди(II) часто регистрируются сигнал запрещенного перехода с $\Delta M_S = \pm 2$ и сигналы запрещенных синглет-триплетных переходов. Если учесть возможность дополнительного расщепления энергетических уровней за счет эффектов анизотропии и исчезновение части сигналов, энергия которых не попадает в диапазон, доступный прибору, то будет понятно, почему спектры ЭПР димерных комплексов меди(II) часто довольно сложно поддаются интерпретации.

Дополнительным фактором, способствующим усложнению спектров ЭПР комплексов меди(II), является взаимодействие неспаренного электрона с магнитным ядром центрального атома, приводящее к появлению сверхтонкой структуры. Поскольку неспаренный электрон катиона меди(II) находится на $3d$ -орбитали, а с магнитным моментом ядра может взаимодействовать только электрон, занимаю-

щий s -орбиталь, то для объяснения механизма возникновения СТС обычно привлекают концепцию спин-поляризации электронной оболочки центрального атома.

Медь имеет два природных изотопа: ^{63}Cu (содержание 69.09%) и ^{65}Cu (содержание 30.91%). Ядерный спин у обоих изотопов равен $3/2$. Схема расщепления сигнала на одном и двух ядрах атома меди следующая:



Из приведенной схемы видно, что сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с одним ядром меди приводит к расщеплению сигнала на четыре компоненты равной интенсивности, расстояние между которыми соответствует константе сверхтонкой структуры. При взаимодействии электрона с двумя эквивалентными ядрами меди сигнал расщепляется на семь компонент с соотношением интенсивностей $1:2:3:4:3:2:1$. Решение спинового гамильтониана

$$H = g\beta H(S_1 + S_2) + \frac{A}{2}(S_1 I_1 + S_2 I_2) \quad (4)$$

также показывает, что константа сверхтонкой структуры для димера равна половине константы СТС для мономерного комплекса.¹⁹

Сигнал из семи линий СТС наблюдается в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов $\text{Cu(I)}-\text{Cu(II)}$, содержащих ковалентную связь металл–металл.²⁰ В этом случае реализуется так называемый прямой обмен за счет перекрытия «магнитных орбиталей» — орбиталей, содержащих неспаренный электрон. В димерах с мостиками между парамагнитными центрами реализуется косвенный обмен за счет вовлечения во взаимодействие орбиталей мостиковых лигандов. Теория косвенного обмена в биядерных комплексах, включающих парамагнитные ионы, связанные одноатомными мостиками или мостиковыми лигандами небольшого размера, а также примеры обменных димеров меди(II) рассмотрены в ряде публикаций, например в монографии¹⁷.

В последнее время повышенное внимание исследователей привлекают димеры со значительным разделением парамагнитных центров. Часто в комплексах данного типа координационные полиэдры разделены спейсером — протяженной группировкой атомов, непосредственно не связанных с центральным ионом. Особенно интересны биядерные комплексы, в которых мономерные субъединицы связаны насыщенным алифатическим мостиком. Интерес обусловлен следующим. Во-первых, длину алифатического мостика можно легко варьировать в широких пределах за счет изменения числа звеньев в полиметиленовой цепочке. Во-вторых, вследствие конформационной подвижности алифатического мостика создаются благоприятные возможности для изучения динамических эффектов. В-третьих, димеры с алифатическим мостиком обычно хорошо растворяются в малополярных органических растворителях, что позволяет изучать спектры ЭПР жидких растворов таких димеров при разных температурах. В случае димерных комплексов меди(II) обычно ис-

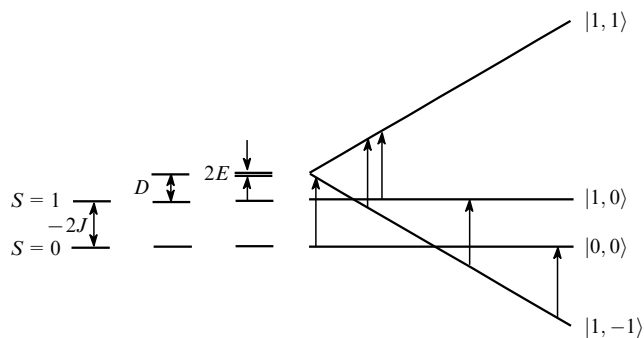


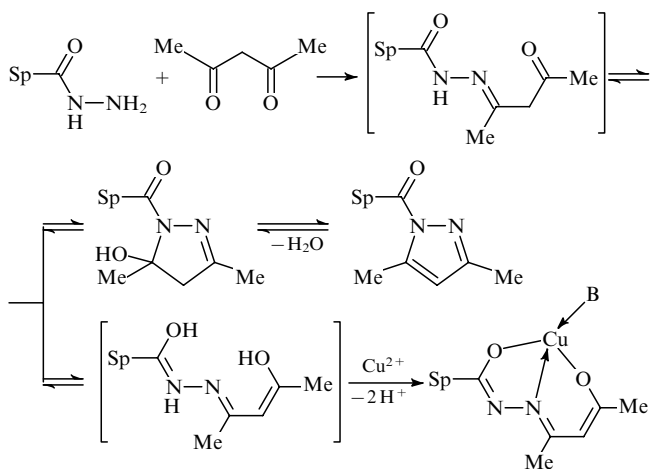
Рис. 2. Энергетическая диаграмма димера, содержащего два спин-связанных катиона меди(II), без учета СТС.

следуют спектры ЭПР кристаллов или замороженных гомогенных растворов (изотропных стекол).^{7, 19}

IV. Синтез биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот

Наиболее простым методом синтеза исследуемых координационных соединений — биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот и некоторых бифункциональных карбонильных соединений (β -дикетонов, салицилового альдегида, 2-гидроксиацетофенона и их производных) — является конденсация дигидразида дикарбоновой кислоты с соответствующим карбонильным соединением в присутствии солей меди и слабого основания (аммиака, пиридина, морфолина, пиперидина). Результаты исследования взаимодействия дигидразидов дикарбоновых кислот и ацетилацетона^{21–24} свидетельствуют о том, что реакция включает несколько этапов (схема 1, показано взаимодействие только с одним гидразидным фрагментом). Вначале образуется *N*-замещенный 5-гидрокси-3,5-диметил-4,5-дигидропиразол, который дегидратируется с образованием 3,5-диметилпиразола. Реакция, по-видимому, идет с образованием неустойчивого открытого изомера ацилдигидразона. Добавление к раствору солей меди приводит к раскрытию гетероцикла и образованию внутрикомплексных соединений с дважды депротонированной открытой формой гидразона. Чтобы произошла депротонизация лиганда, реакцию необходимо проводить в присутствии акцептора протонов.

Схема 1



Sp — спейсер, B — основание.

Наличие свободных мест в координационной сфере катиона меди позволяет ему дополнительно координировать одну или две молекулы основания или молекулы основания и растворителя, при этом реализуется координация по типу [4+1]. Аналогично ведут себя в данной реакции некоторые другие β -дикетоны (трифторацетилацетон и гексафторацетилацетон,²⁵ бензоилацетон и 3-метилбензоилацетон,²⁶ 3-метилацетилацетон и 6-пропилундекан-5,7-дион (см.²⁷)). Однако следует отметить, что исследование реакции гидразидов карбоновых кислот с асимметричными β -дикетонами заметно усложняется, так как возможно протекание конденсации по разным карбонильным группам.

Синтез биядерных комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов салицилового альдегида^{28–32} или 2-гидроксиацетофенона и их аналогов^{33–38} можно осуществить одним из трех способов:

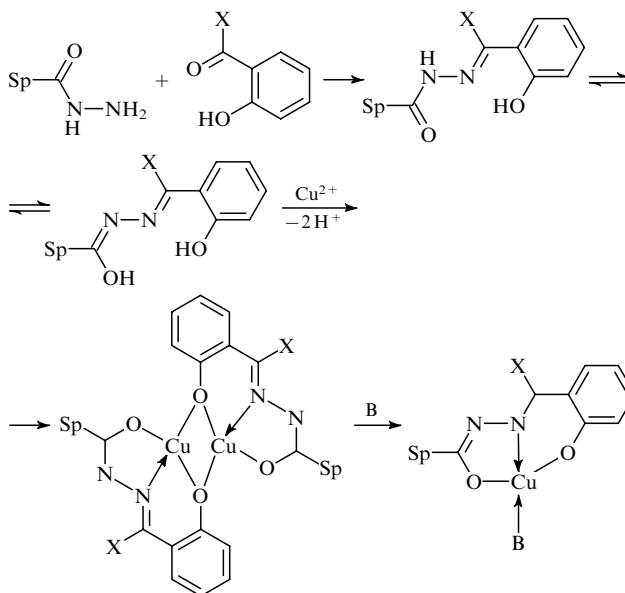
— взаимодействием соответствующего ацилдигидразона с солями меди в спиртовом растворе в присутствии акцептора протонов;

— реакцией дигидразида дикарбоновой кислоты, соответствующего карбонильного соединения и соли меди, взятых в соотношении 1:2:2, с последующей обработкой выделенного продукта избытком основания, например пиридина;

— реакцией дигидразида дикарбоновой кислоты, соответствующего карбонильного соединения и соли меди, взятых в соотношении 1:2:2, в присутствии избытка основания.

Такие реакции протекают с образованием промежуточных продуктов — полимерных комплексов, содержащих димерные фрагменты Cu_2O_2 (схема 2), характерные для фенолятов меди. Обработка полимерного комплекса избытком основания (пиридина или морфолина) приводит к разрыву феноксидных мостиков и образованию мономерных биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовым мостиком.

Схема 2

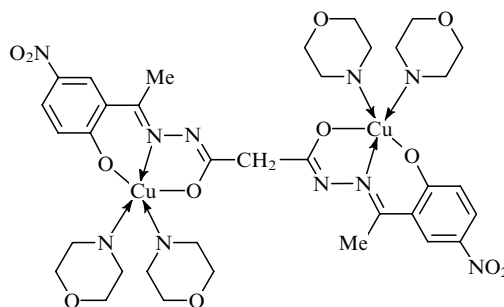


X = H, Me.

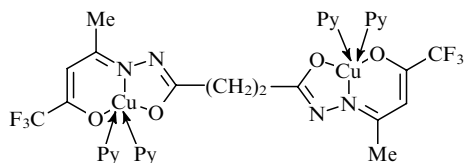
V. Структура биядерных комплексов меди(II) с метиленовыми мостиками

Для подтверждения строения и исследования структурных особенностей биядерных комплексов меди(II) был выполнен рентгеноструктурный анализ ряда соединений.

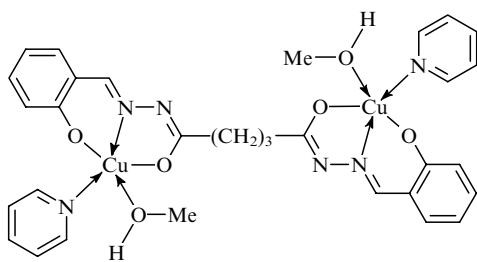
1. Комплексное соединение меди(II) с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона состава $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4 \text{Mrf}]$ (Mrf — морфолин).³⁶



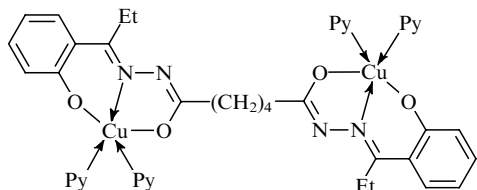
2. Комплексное соединение меди(II) с ацилгидразоном янтарной кислоты и трифторацетилацетона состава $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Py}]$ (Py — пиридин).³⁹



3. Комплексное соединение меди(II) с ацилгидразоном глутаровой кислоты и салицилового альдегида состава $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{MeOH}]$.^{29, 30}



4. Комплексное соединение меди(II) с ацилгидразоном адипиновой кислоты и 2-гидроксипропиофенона состава $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Py}]$.^{37, 38}



Строение исследованных комплексных молекул иллюстрируют рис. 3–6, на которых приведены значения наиболее важных длин связей и валентных углов.

Обобщая результаты рентгеноструктурного исследования биядерных комплексов меди с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот, можно выделить ряд их характерных особенностей.

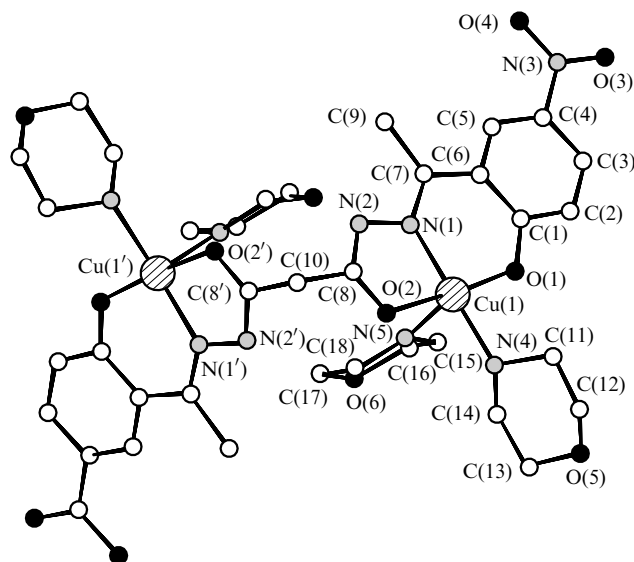


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Mrf}]$ (H_4L — малонилгидразон 5-нитро-2-гидроксиацетофенона). Здесь и на рис. 5, 6 атомы H не показаны).

Основные длины связей, Å: 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; валентные углы, град: 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.

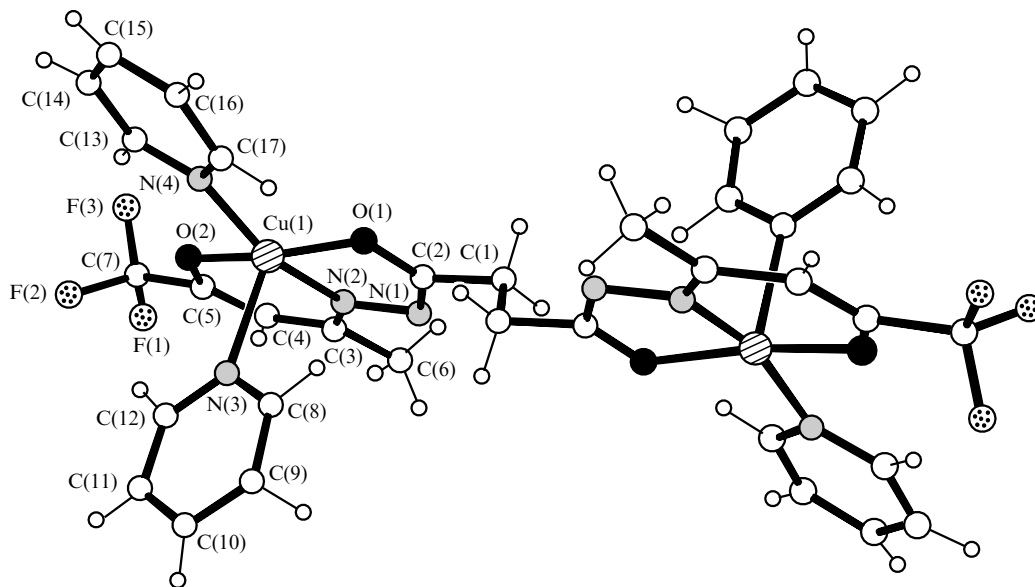


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Py}]$ (H_4L — сукцинилгидразон трифторацетилацетона).

Основные длины связей, Å: 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; валентные углы (град): 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.

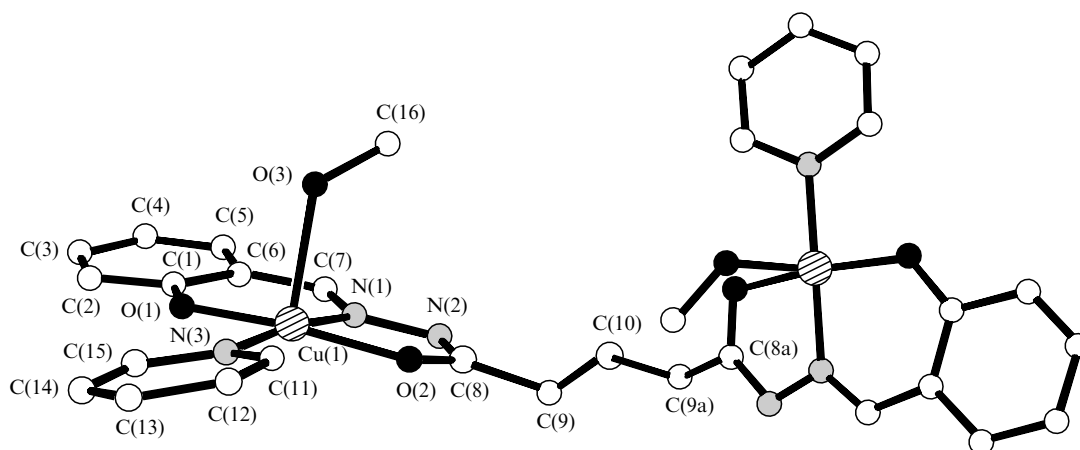


Рис. 5. Структура комплекса меди с салицилиденгидразоном глутаровой кислоты (H_4L) [$Cu_2L \cdot 2Py \cdot 2MeOH$].

Основные длины связей, Å: 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; валентные углы, град: 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.

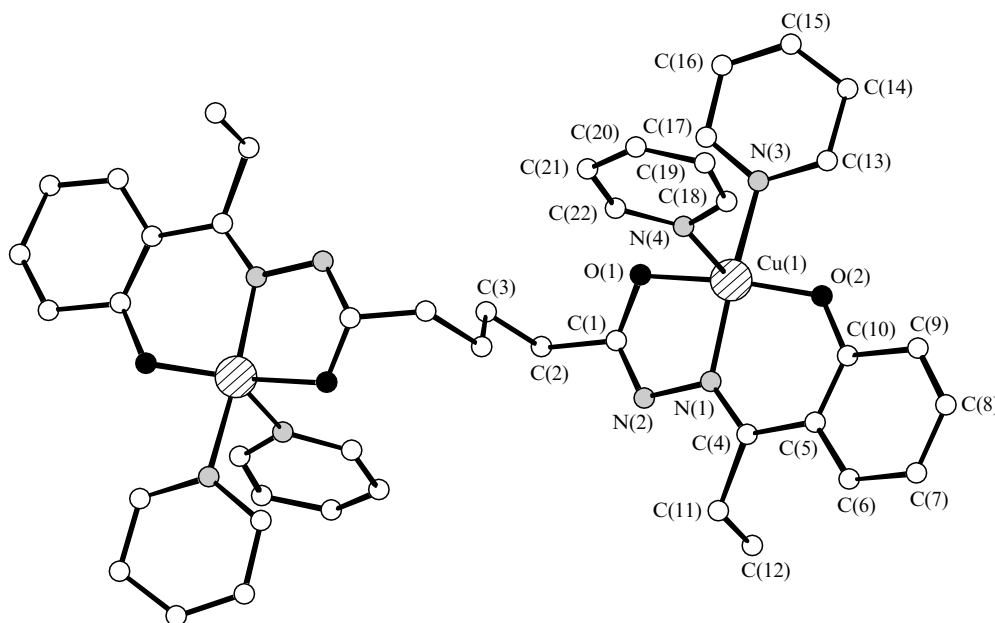


Рис. 6. Структура биядерного комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона (H_4L) [$Cu_2L \cdot 4Py$].

Основные длины связей, Å: 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; валентные углы, град: 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.

1. Комплексы содержат два структурно эквивалентных катиона меди.

2. Координационный полиэдр меди построен по типу $[4+1]$, имеет геометрию тетрагональной пирамиды и образован тремя донорными атомами ацилдигидразона и атомом азота прочно координированной молекулы основания Льюиса (пиридина или морфолина). Аксиальную позицию занимает донорный атом слабо координированной молекулы основания или растворителя (метанола).

3. Пяти- и шестичленные хелатные циклы координационного полиэдра практически копланарны. Длины связей в пределах этих циклов могут служить весомым аргументом в пользу предположения о делокализации двойных связей и образовании псевдоароматической системы.

4. Расстояние Cu–Cu увеличивается от 6.940 Å в комплексе с малоновой кислотой до 9.182 Å в комплексе с глутаровой кислотой, но неожиданно уменьшается до 8.212 Å в комплексе с адипиновой кислотой. Это можно объяснить эффектами упаковки довольно громоздкой молекулы при организации кристаллической структуры.

VI. Магнитные свойства биядерных комплексов меди(II)

Для изучения магнитных свойств биядерных комплексов меди(II) были использованы методы измерения статической магнитной восприимчивости и ЭПР-спектроскопии. Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью

пакета программ, описанного в монографии⁹. Для определения параметров спектров ЭПР экспериментальные спектры подвергали компьютерной обработке методом наилучшего приближения к расчетным спектрам путем минимизации функционала ошибки

$$F = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (Y_i^e - Y_i^t)^2 \right], \quad (5)$$

где N — число точек, Y_i^e и Y_i^t — экспериментальные и теоретические значения поглощения в i -ой точке спектра.

В качестве функции формы линии использовали свертки функций Лоренца и Гаусса.⁴⁰ В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением⁴¹

$$\Delta H = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2, \quad (6)$$

где α учитывает все эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС; коэффициент β определяется произведением g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ); m_I — проекция ядерного спина на направление внешнего магнитного поля; коэффициент γ определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в жидкости.

Поскольку комплексы с полиметиленовыми мостиками могут проявлять стереохимическую нежесткость, учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика,⁴²

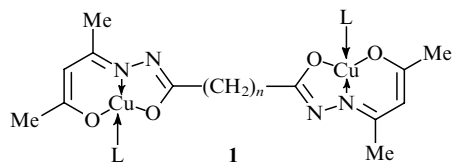
$$\Delta H_p(1, 2) = \delta(m_{I_1} - m_{I_2})^2, \quad (7)$$

где m_{I_1} и m_{I_2} — проекции ядерных спинов первого (1) и второго (2) атомов меди соответственно.

Теоретические параметры g , a , α , β , γ и δ варьировали до достижения минимума функционала ошибки (F) по методике, описанной в работе⁴³.

Статическая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ поликристаллических образцов некоторых биядерных комплексов измерена в интервале температур от 77 до 300 К относительным методом Фарадея. В полученные значения внесены поправки на температурно-независимый парамагнетизм и диамагнетизм лигандов.

Первыми были изучены соединения меди(II) **1** на основе продуктов конденсации дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот с ацетилацетоном,^{21, 22} в которых два хелатных комплекса с тридентатными бициклическими лигандами соединены между собой полиметиленовыми мостиками с $n = 0-2, 4$ или 8.



L — пиридин или пиперидин; $n = 0-2, 4, 8$.

Исследование статической магнитной восприимчивости показало, что в соединении **1** ($n = 0$) эффективный магнитный момент (μ_{ef}) уменьшается от 1.62 при 300 К до 1.26 μ_B при 77 К. Экспериментальная зависимость $\mu_{ef}(T)$ хорошо описывается в рамках модели изотропного антиферромагнитного

обмена для двух центров со спинами $S_1 = S_2 = 1/2$ при значениях обменного параметра $-2J = 80 \text{ см}^{-1}$.

В случае комплексов **1** ($n \neq 0$) значение μ_{ef} составляет $\sim 1.8 \mu_B$ и не зависит от температуры. Нижняя граница температурного интервала составляет 77 К, поэтому при наличии обменных взаимодействий в этих соединениях обменный параметр не должен превышать 10 см^{-1} .

Спектры ЭПР поликристаллических образцов **1** представляют собой обменно-суженные линии. Анизотропия g -фактора разрешается только для соединения **1** ($n = 0$), что можно объяснить особенностями кристаллической структуры или ослаблением межмолекулярного взаимодействия за счет сильного внутримолекулярного антиферромагнетизма. В спектре ЭПР димера **1** ($n = 0$) при $H = 1700 \text{ Гс}$ наблюдается запрещенный переход $\Delta M_S = \pm 2$. Известно,³ что интенсивность этого перехода пропорциональна $|D|$, где D — параметр анизотропного спин-спинового взаимодействия. Отсюда следует, что для комплекса **1** ($n = 0$) значение $|D|$ максимально.

Спектры ЭПР замороженных растворов соединений **1** имеют вид плохо разрешенной анизотропной СТС. Это нетипично для моноядерных комплексов Cu(II). Поскольку тонкая структура, обусловленная анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями, также не разрешается, такие спектры разумно интерпретировать как суперпозицию сверхтонкой и тонкой структур при близких значениях их констант.

Наиболее интересны спектры ЭПР жидких растворов комплексов **1**, содержащие хорошо разрешенную СТС от двух эквивалентных атомов меди(II) (рис. 7). Так как подобные спектры для биядерных комплексов меди(II) с ациддигидразами наблюдали впервые, остановимся на их интерпретации более подробно.

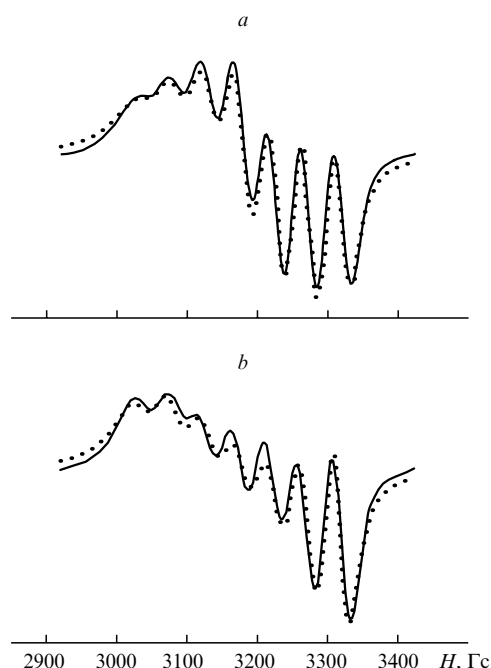


Рис. 7. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов **1** при $n = 2$ (a) и 4 (b).

Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — расчет.

Спектры ЭПР моноядерных комплексов с $S = 1/2$ без учета дополнительной СТС от лигандов описываются спиновым гамильтонианом вида³

$$\mathbf{H} = \beta S_i g_i H + S_i A_i I_i, \quad (8)$$

где g_i — g -тензор, A_i — тензор СТС от центрального иона. Если два моноядерных фрагмента образуют димер, в котором между парамагнитными ионами происходит изотропный обмен, то спиновый гамильтониан в первом приближении имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= H_1 + H_2 - 2JS_1S_2 = \beta(S_1 + S_2)gH + \\ &+ \frac{A}{2}(S_1 + S_2)(I_1 + I_2) + \frac{A}{2}(S_1 - S_2)(I_1 - I_2) - 2JS_1S_2 = \\ &= \beta SgH + \frac{A}{2}S(I_1 + I_2) + \frac{A}{2}(S_1 - S_2)(I_1 - I_2) - \\ &- g[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)], \end{aligned} \quad (9)$$

где при $S_1 = S_2 = 1/2$ полный спин $S = S_1 + S_2$ принимает значения 0 или ± 1 . Внутри синглетного состояния переходов нет. Однако, как показано в работе¹⁹, при малой величине $|-2J|$ возможно появление синглет-триплетных переходов или смешивание ядерных состояний синглета и триплета оператором $(A/2)(S_1 - S_2)(I_1 - I_2)$. В обоих случаях должен наблюдаться спектр, который сильно отличается от простой последовательности семи эквивалентных линий. Поскольку в эксперименте наблюдаются именно простые спектры, обменный параметр должен удовлетворять соотношению $|J| \gg hv, |A|$.

При наблюдении этого условия спиновый гамильтониан (9) сводится к эффективному спиновому гамильтониану триплетного состояния

$$\mathbf{H} = \beta SgH + \frac{A}{2}S(I_1 + I_2), \quad (10)$$

который (из общих соображений³) должен содержать вклад анизотропного спин-спинового взаимодействия. Поэтому полный спиновый гамильтониан для триплетного состояния будет

$$\mathbf{H} = \beta SgH + \frac{A}{2}S(I_1 + I_2) + DS^2, \quad (11)$$

где тензор D представляет собой сумму так называемого обменного (D_{ex}) и диполь-дипольного (D_{dd}) вкладов. Для D_{ex} справедлива оценка¹⁹

$$|D_{ex}| \approx -2J' \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2, \quad (12)$$

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

В приближении точечных диполей

$$|D_{dd}| \approx \frac{\beta^2}{r^3}, \quad (13)$$

где r — расстояние металл–металл.

В комплексе **1** значение r превышает 5 \AA , поэтому для них $|D_{dd}| < 0.01 \text{ см}^{-1}$. Оценка $|D_{ex}|$ зависит от степени анизотропии g -фактора и величины обменного параметра. Известно,³ что для комплексов рассматриваемого типа $(\Delta g/g) \approx 0.1$, поэтому $|D_{ex}| \approx 0.01(-2J)$. Отсюда, в частности, следует, что для комплекса **1** ($n = 0$) значение $|D_{ex}|$ может достигать $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, особенности спектров ЭПР этого соединения и обусловлены столь большой величиной $|D|$. Для комплексов **1** с $n > 0$ значения $-2J$ неизвестны.

Однако их можно оценить на основании полученных результатов. 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 моноядерных комплексах $|g\beta H|$, $|A| < 1/j_R$. Однако из спектров замороженных растворов комплексов **1** следует, что для них $|D| \approx |g\beta H|$, $|A|$, а следовательно, выполняется условие усреднения $|D| < 1/j_R$. Кроме того, из соотношений

$$|D_{ex}| \approx |D| \approx |g\beta H|, |A| \approx 0.01 - 0.02 \text{ см}^{-1}$$

и

$$|-2J| \approx 100 |D_{ex}|$$

находим: $|-2J| \approx 1 - 2 \text{ см}^{-1}$.

Отметим, что такая оценка не противоречит магнетохимическим данным и согласуется с экспериментальным значением $-2J \approx 3 \text{ см}^{-1}$, полученным для биядерного комплекса Cu(II) , в котором предполагается наличие канала спинового обмена через диметиленовую цепочку.⁴⁴

Поскольку для соединений **1** справедливы неравенства

$$|J| \gg hv,$$

$$|A| \text{ и } |D| < 1/j_R,$$

спектры ЭПР их жидких растворов должны хорошо описываться спиновым гамильтонианом (10). С целью проверки этого вывода мы провели обработку опытных данных методом наилучшего приближения экспериментальных и теоретических спектров. Расщепление СТС было невелико ($\sim 40 \text{ Гс}$), поэтому использовали решения спинового гамильтониана (10) в первом порядке теории возмущений

$$hv = g_0\beta H M_S + \frac{A}{2}M(m_1 + m_2), \quad (14)$$

где $M = -1, 0, 1$ — проекции электронного спина; $m_1, m_2 = -I_i, \dots, I_i$ — проекции ядерного спина (для атомов меди $I = 3/2$). Отсюда легко найти выражения для резонансных полей разрешенных переходов

$$H_p = \frac{hv}{g_0\beta M} - \frac{A}{2g_0\beta}(m_1 + m_2). \quad (15)$$

Рассмотрим полученные результаты, представленные в табл. 1. Прежде всего отметим, что значения $g = 2.10$ близки к известным для моноядерных комплексов Cu(II) с аналогичной координационной сферой $[2O, 2N]$.⁴⁵ Это означает, что образование биядерного комплекса не приводит к существенным изменениям геометрического и электронного строения моноядерных фрагментов. К такому же выводу приводит анализ значений параметров уширения α, β и γ , соотношения между которыми ($\alpha \gg \beta > \gamma > 0$) те же, что и для большинства моноядерных комплексов Cu(II) с плоскочастотной геометрией.⁴⁶ Некоторое увеличение β и γ в ряду соединений **1** ($n = 1, 2, 4$) легко объяснить увеличением размеров молекул, приводящим к удлинению времени вращательной корреляции.

Вместе с тем константа СТС от атомов меди в два раза меньше, чем в моноядерных комплексах меди с координационной сферой $[2O, 2N]$ и точно соответствует аналогичной константе в димерах меди, которая наблюдается в поликристаллических порошках на запрещенном переходе $\Delta M_S = \pm 2$.^{7, 19, 46}

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов меди с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот.

n	$g \pm 0.003$	$A_{Cu} \cdot 10^4$, cm^{-1}	α , Гс	β , Гс	γ , Гс	δ , Гс
Соединения 1						
1	2.092	43.6	27.5	6.1	0.28	-0.1
2	2.094	44.5	27.8	7.0	0.46	-0.29
3	2.096	44.5	27.2	3.8	-0.60	3.81
4	2.097	45.7	26.1	7.2	0.56	6.7
5	2.096	76.2, ^a 81.6 ^b	44.3	8.7	16.30	-
6	2.096	78.7, ^a 84.3 ^b	50.8	9.8	5.60	-
7	2.092	82.9, ^a 88.8 ^b	45.1	7.2	5.30	-
8	2.105	82.0	-	-	-	-
Соединения 2						
1	2.110	38.5	26.6	3.50	-1.60	3.6
2	2.110	39.6	31.5	1.90	-3.5	3.9
3	2.110	40.0	29.7	4.60	-2.6	4.0
4	2.110	40.5	30.6	8.50	0.30	7.10
5	2.109	77.5	43.7	8.29	2.09	-
Соединения 3						
1	2.144	57.0	50.0	4.60	2.00	-
2	2.141	51.1	60.0	6.20	1.1	-
3	2.118	62.1	26.7	9.4	6.5	-
4	2.117	60.1	23.3	8.10	6.4	-
5	2.117	66.9	51.1	11.6	2.6	-
Соединения 4						
1	2.111	33.1	31.6	1.9	-1.3	-1.8
2	2.112	36.0	32.0	7.8	-3.3	-1.8
3	2.106	39.9	28.1	5.8	-0.3	3.6
4	2.105	39.3	32.1	6.9	-1.2	6.4
5	2.104	71.5, ^a 76.6 ^b	51.8	10.9	2.8	-
6	2.110	71.4, ^a 76.5 ^b	46.3	13.0	2.6	-
7	2.103	77.2, ^a 82.7 ^b	42.4	9.1	2.2	-
8	2.105	76.8, ^a 82.3 ^b	40.8	9.7	2.1	-
Соединения 5						
1	2.110	38.2	29.5	3.0	-0.5	2.1
2	2.112	38.1	32.2	9.5	1.0	3.4
3	2.117	39.8	32.0	7.6	-1.1	5.3
4	2.112	40.3	32.6	8.9	-0.3	7.5
5	2.110	72.1	50.6	10.0	1.1	-
Соединения 6						
2	2.112	38.0	27.6	6.6	-0.04	2.09
3	2.112	39.4	28.8	5.8	-1.82	4.05
4	2.112	39.1	34.1	10.1	-1.12	6.64
5	2.109	73.5	48.1	11.4	2.8	-

^a Для изотопа ^{63}Cu ; ^b Для изотопа ^{65}Cu .

Параметр уширения δ при переходе от соединений **1** с $n = 1, 2$ к $n = 4$ возрастает практически на порядок. Если учесть, что появление этого параметра связано с динамическим спиновым обменом, который, в свою очередь, обуслов-

лен конформационными переходами, то такой результат вполне закономерен — с увеличением длины мостика $(CH_2)_n$ стереохимическая нежесткость димерных молекул должна возрастать.

Наконец, рассмотрим комплекс **1** с мостиком $(CH_2)_8$. Как видно из рис. 8, спектр ЭПР жидкого раствора этого соединения имеет СТС из четырех линий, характерных для моноядерных комплексов $Cu(II)$. Значения параметров ЭПР, приведенные в табл. 1, также типичны для моноядерных комплексов с координационной сферой $[2O, 2N]$. Как следует, например, из данных работы⁴¹, появление такого спектра означает, что для соединения **1** ($n = 8$) выполняется соотношение $|-2J| \ll |A|$. Таким образом, при переходе от соединения **1** с $n = 4$ к $n = 8$ энергия обменных взаимодействий резко убывает. Этот результат неудивителен, поскольку в комплексе **1** ($n = 8$) обменные взаимодействия реализуются через весьма длинный мостик $(CH_2)_8$ и их энергия, безусловно, очень мала. Заметно уширенные компоненты СТС можно объяснить влиянием слабых диполь-дипольных и обменных взаимодействий.

Необходимо, однако, отметить, что расстояние в спектре между второй и третьей компонентами существенно меньше, чем между остальными. Расстояние между первой и второй компонентами со стороны слабого магнитного поля равно 87 Гс, между первой и второй — 75 Гс и между третьей и четвертой — 90 Гс. Обычно для моноядерных комплексов металлов, в соответствии с уравнением Брейта-Раби,^{3,47} с одной стороны спектра наблюдается минимальное расстояние между двумя крайними компонентами, которое постепенно возрастает и с другой стороны спектра становится максимальным. Именно такое изменение расстояний между соседними компонентами наблюдается в спектре гетеробиядерного комплекса Cu и Ni с октаметиленовым мостиком

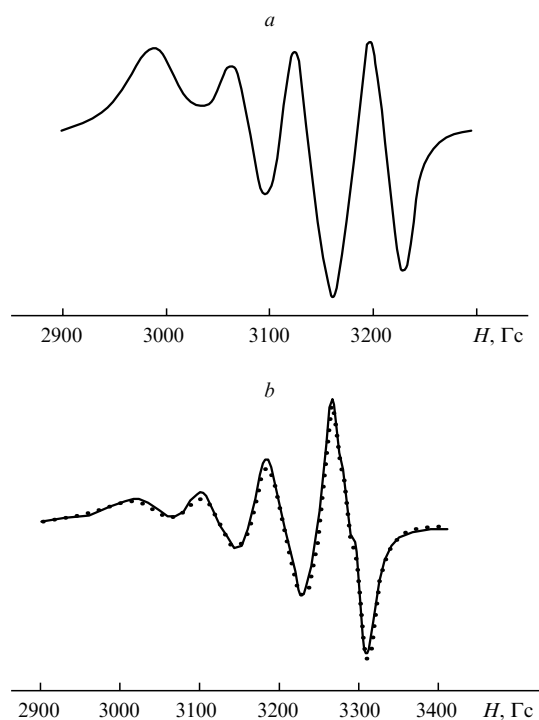


Рис. 8. Спектры соединения **1** с $n = 8$ (a) и аналогичного гетеробиядерного комплекса Cu и Ni с октаметиленовым мостиком (b). Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — расчет.

(см. рис. 8). Кроме того, на высокополевой компоненте СТС от атома меди разрешается дополнительная СТС из трех линий от одного атома азота гидразонового лиганда.

По-видимому, уравнение Брейта – Раби для соединения **1** ($n = 8$) выполняется плохо из-за того, что даже при полиметиленовом мостике, содержащем 8 атомов углерода, все еще существуют, хотя и очень слабые, обменные взаимодействия между неспаренными электронами двух катионов меди, которые проявляются в сближении второй и третьей компонент СТС от атома меди и плохом разрешении дополнительной СТС от атомов азота.

Таким образом, исследованные гомобиядерные соединения меди **1** ($n = 1, 2, 4$) характеризуются наличием обменных взаимодействий, которые осуществляются через полиметиленовый мостик. Обменные взаимодействия наблюдаются также при полиметиленовом мостике, содержащем три звена, но практически полностью подавляются с увеличением n до 5–8,²⁴ хотя некоторые остаточные явления, возможно, связанные с очень слабыми взаимодействиями, наблюдаются в спектрах ЭПР вплоть до $n = 8$ (см. табл. 1). Очевидно, что длина полиметиленовой цепочки существенно влияет на возможность спин-спиновых обменных взаимодействий между катионами меди(II) в таких комплексах.

Возможность обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку очень сильно зависит от природы тридентатной хелатирующей группировки лиганда. Так, замена одной метильной группы в ацетилацетонатном лиганде на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифторацетилацетона при $n = 1–4$ наблюдается семь линий СТС (рис. 9).

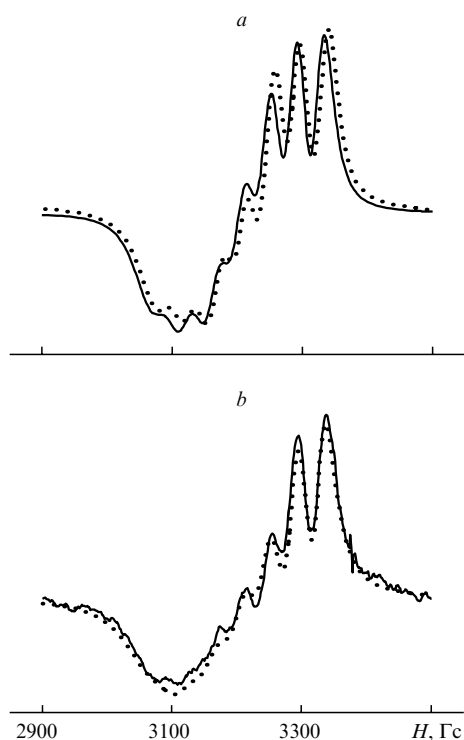
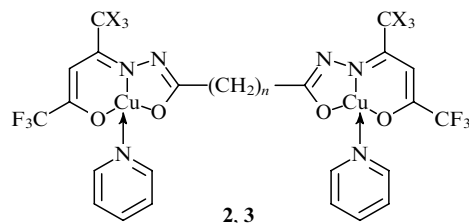


Рис. 9. Спектры ЭПР комплексов **2** с $n = 1$ (a) и 4 (b). Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — расчет.



$n = 1–4$; X = H (**2**), F (**3**).

Слабое влияние электроноакцепторной группы CF_3 на спектры ЭПР исследуемых биядерных комплексов можно объяснить ее расположением вдали от предполагаемого канала обменных взаимодействий (см. рис. 4). При введении еще одной трифторметильной группы при переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов гексафторацетилацетона (соединения **3**) обменные взаимодействия подавляются, и в спектрах ЭПР регистрируется обычный для моноядерных комплексов меди(II) сигнал из четырех линий СТС (рис. 10).²⁵ К аналогичному результату приводит использование при синтезе биядерных комплексов некоторых других β -дикетонных лигандов, например таких как бензоилацетон, 3-метилбензоилацетон,²⁶ 3-метилацетилацетон и 6-пропилундекан-5,7-дион.²⁷ Этот несколько неожиданный результат можно объяснить переориентацией магнитных орбиталей, препятствующей обменным взаимодействиям. Подобное явление наблюдалось при изучении обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди с оксалатным мостиком.⁴⁸

Круг димеров с алифатическими мостиками значительно расширился, когда были синтезированы и изучены биядер-

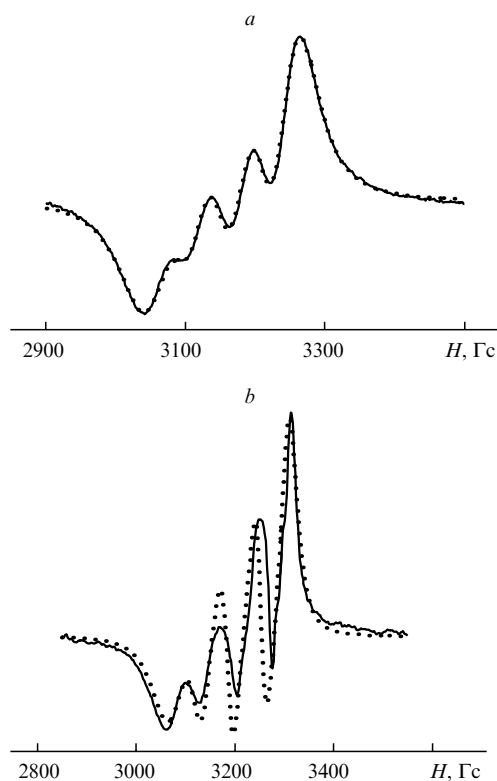
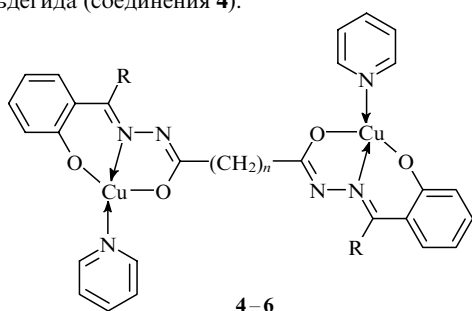


Рис. 10. Спектры ЭПР комплексов **3** с $n = 1$ (a) и 4 (b). Сплошная линия — эксперимент, пунктирная — расчет.

ные комплексы меди(II) с ацилдигидразами салицилового альдегида (соединения 4).



4-6

R = H, $n = 1-8$ (4); R = Me, $n = 1-5$ (5); R = Et, $n = 2-5$ (6).

Исследован ряд соединений 4, который начинается с комплексов меди с производными малоновой кислоты ($n = 1$) и заканчивается комплексами с ацилдигидразами себадиновой кислоты ($n = 8$).³⁰⁻³² Состав и строение этих соединений были установлены на основании данных элементного и термического анализа, а также ИК-спектроскопии. Для подтверждения строения соединений 4 комплекса на основе салицилиденгидраzone глутаровой кислоты 4 ($n = 3$) определена по данным РСА. Было установлено, что исследуемый комплекс имеет биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком. Расстояние Cu—Cu составляет 9.182 Å (см. рис. 5). Казалось бы, что при столь большом расстоянии парамагнитные центры должны вести себя независимо друг от друга. Тем не менее в спектрах ЭПР растворов комплексов 4 на основе салицилиденгидраzone с $n = 1-4$ наблюдается хорошо разрешенная СТС из семи линий с константой порядка 40 Гс, что свидетельствует о взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Как видно из рис. 11 и данных табл. 1, спектры для комплексов 4 с $n = 1, 2$ и с $n = 3, 4$ имеют близкие значения g -фактора и констант СТС, но несколько отличаются по ширине линий.

Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5-8 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения, и в спектре ЭПР соединений 4 наблюдается обычный для моноядерных комплексов меди(II) сигнал из четырех линий СТС с константой $(72-83) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ($g = 2.10-2.11$), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

С целью изучения влияния природы заместителей в ароматическом кольце ацилдигидраzone на характер исследуемого обменного взаимодействия были изучены мономерные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидраzoneми 5-бром- и 2,4-дигидроксibenзальдегида, а также 2-гидрокси-нафталин-1-карбальдегида. Установлено, что изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов арилзамещенных гидраzoneв малоновой, янтарной и глутаровой кислот ($n = 1-3$) содержат сигналы из семи линий СТС. С увеличением числа σ -связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метиленовой группы, характер поглощения изменяется, и в спектрах растворов комплексов гидраzoneв адипиновой кислоты наблюдается сигнал из четырех линий СТС.^{31,32} Таким образом, введение в бензольное кольцо ацилдигидраzone заместителей разной природы снижает «проводимость» спиновой плотности через полиметиленовый мостик.

Ацилдигидраzone — удобные объекты для модифицирования и целенаправленного молекулярного дизайна биядерных комплексов. Одним из путей видоизменения структуры ацил-

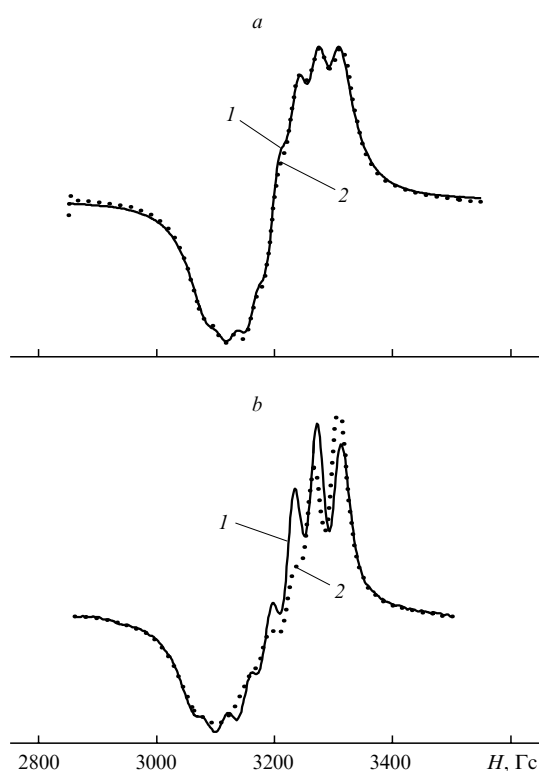


Рис. 11. Спектры ЭПР комплексов 4.

a: $g = 2.110$; 1 — $n = 1$, $A_{\text{Cu}} = 33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; 2 — $n = 2$, $A_{\text{Cu}} = 36 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$;

b: $g = 2.106$; 1 — $n = 3$, $A_{\text{Cu}} = 35 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$; 2 — $n = 4$, $A_{\text{Cu}} = 40 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

дигидраzone является использование различных карбонильных соединений. К настоящему времени наряду с биядерными комплексами меди(II) на основе ацилдигидраzoneв β -дикетонных и 2-гидроксibenзальдегида довольно подробно исследованы координационные соединения меди с ацилдигидраzoneми ароматических кетонных. Изучена серия комплексов меди с продуктами конденсации гидраzoneв дикарбоновых кислот с $n = 1-5$ и 2-гидроксиацетофенона (5) или его 5-замещенных (Me, Cl, Br, NO_2) аналогов.³³⁻³⁶

Строение комплекса меди(II) на основе ацилдигидраzone малоновой кислоты и 5-нитроацетофенона состава $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4\text{Mtf}]$ установлено с помощью данных рентгеноструктурного анализа (см. рис. 3).

В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидраzoneв 2-гидроксиацетофенона 5 с $n = 1-4$ наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной СТС из семи линий с константой порядка 40 Гс. Удлинение полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до пяти звеньев приводит к подавлению спинового 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 (см. табл. 1). При введении в бензольное кольцо ацилдигидраzoneв 2-гидроксиацетофенона заместителей различной природы не снижается граница распространения слабых спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Сверхтонкая структура из семи линий разрешается при длине полиметиленового мостика от 1 до 4 метиленовых звеньев для 5-метил-, 5-хлор-, 5-бром- и 5-нит-

ропроизводных. С увеличением длины полиметиленовой цепочки до пяти звеньев в спектре ЭПР соответствующих комплексов наблюдается СТС из четырех линий.^{34–36}

Нечувствительность обменных взаимодействий к природе заместителей в бензольном кольце для биядерных комплексов меди с гидразонами 2-гидроксиацетофенона можно объяснить сильным положительным индуктивным эффектом метильной группы, связанной с углеродом азометинового фрагмента. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения проводимости спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик за счет дальнейшего увеличения положительного индукционного эффекта алифатической части кетона. С этой целью были синтезированы и изучены координационные соединения **6** на основе ацилдигидразонов 2-гидроксипропиофенона.^{37,38}

Строение комплекса **6** ($n = 4$) на основе ацилдигидразона адипиновой кислоты было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа.

В спектрах ЭПР растворов комплексов **6** ($n = 2–4$) наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой ~ 40 Гс. В то же время в спектре ЭПР комплекса с $n = 5$ зарегистрирован обычный для мономеров изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра меди с нормальным значением константы (рис. 12). Это свидетельствует о том, что увеличение электронодонорной способности алифатического радикала не позволяет повысить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Можно предположить, что пентаметиленовая цепочка имеет критическую длину; цепочка такой длины препятствует реализации слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) в комплексах данного типа.

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов, замороженных при 77 К (рис. 13). 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 g -фактора, с удлинением полиметиленовой цепочки меняется. Так, в спектрах соединений, полученных на основе малоновой и янтарной кислот, в параллельной ориентации видна СТС из семи линий с половинной константой (~ 70 Гс). При увеличении n до 3 и 4

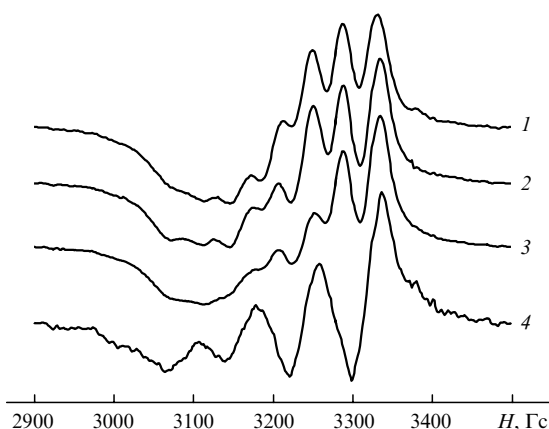


Рис. 12. Спектры ЭПР растворов комплексов **6** с $n = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4).

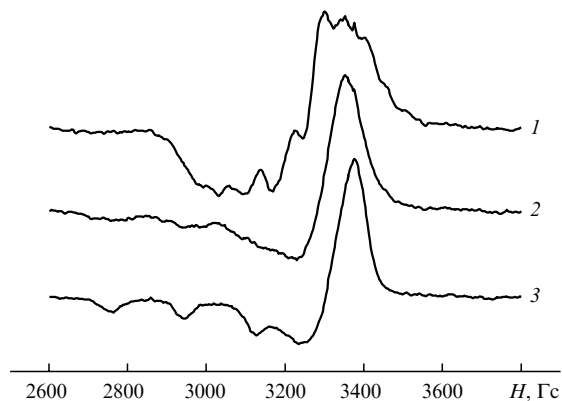
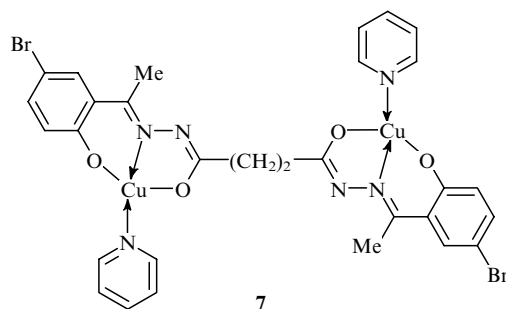


Рис. 13. Спектры ЭПР растворов **5** с $n = 1$ (1), 4 (2), 5 (3), замороженных при 77 К.

сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных комплексов данного типа значением константы (~ 150 Гс). Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в перпендикулярной ориентации проявляется более четко ($A_{Cu} = 185$ Гс). Это указывает на то, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди через полиметиленовую цепочку наблюдаются и в замороженных растворах, но расстояние, на которое они распространяются, значительно меньше.

При исследовании спектра ЭПР раствора димера **7**, замороженного при 77 К, удалось получить достаточно хорошо разрешенный сигнал, в котором видна как тонкая, так и сверхтонкая структура.³⁵



Спектр содержит семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Линии расположены неэквидистантно, расстояние между ними заметно увеличивается с повышением напряженности внешнего 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 ($g = 2.053$), видны еще две слабые линии в сильном поле. Особенно хорошо тонкая структура видна на второй производной спектра (рис. 14).

Используя значения резонансных полей для линий слабой компоненты тонкой структуры, можно рассчитать положения полос компоненты сильного поля и константу тонкой структуры — $D_{||}$ (74 Гс или 0.0074 см⁻¹). Выше отмечалось, что тензор D может быть представлен суммой обменных и диполь-дипольных вкладов. Согласно фор-

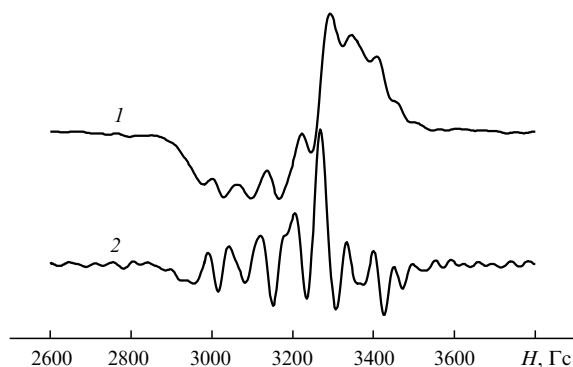


Рис. 14. Спектр ЭПР комплекса **7** в замороженном растворе (толуол – пиридин) при 77 К.

1 — первая производная, 2 — вторая производная.

муле (13), последний вклад обратно пропорционален кубу расстояния между парамагнитными центрами. По данным рентгеноструктурного анализа, в биядерном комплексе меди с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона расстояние между катионами меди $\sim 7 \text{ \AA}$, что позволяет считать диполь-дипольное взаимодействие в соединении **7** пренебрежимо малым. Подставив найденные из спектра данные в формулу (12), получим $-2J' \approx 1-3 \text{ см}^{-1}$. И хотя известно, что величина $-2J'$ может существенно отличаться от обменного параметра в основном состоянии,⁷ определенное значение можно использовать как приближенную оценку $-2J$. Следует отметить, что найденное значение $-2J$ практически совпадает с оценкой обменного параметра для родственного соединению **7** биядерного комплекса **1** ($n = 1$) с ацилдигидразоном ацетилацетона.^{21, 22}

Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса **7** 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 в области слабых полей проявляется очень слабый сигнал запрещенного перехода ($\Delta M_S = \pm 2$) с $g = 4.18$, характерный для биядерных комплексов меди(II). В спектрах ЭПР поликристаллических образцов остальных комплексов с ацилдигидразами запрещенный переход не проявляется, наблюдается только интенсивный сигнал разрешенного перехода ($\Delta M_S = \pm 1$) с величиной g -фактора ~ 2.1 .

VII. Заключение

Анализ литературных данных и результаты собственных исследований авторов данного обзора показали, что в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами насыщенных дикарбоновых кислот реализуются обменные спин-спиновые взаимодействия между парамагнитными центрами с $-2J \approx 1 \text{ см}^{-1}$. Наиболее ярким проявлением такого взаимодействия является регистрация СТС из семи линий в спектрах ЭПР растворов при комнатной температуре. Можно предположить несколько вариантов механизма обменных взаимодействий.

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 полиметиленового мостика ацилдигидраза.

Если учесть условия записи спектров ЭПР, то первый из рассматриваемых механизмов можно отбросить, поскольку низкие концентрации комплекса ($(1-5) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) препятствуют межмолекулярному взаимодействию, а наличие большого избытка основания приводит к разрыву оксомостиков между катионами меди.

Для окончательного решения вопроса о возможности образования в растворах исследуемых димеров межмолекулярных ассоциатов были синтезированы и изучены внутрикомплексные соединения меди(II) с салицилиденгидразами монокарбоновых кислот. Исследована серия соединений Cu(II) , начиная с производных пентановой кислоты и заканчивая комплексами салицилиденгидраза октановой кислоты.³¹ Установлено, что в спектрах ЭПР жидких растворов комплексов данного типа, независимо от длины алифатического радикала, наблюдается типичный для мономерных комплексов меди(II) изотропный сигнал 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 невозможности образования димерных структур с участием феноксидных мостиков для исследуемых биядерных комплексов димеров в условиях записи спектров ЭПР растворов.

Межмолекулярное стэкинг-взаимодействие между псевдоароматическими системами хелатных циклов и бензольных колец гидраза обнаружено при рентгеноструктурном исследовании кристаллического комплекса меди с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона.³⁶ 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,⁴⁹ так и в замороженном растворе.⁵⁰ В последнем случае вид спектра очень сильно меняется с изменением концентрации комплекса. В концентрированных растворах видна СТС из семи линий, в то время как в разбавленных растворах наблюдается СТС из четырех линий (вследствие диссоциации комплексов). Спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами инвариантны относительно концентрации. Это свидетельствует о том, что реализация канала обмена за счет межмолекулярного стэкинг-взаимодействия в данном случае маловероятна. Анализ молекулярной структуры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L} \cdot 4 \text{ Mgf}]$ (см. рис. 3) показал, что, по крайней мере для $n = 1$, внутримолекулярное стэкинг-взаимодействие стерически невозможно.

Таким образом, единственным каналом для осуществления спин-спиновых обменных взаимодействий между неспаренными электронами катионов в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами остается полиметиленовая цепочка. В пользу данного предположения свидетельствует сильное влияние на интенсивность спин-спиновых обменных взаимодействий длины алифатического мостика. Механизм данного явления может быть обусловлен спин-поляризацией⁵¹ полиметиленовой цепочки или образованием протяженных молекулярных орбиталей, включающих атомы углерода полиметиленового мостика.

Литература

1. S.J.Weissman, J.Townsend, D.E.Paul, G.E.Pake. *J. Chem. Phys.*, **21**, 2227 (1953)
2. J.H.E.Griffits, J.Owen, I.M.Ward. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **219**, 526 (1953)
3. А.Абрагам, Б.Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т. 1*. Мир, Москва, 1972
4. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, Москва, 1972
5. Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, Л.Г.Семенов. *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962
6. Дж.Вертц, Дж.Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР*. Мир, Москва, 1975
7. Ю.В.Яблоков, В.К.Воронкова, Л.В.Мосина. *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*. Химия, Москва, 1972
8. П.Эткинс, М.Саймонс. *Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов*. Мир, Москва, 1970
9. Ю.В.Ракитин, Г.М.Ларин, В.В.Минин. *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. Наука, Москва, 1993
10. V.Bleaney. *Philos. Mag.*, **42**, 441 (1951)
11. R.Livington, H.Zeldes. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1245 (1966)
12. Б.И.Шапиро, В.М.Казакова, Я.К.Сыркин. *Журн. структ. химии*, **6**, 540 (1965)
13. В.М.Казакова, Б.И.Шапиро, И.Г.Макаров, Я.К.Сыркин. *Докл. АН СССР*, **165**, 1340 (1965)
14. Б.И.Шапиро, В.М.Казакова, Я.К.Сыркин. *Докл. АН СССР*, **165**, 619 (1965)
15. J.Bolton, A.Carrington. *Mol. Phys.*, **4**, 497 (1961)
16. T.R.Tuttle. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2839 (1962)
17. Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Современная магнетохимия*. Наука, Санкт-Петербург, 1994
18. F.Neese. Dissertation. Doctor of Natural Science. University of Konstanz, Konstanz, 1996
19. T.D.Smith, J.R.Pilbrow. *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 173 (1974)
20. M.E.Barr, P.H.Smith, W.E.Antholine, B.Spencer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1649 (1993)
21. Г.М.Ларин, Б.Б.Умаров, В.В.Минин, Ю.В.Ракитин, В.Г.Юсупов, Н.А.Парниев, Ю.А.Буслаев. *Докл. АН СССР*, **303**, 139 (1988)
22. Г.М.Ларин, В.В.Минин, Ю.В.Ракитин. *Неорг. матер.*, **30**, 1424 (1994)
23. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит, Ю.В.Ракитин. *Коорд. химия*, **25**, 356 (1999)
24. В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Ученые записки Симферопольского ун-та*, **7** (46), 190 (1998)
25. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, Е.Д.Мельникова, В.Я.Зуб, Ю.В.Ракитин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 585 (2002)
26. В.Ф.Шульгин, Е.Д.Мельникова, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Укр. хим. журн.*, **69** (12), 67 (2003)
27. В.Ф.Шульгин, Е.Д.Мельникова, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Укр. хим. журн.*, **73** (2), 74 (2007)
28. В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит, Г.М.Ларин. *Коорд. химия*, **24**, 222 (1998)
29. G.M.Larin, V.F.Shul'gin, E.A.Sarnit. *Mendeleev Commun.*, 129 (1999)
30. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит. *Журн. неорг. химии*, **45**, 1010 (2000)
31. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит, Ю.В.Ракитин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 777 (2001)
32. В.Ф.Шульгин, Е.А.Сарнит, Г.М.Ларин, В.Я.Зуб. *Укр. хим. журн.*, **66** (11), 10 (2000)
33. В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2107 (2002)
34. В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1230 (2003)
35. В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, В.Я.Зуб, Г.М.Ларин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1752 (2005)
36. В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, А.Н.Чернега, Г.М.Ларин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 229 (2007)
37. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, А.Н.Чернега. *Докл. АН*, **390**, 627 (2003)
38. Г.М.Ларин, В.Ф.Шульгин, А.Н.Гусев, А.Н.Чернега. *Изв. АН. Сер. хим.*, 740 (2004)
39. В.Ф.Шульгин, Е.Д.Мельникова, Г.М.Ларин, А.Н.Чернега. *Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И.Вернадского. Сер. «Биология и химия»*, **19** (58), 139 (2006)
40. Я.С.Лебедев, В.И.Муромцев. *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*. Химия, Москва, 1972
41. R.Wilson, D.Kivelson. *J. Chem. Phys.*, **44**, 154 (1964)
42. В.Н.Пармон, А.И.Кокорин, Г.М.Жидомиров. *Стабильные бирадикалы*. Наука, Москва, 1980
43. Г.М.Ларин, Г.А.Зверева, В.В.Минин, Ю.В.Ракитин. *Журн. неорг. химии*, **33**, 2011 (1988)
44. V.Chiari, W.E.Hatfield, O.Piovesana, T.Tarantelli, L.W.Ter Haar, P.F.Zanazzi. *Inorg. Chem.*, **22**, 1468 (1983)
45. В.А.Коган, В.В.Зеленцов, Г.М.Ларин, В.В.Луков. *Комплексы переходных металлов с гидразонами*. Наука, Москва, 1990
46. G.F.Konozska, R.W.Duerst. *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 209 (1970)
47. V.A.Goodman, J.V.Raynor. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol. 13*. Academic Press, New York, 1970. P. 135
48. O.Kahn. *Angew. Chem.*, **97**, 837 (1985)
49. D.Snaathorst, H.M.Doesburg, J.A.A.J.Perenboom, C.P.Keijzers. *Inorg. Chem.*, **20**, 2526 (1981)
50. S.Das, G.P.Muthukumaraopal, Sat.Pal, Sam.Pal. *New J. Chem.*, 1102 (2003)
51. Г.М.Ларин. *Коорд. химия*, **18**, 699 (1992)

EXCHANGE INTERACTIONS IN BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEXES WITH ACYLDIHYDRAZONES OF SATURATED DICARBOXYLIC ACIDS

G.M.Larin, V.V.Minin, V.F.Shul'gin

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954-1279
Taurida National V.I.Vernadsky University
4, Prosp. V.I.Vernadskogo, 95007 Simferopol, Ukraine, Fax +38(065)223-2310

The results of studies of weak spin-spin exchange interactions in binuclear copper(II) with acyldihydrazones of saturated dicarboxylic acids in which the coordination polyhedra are connected by polymethylene bridge are generalised and described systematically.

Bibliography — 51 references.

Received 14th January 2008