МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО»

На правах рукописи

КОННИК ОЛЕГ ВЛАДИМИРОВИЧ

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО АНАЛОГОВ

02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени доктора химических наук

Симферополь - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ФОРМУЛЫ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ	
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ	6
ВВЕДЕНИЕ	12
ГЛАВА 1 КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ	
ПРОСТЫХ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ	
(Обзор литературы)	20
1.1 Координационные соединения металлов с фенолами и лигандными	
системами на их основе	21
1.2 Координационные соединения металлов с основаниями Шиффа на	
основе салицилового альдегида	35
1.3 Координационные соединения на основе салицилиденгидразонов	40
1.4 Заключение по материалам главы 1	47
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1 Исходные реактивы и препараты	51
2.2 Синтез органических соединений	52
2.3 Синтез исследуемых координационных соединений	56
2.4 Элементный анализ и физико-химические методы исследования	
синтезированных соединений	61
ГЛАВА 3. БИЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	
МЕДИ(II) С ДИАЦИЛГИДРАЗОНАМИ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ	
КИСЛОТ	65
3.1 Обоснование выбора объекта исследования	65
3.2 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения	
биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами аминодикарбоновых	
кислот	75
3.3 Спектры ЭПР спейсерированных координационных соединений	
меди(II) с ацилгидразонами аминодикарбоновых кислот	83
3.4 Координационные соединения меди(II) с салицилиденгидразоном	
ү-салицилидениминоглутаровой кислоты	89
3.5 Спейсерированные координационные соединения меди(II) на основе	

3.6 Координационные соединения меди(II) с диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты 14 3.7 Заключение по материалам главы 3 1 ГЛАВА 4 СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 1 4.1 Обоснование выбора объекта исследования 1 4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином 17 4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 17 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 17 4.4 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 17 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 16 64 Заключение по материалам главы 4 16 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-мЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 16 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 16 5.2 Молекулярные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.3 Смещаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.5 Коор	салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты	95
предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты	3.6 Координационные соединения меди(II) с диацилгидразинами	
3.7 Заключение по материалам главы 3 1 ГЛАВА 4 СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(П) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. 1 4.1 Обоснование выбора объекта исследования 1 4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином 12 4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 14 1.4-циклогександикарбоновой кислоты 12 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 14 4.4 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смещаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилп	предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты	105
ГЛАВА 4 СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	3.7 Заключение по материалам главы 3	113
СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(П) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	ГЛАВА 4 СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ	
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ	
4.1 Обоснование выбора объекта исследования 1 4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином 1 4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 1 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1 6ензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 1 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 1 4.6 Заключение по материалам главы 4 1 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 1 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 1 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 1 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 1 фенил-4-формилпиразол-5-оном 1 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 1 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 1 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 1 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 2 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III)	ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	116
4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином 12 4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 12 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 12 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 14 З-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 14 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смещаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном	4.1 Обоснование выбора объекта исследования	116
вых кислот и пирролидином или пиперидином 12 4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 1.4-циклогександикарбоновой кислоты 12 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 14 бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.6 Заключение по материалам главы 4 16 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 16 З-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 16 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 16 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 16 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 17 фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 17 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединен	4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоно-	
4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 1.4-циклогександикарбоновой кислоты 1.4 1.4-циклогександикарбоновой кислоты 1.4 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1.4 бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 1.4 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 1.4 меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты 1.4 4.6 Заключение по материалам главы 4 1.4 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 1.6 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 1.6 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 1.6 фенил-4-формилпиразол-5-оном 1.6 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 1.6 формилпиразол-5-оном 1.7 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 1.6 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 2.6 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 2.6 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 2.6 5.6 Координационные со	вых кислот и пирролидином или пиперидином	124
1,4-циклогександикарбоновой кислоты 1 4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1 бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 1 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 1 меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты 1 4.6 Заключение по материалам главы 4 1 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 1 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 1 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 1 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 1 фенил-4-формилпиразол-5-оном 1 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 1 формилпиразол-5-оном 1 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 1 фенил-4-формилпиразол-5-оном 2 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 2 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 2 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 2 6.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- <td>4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами</td> <td></td>	4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами	
4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 14 бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения 14 4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 14 З-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 14 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 24 фенил-4-формилпиразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 формиллиразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III	1,4-циклогександикарбоновой кислоты	134
бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона 14 4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты 14 4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 14 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. 14 РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24	4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами	
4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты 11 4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 14 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 15 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгидразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгидразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгидразон-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгидразон-5-оном	бензолкарбоновых кислот и трифторацетилацетона	140
меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты 1: 4.6 Заключение по материалам главы 4 1: ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 1: 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 1: 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 1: 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 1: 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 1: 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 1: 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 2: 5.6 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 2: 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид-разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 2: 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид-разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 2:	4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения	
4.6 Заключение по материалам главы 4 14 ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 14 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид-	меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты	150
ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ	4.6 Заключение по материалам главы 4	162
3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ И АЦИЛДИГИД. РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 16 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 16 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 17 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 17 фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 17 фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 6.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 7.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 8.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 8.7 Кислот 21	ГЛАВА 5. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С	
РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ 14 5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 14 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 14 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот 21	з-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигид-	
5.1 Обоснование выбора объектов исследования 14 5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 16 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 16 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 16 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 17 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 17 фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 6 координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 7 костот 20	РАЗОНАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ	164
5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1- фенил-4-формилпиразол-5-оном 16 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 17 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 18 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном 18 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 18 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 21 разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот 2	5.1 Обоснование выбора объектов исследования	164
фенил-4-формилпиразол-5-оном 16 5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- 17 формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 18 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил- 18 пиразол-5-оном 18 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 18 фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот 20	5.2 Молекулярные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-	
5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4- формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 13 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил- 14 пиразол-5-оном 14 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 14 фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот 21	фенил-4-формилпиразол-5-оном	169
формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином 13 5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил- 14 пиразол-5-оном 15 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 7 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 20 8 Кислот 20 20 9 Кислот 20 9 Кислот <	5.3 Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-	
5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил- пиразол-5-оном 12 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- фенил-4-формилпиразол-5-оном 20 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо- 20 кислот 20	формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином	180
пиразол-5-оном 12 5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- 24 фенил-4-формилпиразол-5-оном 24 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- 24 разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо- 24 новых кислот 24	5.4 Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-	
5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1- фенил-4-формилпиразол-5-оном 5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо- новых кислот 2	пиразол-5-оном	189
фенил-4-формилпиразол-5-оном	5.5 Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-1-	
5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид- разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо- новых кислот	фенил-4-формилпиразол-5-оном	205
разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо- новых кислот	5.6 Координационные соединения неодима(III) и самария(III) с диацилгид-	
новых кислот	разонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбо-	
	новых кислот	212

5.7 Координационные соединения неодима(III), самария(III) и европия(III)	
с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и имино-,	
оксо- и тиодиуксусной кислот	221
5.8 Координационные соединения гадолиния(III) с диацилгидразонами	
3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она	229
5.9 Координационные соединения диспрозия(III) с диацилгидразонами	
3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она	239
5.10 Заключение по материалам главы 5	248
ВЫВОДЫ	255
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	259
ПРИЛОЖЕНИЯ	302

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ДТА дифференциальный термический анализ
- ДСТС дополнительная сверхтонкая структура
- ИКС инфракрасная спектроскопия
- РЗЭ редкоземельные элементы
- РСА рентгеноструктурный анализ
- СТС сверхтонкая структура
- СЧП сверхчувствительный переход
- ТГ термогравиметрия
- ТГА термогравиметрический анализ
- ТОФО трифенилоктилоксид
- ТС тонкая структура
- ТФФО трифенилфосфиноксид
- ФЛ фотолюминесценция
- УФ электронная спектроскопия поглощения в ультрафиолетовом диапазоне
- ЭЛ электролюминесценция
- ЭЛУ электролюминесцентное устройство
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- Batophen 4,7-дифенил-1,10-фенантролин
- Віру 2,2-бипиридил
- ВСР 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин
- СР 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин
- СТАВ цетилтриметилбромид аммония
- DMFA диметилформамид
- DMSO диметилсульфоксид
- HDBM дибензоилметан
- ITO иттрий-олово оксид
- OLED Organic light-emitting diode (device)
- Phen 1,10-фенантролин
- Solv растворитель (solvent)

ФОРМУЛЫ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ИССЛЕДОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ



Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты (H₄L1)



Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-L-глутаминовой кислоты (H4L2)



Ацилдигидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H4L3)



Ацилдигидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и 2-гидроксиацетофенона

 (H_4L4)



Ацилдигидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и ацетилацетона (H₄L5)



Ацилдигидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и ацетилацетона (H4L6)



Бис(салицилиденгидразон) N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты (H4L7)



Ацилдигидразон 2-гидроксиацетофенона и N-бензолсульфонил-L-аспрагиновой кислоты (H4L8)



ү-Салицилиденгидразон L-2-салицилидениминоглутаровой кислоты (H4L9)



Бис(салицилиденгидразон) иминодиуксусной кислоты (H₄L10)



Диацилгидразины предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты (H₆L11ⁿ)



Бис(салицилиденгидразон) 1,3бензолдикарбоновой кислоты (H4L13)



Бис(салицилиденгидразон) 1,4бензолдикарбоновой кислоты (H₄L15)



Ацилдигидразон 1,3-бензолдикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H4L14)



Ацилдигидразон 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L16)



Бис(салицилиденгидразон) 1,4-циклогександикарбоновой кислоты

$$(H_4L17)$$



Ацилдигидразон 1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H4L18)



Ацилдигидразон 1,3-бензолдикарбоновой Ацилд кислоты и трифторацетилацетона кис (H4L19)

O

CF3



0

F₂C

Ацилгидразон 1,3,5-бензолтрикабоновой кислоты и трифторацетилацетона (H₆L21)

Ацилдигидразон 1,4-бензолдикарбоновойй кислоты и трифторацетилацетона (H4L20)



Салицилиденгидразон 1,3,5бензолтрикарбоновой кислоты (HL22)



3-Метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он ⇔ 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-

формилпиразол (HL23)



Ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и предельных дикарбоновых кислот (n = 1-4) (H₄L24ⁿ) (n = 1-4)



Ацилдигидразоны 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и имидо-, оксо- и тиодиуксусной кислот (H4L25^X X = NH, O, S)

введение

Актуальность темы. Анализ тематики научных докладов, посвященных проблемам современной координационной химии, свидетельствует о переносе внимания исследователей от классических мономерных комплексов к биядерным и полиядерным координационным соединениям [1-4]. Повышенный интерес к комплексам данного типа обусловлен, в первую очередь, интенсивными поисками новых оптических и магнитных материалов (преимущественно молекулярных магнитов), биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных адсорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов [5-16]. Интересны полиядерные соединения и с точки зрения построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров [17-19]. При решении этих задач явное преимущество отдается полиядерным комплексам с близко расположенными катионами металла. Комплексы, содержащие координационные полиэдры, связанные протяженной группой атомов (спейсером), изучены в меньшей степени [20-26]. В то же время, спейсерированные биядерные и полиядерные комплексы представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние на обменные взаимодействия динамических эффектов.

Одним из наиболее подробно изученных типов комплексов, содержащих координационные полиэдры, связанные протяженным мостиком, являются спейсерированные биядерные комплексы меди(II). При их исследовании, наряду с методом статической магнитной восприимчивости, удобным оказался метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [20, 21, 27-29]. При изучении димерных комплексов меди(II) обычно исследуют спектры ЭПР кристаллических образцов или замороженных растворов (изотропных стекол), поскольку в малополярных органических растворителях они плохо растворимы или растворяются с разрушением димерной структуры. Спейсерованые биядерные комплексы меди(II) имеют устойчивую молекулярную структуру в широком диапазоне температур и концентраций и достаточно хорошо растворимы в малополярных растворителях или в их смесях с пиридином или другими основаниями Льюиса. Это создает благоприятные условия для исследования спектров ЭПР не только твердых образцов, но и жидких или замороженных растворов.

Уже в ранних работах в этой области было установлено, что, несмотря на большие расстояния между катионами меди(II), в спектрах ЭПР жидких растворов спейсерированных димеров удается зарегистрировать слабые спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами [20, 21]. Наиболее яркими проявлениями спинового обмена в этом случае является наблюдение в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры (СТС) за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2 [20, 21, 29]. Несмотря на неординарность данного явления, механизм проведения обменных взаимодействий через углеводородный спейсер до настоящего времени мало изучен. Выдвигалось несколько гипотез, которые так и не получили теоретического обоснования. Частично это связано с акцентированием внимания исследователей на спейсерированных димерах с гибким полиметиленовым спейсером. Недостаточно полно исследованы спейсерированные биядерные комплексы меди с жестким ароматическим спейсером и спейсерированные координационные соединения более высокой ядерности. Практически не изучены также эффекты спейсерирования в координационной химии лантанидов, хотя они могут быть использованы как способ управления люминесцентными и магнитными свойствами комплексов данного типа.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является исследование влияния эффектов спейсерирования координационных полиэдров на свойства биядерных комплексов меди(II) и лантанидов с ацилдигидразонами дикарбоновых кислот и салицилового альдегида и его аналогов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие задачи:

 Разработать общие синтетические подходы к ацилгидразонам алифатических, а также ароматических дикарбоновых кислот и карбонильных соединений разных типов.

- Синтезировать спейсерированные координационные соединения меди(II) и лантанидов на основе ацилдигидразонов карбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его аналогов.
- 3. Определить состав и изучить особенности молекулярного и кристаллического строения синтезированных координационных соединений.
- Исследовать спектры ЭПР, магнитные и спектральные свойства синтезированных комплексов.
- 5. Проанализировать влияние спейсерирования моноядерных субъедениц на свойства исследуемых комплексных соединений.

Методы исследования: химический и термогравиметрический анализ, электронная и колебательная спектроскопия поглощения, люминесцентная спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, метод статической и динамической магнитной восприимчивости.

Научная новизна полученных результатов.

Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) и лантанидов(III) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот:

- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами N-защищенных аминодикарбонових кислот;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами иминодиуксусной кислоты;
- биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот;
- трехъядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты;
- линейные гомо- и гетеротриядерные комплексы меди(II) на основе ацилдигидразонов дикарбоновых кислот и бисацилгидразинов салициловой кислоты и предельных дикарбоновых кислот;
- биядерные комплексы лантанидов(III) с ацилдигидразонами насыщенных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она, а также их моноядерные аналоги.

Описаны 116 новых координационных соединений, состав и строение которых исследованы методами химического и термогравиметрического анализа, а также ИК-

спектроскопии. Молекулярная и кристаллическая структура 29 комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Впервые для спейсерированных биядерных комплексов с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в кристаллическом состоянии межмолекулярных феноксимостиков между катионами меди(II), которые приводят к организации полимерных или димерных ассоциатов.

Установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса жидких растворов исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая свидетельствует о наличии слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, разделенными расстоянием 7–11 Å.

Впервые проведено исследование спектров ЭПР растворов спейсерированных комплексов меди при высоких температурах. Установлено влияние температуры на общий вид спектра и качество его разрешения.

Впервые установлено, что повышение температуры раствора может приводить к переходу спектра ЭПР спейсерированного биядерного комплекса меди(II), содержащего СТС из четырех линий к спектру, содержащему семь линий СТС.

Проанализированы возможные механизмы переноса спиновых взаимодействий через углеводородный спейсер. Обосновано предположение о наибольшей вероятности механизма переноса спиновой плотности через протяженные молекулярные орбитали, включающие орбитали атомов углерода углеводородного спейсера.

прямое наблюдение обменных взаимодействий Впервые проведено В комплексах меди(II) с ацилгидразонами спейсерированых дикарбоновых И трикарбоновых кислот методами статической магнитной восприимчивости. Установлено, что внутри- и межмолекулярный обмен сопоставимы по величине обменного параметра (- $J \sim 0.3-6.6$ см⁻¹ и $zJ' \sim 0.02-0.5$ см⁻¹).

Показано, что спейсерированные биядерные комплексы меди(II) являются удобными реагентами для синтеза линейных гетеротрехъядерных координационных соединений.

При исследовании кристаллической структуры 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-онатов Ln^{III}, Ce^{III}, Pr^{III} и Nd^{III} впервые для комплексов лантанидов с 4ацилпиразол-5-онами зарегистрировано образование димерных комплексов, содержащих три оксомостика.

На примере комплексов неодима и самария с ацилдигидразонами 1-фенил-3метил-4-формил-5-гидроксипиразола показано, что изменение длины алифатического спейсера позволяет управлять интенсивностью ионной люминесценции лантанида.

Обнаружена аномально высокая интенсивность люминесценции комплексов самария(III) с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразонами на его основе по сравнению с аналогичными комплексами европия(III). Показано, что причина наблюдаемой аномалии кроется в отклонении величины зазора между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным уровнем катиона европия от оптимального диапазона значений (2500–3500 см⁻¹).

Практическое значение полученных результатов.

Полученные данные расширяют объем знаний в области координационной химии меди(II) и лантанидов с органическими лигандами и могут быть использованы при написании монографий, учебников, учебных пособий и курсов лекций. Материалы диссертации внедрены в учебный процесс при подготовке специальных курсов, «Структурная координационная химия» и «Супрамолекулярная химия» направления подготовки 04.04.01 Химия (магистерская программа «Физико-неорганическая химия») на факультете биологии и химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Разработанные синтетические подходы к спейсерированным комплексам могут быть использованы при целенаправленном синтезе координационных соединений с заданными свойствами. Спейсерированные комплексы меди(II) и лантанидов могут быть использованы при конструировании новых магнитных материалов (молекулярные парамагнетики со слабым ферро- или антиферромагнетизмом) и молекулярных магнитов.

Координационные соединения самария(III) и тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-оном можно рекомендовать к использованию при конструировании новых фото- и электролюминесцентных устройств, которые излучают свет оранжевого и зеленого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 645$ и 545 нм соответственно). Установлено, что комплексы диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-4формил-1-фенилпиразол-5-она подавляют развитие плесени. При этом фунгицидная активность препаратов регулируется длиной и природой алифатического спейсера.

Приоритет и новизна полученных результатов подтверждена 5 патентами Украины и 1 патентом на изобретение Российсской Федерации.

На защиту выносятся следующие положения:

- общие синтетические подходы к спейсерированным координационным соединениям меди(II) и лантанидов на основе ацилгидразонов ди- и трикарбоновых кислот, а также к линейным трехъядерным координационным соединениям меди(II);

 результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений;

- результаты исследования координационных соединений меди(II) и гадолиния методами спектроскопии ЭПР и магнетохимии;

 результаты изучения люминесцентных свойств координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и ацилдигидразонами дикарбоновых кислот на его основе;

- спейсерный метод управления физико-химическими и биологическими свойствами координационных соединений.

Личный вклад соискателя. Формулирование научного направления, обоснование идей, постановка задач, выбор объектов исследования, интерпретация и обобщение результатов проведено соискателем совместно с заведующим кафедрой общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», профессором, д.х.н. В.Ф. Шульгиным. Экспериментальные данные получены совместно с аспирантами А.И. Обухом, Ю.В. Труш, Е.А. Замниус, З.З. Бекировой (Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского) и С.В. Абхаировой (Крымский инженернопедагогичный университет). Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проведены совместно с д.х.н. М.А. Кискиным, к.х.н. Г.Г. Александровым и академиком РАН И.Л. Еременко (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) а также к.х.н. Э.Б. Русановым (Институт органической химии НАН Украины). Магнетохимические исследования выполнены совместно с д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), а также академиком РАН В.И. Овчаренко и к.х.н. С.С. Богомяковым (Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск). Спектры ЭПР изучены совместно с д.х.н., профессором В.В. Мининым (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) и к.х.н., доцентом В.Я. Зуб (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко). Уточнение сольватного состава комплексов диспрозия с ацилдигидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5она выполнено совместно с д.х.н., профессором Ж.В. Доброхотовой (ИОНХ РАН). Исследования спектральных свойств комплексов лантанидов выполнены совместно с д.х.н., профессором К.В. Доброхотовой (ИОНХ РАН). Исследования спектральных свойств комплексов лантанидов выполнены совместно с д.х.н., профессором С.Б. Мешковой, З.М. Топиловой, А.В. Кирияк, П.Г. Догой и С.С. Смолой (Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса), а также Miki Hasegawa (Department of Chemistry and Biological Science, College of Science and Technology, Aoyama Gakuin University, Kanagawa, Japan). Исследование фунгицидной активности проведено в испытательном центре Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе».

Автор выражает сердечную благодарность всем коллегам и соавторам совместных публикаций за помощь и сотрудничество.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009 г.); International Conference "Functional Materials" (Ukraine, Crimea, Partenit, 2009 г.), International Conference "Functional Materials" (Ukraine, Crimea, Partenit 2013 г.); First International Conference on Luminescence of Lanthanides (Odessa, Ukraine, 2010 г.); XVIII Украинской конференции по неорганической химии (Харьков, 2011 г.); International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry" (Sevastopol, 2013 г.); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.), XII и XIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.), XII и XIII Международной Конференции конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2015 и 2016 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликована монография, 35 статей, в том числе 22 статьи в журналах, активных в наукометрической базе Scopus, тезисы 16 докладов на отечественных и международных конференциях, получено 4 патента

Украины на полезную модель, 1 патент Украины на изобретение и 3 патента Российской Федерации на изобретение.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитированной литературы (412 наименований) и приложения на 16 стр. Работа содержит 148 рисунков и 25 таблиц. Общий объем работы составляет 301 страницу, из них 42 страницы занимает список литературы.

ГЛАВА 1 КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ (Обзор литературы)

Фенолы постоянно привлекает внимание исследователей, работающих в разных областях химии, по ряду причин. Во-первых, они являются типичными представителями природных соединений. В чистом виде фенол в природных объектах практически не встречается, зато широко представлен своими производными. Например, аминокислота тирозин, содержащая остаток фенола, входит практически в каждую белковую молекулу.

Во-вторых, фенолы широко используются в лабораторной практике и промышленном органическом синтезе. По объёму производства фенол занимает 33-е место среди всех выпускаемых мировой химической промышленностью веществ. На основе фенола получают эпоксидные и формальдегидные смолы (около 75 % потребления фенола), искусственные волокна нейлон и капрон, антиоксиданты, лекарственные препараты и пестициды.

Отличительной особенностью фенола является наличие подвижного атома водорода гидроксильной группы, придающего соединению четко выраженные кислотные свойства. По этой причине фенол и его производные, в которых сохранилась гидроксильная группа, легко образуют соли с катионами металлов.

В настоящее время число описанных в литературе координационных соединений на основе фенольных лигандов чрезвычайно велико. Например, поиск по ключевому слову "phenolate" (фенолят) в поисковой системе *ScienceDirect* компании *Elsiver* дает порядка 10000 документов. Поэтому данный обзор, посвященный анализу литературных данных о координационных соединениях фенола и его производных, не претендует на охват всего массива информации. Основное внимание будет уделено публикациям последних 10-20 лет, затрагивающим принципиально важные вопросы, наиболее близкие к теме и объектам диссертационного исследования. При этом в основном будут проанализированы статьи, опубликованные в журналах издания *Elsiver*.

1.1 Координационные соединения металлов с фенолами и лигандными системами на их основе

Исходя из общих соображений, можно ожидать несколько способов связывания фенола с катионами металла при образовании координационных соединений (схема 1.1).



Схема 1.1. Возможные способы связывания фенола и фенолят-аниона с катионами металлов (заряды опущены для простоты восприятия).

Как уже отмечалось, наличие подвижного атома водорода сильно поляризованной гидроксильной группы обуславливает кислотные свойства фенола и позволяет ему образовывать соли практически со всеми металлами Периодической системы химических элементов. По этой же причине координация фенола в молекулярной форме реализуется довольно редко. Примером соединений с данным способом координации являются кристаллосольваты фенолятов щелочных металлов МОРһ·nPhOH, интерес к которым вызван, в первую очередь, стереоселективностью

протекания реакции Кольбе – Шмидта, в основе которой лежит процесс присоединение CO₂ к фенолятам [30]. Известно, что использование в этой реакции фенолята натрия приводит к образованию солей салициловой кислоты, в то время как проведение реакции с фенолятами тяжелых щелочных металлов позволяет получить соли *пара*-гидроксибензойной кислоты.

Было высказано предположение, что разное строение продуктов реакции может быть вызвано различием в строении фенолятов, которые являются прекурсорами карбоксилатов. Исследование строения десольватированных фенолятов щелочных металлов подтверждает это предположение [31, 32]. Заметные отличия были обнаружены при исследовании кристаллической структуры совальтов фенолятов С фенолом [33-35]. Так, в структуре RbOPh-3PhOH, щелочных металлов изоструктурного КОРһ·ЗРһОН, были обнаружены два типа фенольных лигандов: монодентатно координированные молекулы фенолов (среднее расстояние рубидий – кислород 3,025 Å) и π -координированный фенолят-анион (расстояние до центра бензольного кольца равно 3,323 Å) (рисунок 1.1).



Фенольный атом кислорода не принимает участие В координации И связан трифуркатной водородной связью с атомами водорода молекул фенола, входящих в состав соседних координационных полиэдров. Система разветвленных водородных связей объединяет комплексы В зигзагообразную цепь, направленную вдоль оси Оb (рисунок 1.2).

Рисунок 1.1 Молекулярная структура фенолята рубидия состава RbOPh·3PhOH.



Рисунок 1.2 Фрагмент кристаллической структуры фенолята рубидия, *RbOPh·3PhOH*.



Рисунок 1.3 Молекулярная структура фенолята цезия - CsOPh·2PhOH.

Молекулярная структура сольвата CsOPh·2PhOH сильно отличается от структуры калиевого и рубидиевого аналогов И содержит В координационной сфере фенолятанион (расстояние цезий-кислород 3,351 Å) и две молекулы фенола (расстояние цезий-кислород 3,102 и Å). 3,129 Кроме этого, цезий координирует π-системы трех бензольных колец (рисунок 1.3). Совместная координация фенольных

атомов кислорода и ароматических систем объединяет сильно искаженные координационные полиэдры в полимерную цепь.

Довольно редким является также способ координации фенольных лигандов в виде свободного радикала (способ F). Ввиду невысокой устойчивости феноксильных радикалов [36], соединения данного типа обычно фиксируются методом ЭПР при генерации в растворах (рисунок 1.4) [37-39].



Рисунок 1.4 Схема генерации феноксильного радикала при окислении комплекса меди с лигандом, содержащим фенольные фрагменты.

Нечасто в литературе встречается описание комплексов, содержащих монодентатно координированную фенолятную группу. Обычно данному типу координации способствует стерическая перегруженность лиганда и координационная насыщенность центрального атома.



Примером монодентатной координации фенолят-аниона, вызванной комбинированием этих двух факторов, может служить координационное соединение 2,6-дифенилфенолята калия с 18-краун-6 (рисунок 1.5) [40]. Аналогичный способ координации был предложен (2,6-дифенилтрихлоробис для фенолято)ниобия [41].

Рисунок 1.5 Молекулярное строение комплекса 2,6-дифенилфенолята калия с 18краун-6.



Рисунок 1.6 Терминальная координация 4-метил-2,4-бисформилфенолята в димерном комплексе меди с тетразамакроциклическим лигандом.



Рисункок 1.7 Координация 4нитрофенолят-аниона в комплексе меди с 2,2'-дипиридиламином.

Часто терминальная координация фенолятных лигандов наблюдается при достраивании координационной сферы плоскоквадратных комплексов меди(II), построенных по типу [4+0]. Например, данный вид связывания фенолят-аниона наблюдается при дополнительной координации 4-метил-2,4-бисформилфенолят-аниона к димерному комплексу меди с тетразамакроциклическим лигандом (рисунок 1.6) [42]. Аналогичный способ координации был зафиксирован для 4-нитрофенолят-аниона, дополняющего координационный полиэдр меди в димерном комплексе с 2,2'-дипиридиламином и мостиковыми метоксильными лигандами (рисунок 1.7). Интересно, что терминальная ко-4-нитро-И 2-нитрофенолятординация анионов наблюдается и в мономерном комплексе с 2,2'-бипиридиламином. Повидимому, причиной терминальной координации фенолята в комплексах данного типа является вовлечение феноксильного кислорода в образование прочных водородных связей с вторичной аминогруппой, занимающей центральное положение в лиганде [43].

Макроциклический эффект способствует монодентатной координации фенолов другими металлами, например, железом. Дополнительным фактором, который благоприятствует данному типу связывания фенолят-аниона, является образование водородных связей, как это показано на рисунке 1.8, a,b [44].



Рисунок 1.8 Молекулярная структура некоторых комплексов железа с тетраазамакроциклическими лигандами и монодентатным фенолят-анионом.

Примером координационно-насыщенного фенолята может служить фенолят вольфрама для которого предложено мономерное строение - W(OPh)₆ [45]. Однако структурные данные для данного соединения в литературе обнаружить не удалось.



Прямые доказательства терминальной координации феноксидного аниона были обнаружены при рентгеноструктурном исследовании 2-*трет*-бутил-6-метилфенолята и 2-*трет*-бутил-4бром-6-метилфенолята оксодихлоровольфрама (рисунок 1.9) [46].

Рисунок 1.9 Молекулярная структура 2-третбутил-4-бром-6-метилфенолята оксодихлоровольфрама.



Рисунок 1.10 Молекулярная структура 8-гидроксихинолята церия(IV). Монодентатная координация феноксильной группы обычно реализуется при синхронной координации с другими донорными группами, обеспечивающими замыкание устойчивых хелатных циклов. Примером такого рода соединений может служить 8-гидроксихинолят церия(IV) [47]. К такому же результату приводит использование в качестве дополнительного донорного атома азота пиразольного кольца [48].

Однако в некоторых случаях хелатообразование не мешает феноксидному атому кислорода принимать участие в образовании феноксимостиков между двумя атомами металла. Примером соединения с таким же типом связывания может служить комплекс железа с 2-фенолзамещенным бензимидазолом и комплекс цинка с фенолсодержащим пиразолом (рисунки 1.11 и 1.12) [49,50].





Рисунок 1.11 Молекулярное строение димерного комплекса железа с 2(2-гидроксифенил)бензимидазолом.

Рисунок 1.12 Молекулярная структура комплекса цинка с феноксипиразолатным лигандом.



Рисунок 1.13 Молекулярное строение димерного комплекса диспрозия с 2(2-гидроксифенил)бензимидазолом.



Рисунок 1.14 (N,N-(диметиламинометил)фенолят дифенилолова.



Рисунок 1.16 Комплекс железа с трайподным бисфенолятным лигандом.

Более объемные катионы лантанидов могут включать в координационную сферу два типа лигандов – хелатирующие и мостиковые (рисунок 1.13). Согласованная координация феноксидного кислорода и алициклического атома азота также может приводить к образованию хелатов (рисунки 1.14 и 1.15) [51, 52] или трайподных структур (рисунки 1.16 и 1.17) [53-59].



Рисунок 1.15 Молекулярная структура комплекса осмия с дипиридилом и диазофенолят-анионом.



Рисунок 1.17 Комплекс тантала с трайподным трисфенолятным лигандом.

Интересно, что однотипные лиганды в зависимости от металла – комплексообразователя могут реализовывать разные типы связывания, как мостиковые, так и терминальные [60]. Хорошим примером, иллюстрирующим влияние стерических эффектов заместителей на способ координации феноксид-аниона, являются результаты исследования серии комплексов РЗЭ с 2,6-дизамещенными фенолами [61]. По-видимому, основным фактором, определяющим способ координации исследованных фенолов, является объем заместетелей, расположенных в непосредственной близости к



Рисунок 1.18 Молекулярная структура 2,6-бис(трет-бутил)фенолята празеодима. гидроксигрупе. Так, 2,6-ди-третбутилфеноляты скандия, церия, празеодима, неодима и диспрозия имеют мономерное строение и содержат терминально координированные фенолятанионы (рисунок 1.18) [62-65]. Дополнительным фактором, способствующим образованию мономерных фенолятов, является координация молекул растворителя. Образование мономеров происходит независимо от объема центрального атома (Ce, Eu, Dy, Er, Yb) и при-

po-

ды донорного атома растворителя (тетрагидрофуран, пиридин, ацетонитрил) [63, 66-68]. Использование в качестве исходного вещества стерически менее напряженного 3,5-бис(*mpem*-бутил)-фенола приводит к образованию димерных и тримерных фенолятов, в которых часть лигандов выполняют мостиковую функцию [69]. Менее объемные изопропильные заместители в *орто*-положениях бензольного кольца также позволяют получить мономерные феноляты, в которых терминальная координация фенолят-аниона стабилизирована за счет насыщения координационной емкости лантанида молекулами растворителя, в качестве которого в основном используется тетрагидрофуран (рисунок 1.19). Другие, стерически менее требовательные лиганды, такие как аммиак, пиридин, ацетонитрил также стабилизируют моноядерные системы [65, 68, 70-74].



Рисунок 1.19 Молекулярная структура аддукта тетрагидрофурана с 2,6-бис(трет.бутил)фенолятом неодима.



Синтез в отсутствии дополнительных доноров электронных пар приводит к образованию димерных комплексов, в которых моноядерные субъединицы, содержащие монодентатно координированные лиганды, соединены за счет координации металлом π -электронной системы одного из лигандов, входящих в состав соседнего координационного полиэдра (рисунок 1.20).

Рисунок 1.20 Молекулярная структура комплекса [Lu(η^6 -DIP)(DIP)₂]₂.

Использование 2,6-диметилфенола, содержащего наименее стерически экранированную гидроксильную группу, позволяет получить целый ряд комплексов, структура которых зависит от условий синтеза и меняется от трехъядерной к биядерной и далее моноядерной [65, 68, 71, 75-77].

Рассмотренный выше мостиковый способ координации, при котором феноксидный кислород связывает два центральных атома (способ С на схеме 1.1), является наиболее распространенным для фенолятов и комплексов на их основе. Среди них одними из наиболее интересных являются комплексы меди(II) с фенольными лигандами, для которых в зависимости от условий проведения синтеза возможна реализация как мостикового, так и терминального способа связывания. Примером такого амбидентатного лиганда может служить 2,6-бис(N,N'-ди-(2-пиколил)амино)метил-4*трет*-бутилфенол, который в зависимости от кислотности среды может выполнять функцию мостикового или терминального лиганда (схема 1.2) [78].



Схема 1.2 Изменение способа координации фенольного лиганда в зависимости от кислотности среды.

Изменение способа связывания лиганда четко фиксируется методом ЭПР. Так, комплекс *а* практически не дает сигналов в спектре ЭПР из-за сильных обменных взаимодействий между сближенными парамагнитными центрами, которые связаны двумя оксомостиками (рисунок 1.21, а).



Рисунок 1.21 Спектры ЭПР комплекса **1** (a), комплекса **2** (b) и комплекса **3** (c) в смеси метанол – вода при 102 К.

Разрыв одного кислородного мостика снижает интенсивность обменных взаимодействий, и в спектре наблюдается интенсивный сигнал с тонкой структурой и сигнал запрещенного перехода в слабом поле, на котором разрешена сверхтонкая структура (СТС) от двух ядер меди (рисунок. 1.21b).

И наконец, в кислом растворе, в котором мостиковые связи разрушены, в области параллельной ориентации наблюдается сигнал СТС из четырех линий, типичный для мономерных комплексов меди(II) (рисунок 1.21, с). Образование димерных ядер Cu₂O₂ было обнаружено также при изучении спектров ЭПР и рентгеноструктурном исследовании комплексов меди(II) с тетрадентатными трайподными лигандами HL1 и HL2 (рисунок 1.22) [79].



Рисунок 1.22 Молекулярная структура и спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса [Cu(L1)]₂(ClO₄)₂ при комнатной температуре.

В единичных случаях феноксидные лиганды реализуют тридентатномостиковый способ связывания, максимально задействуя валентные возможности атома кислорода. Обычно подобный тип связывания реализуется при образовании псевдокубановых структур (рисунок 1.23) [80].



Рисунок 1.23 Молекулярная структура комплекса [(MeO)₃PAgOC₆H₄-2-NO₂]₄.

Фенольные лиганды, склонные к образованию полихелатных координационных соединений, обычно демонстрируют терминальную координацию феноксидного атома кислорода, как, например, в комплексе меди(II) с 2-[(2-пиридин-2-илэтилимино)метил]фенолом (рисунок 1.24) [81].



Рисунок 1.24 2-[(2-Пиридин-2-ил-этилимино)метил]фенолято(ацетато)медь(II).

Аналогичная координация родственного политопного лиганда наблюдается в комплексе катиона железа(III) и в координационных соединениях лантанидов с бифенольным производным циклама (рисунок 1.25) [82, 83].



Рисунок 1.25 Молекулярная структура комплекса иттербия с бис(фенолят)диметиламиноцикламом.

Использование дополнительных лигандов, способных к образованию мостиков, позволяет получить биядерные комплексы (рисунки 1.26 и 1.27) [84-89].



терминальным бисфеноксидным лигандом и на с терминальным бисфеноксидным мостиковым формамидным лигандом.

Рисунок 1.26 Димерный комплекс неодима с Рисунок 1.27 Димерный комплекс титалигандом и оксомостиком.



В качестве дополнительного донорного атома в хелатофорной группировке могут выступать не только атомы азота, но и атомы серы и селена (рисунок 1.28) [90-92].

Рисунок 1.28 Комплекс ванадила с лигандом, содержащим два фенольных фрагмента, связанных селеновым мостиком.

1.2 Координационные соединения металлов с основаниями Шиффа на основе салицилового альдегида

С точки зрения химии координационных соединений одними из наиболее интересных лигандных систем фенольного типа являются основания Шиффа, полученные конденсацией салицилового альдегида с ароматическими или алифатическими аминами - салицилиденальдимины. Особенностью данных лигандов является удачное расположение донорных атомов, способствующее образованию устойчивых внутрикомплексных соединений, содержащих шестичленный хелатный цикл.



Введение в боковую цепь лиганда донорных групп, способствующих образованию дополнительных хелатных циклов, стабилизирует координационное соединение за счет полихелатного эффекта. Поэтому лиганды, полученные на основе альдиминов салицилового альдегида и его аналогов, пользуются повышенным вниманием химиков-синтетиков.



Рисунок 1.29 Молекулярная структура катионного комплекса осмия с салициловым альдегидом и 1,2-бипиридилом. Следует отметить, что сам салициловый альдегид также способен к образованию довольно интересных координационных соединений. Во-первых, он образует простые феноляты, примерами которых может служить комплекс уранила или осмия (рис. 1.29) [93, 94]. Интересный тип связывания с образованием ацильного металлоорганического соединения, содержащего связь металлуглерод, был обнаружен при исследовании взаимодействия салицилового альдегида с тетрахлороплатинатом(II) или тетрахлоропалладатом(II) калия в ДМСО при 140 °С в присутствии трифенилфосфина как дополнительного лиганда.



Рисунок 1.30 Молекулярная структура ацильного комплекса платины с салициловым альдегидом [Pt(OC₆H₄CO)(P(p-CH₃C₆H₄)₂]₃.

Несколько неожиданный способ связывания салицилового альдегида с катионом платины был подтвержден прямым рентгеноструктурным исследованием монокристаллов (рисунок 1.30) [95].

Несмотря на большое число описанных соединений, салицилиденальдимины не балуют исследователей количеством возможных способов взаимодействия с катионами металла. Обычно они реализут бидентатный способ связывания, иногда

дополняя его мостковой функцией феноксидного кислорода. Первый тип связывания обычно приводит к образованию мономерных комплексов (рисунок 1.31) [96-98]. Второй позволяет получать либо димерные комплексы, либо соединения с биядерными фрагментами. Среди последних наиболее интересны гетероядерные комплексы, такие как биядерный комплекс меди и гадолиния или трехъядерный комплекс, содержащий ядро Си...Sm...Сu (рисунок 1.32) [99-101].





Рисунок 1.31 Комплекс кобальта с моносалицилиденальдимином пропилендиамина.

Рисунок 1.32 Структура катионного комплекса [Cu₂Sm(L)₂(NO₃)(H₂O)₂]⁺, где H₂L- N,N'-бис(5-бромо-3-метоксисалицилиден)пропилен-1,3-диамин.
Интересными представителями салицилиденальдиминов являются основания Шиффа, полученные на основе 1,3-диформилфенола. Конденсация по двум альдегидным группам позволяет получить бинуклеирующие лиганды. В то же время, конденсация по одной альдегидной группе приводит к образованию моноальдимина, более склонного к образованию моноядерных комплексов, но способного к реализации мостиковой функции (рисунок 1.33) [102].



Рисунок 1.33 Комплексы никеля с основаниями Шиффа на основе 3-арилиминометил-2- гидроксибензальдегида.

Пожалуй одним из наиболее популярных в современной координационной химии типов фенольных оснований Шиффа является бис(салицилиден)этилендиальдимин, более известный как сален (Salen), и его ароматический аналог салан (Salan) [103].





Рисунок 1.34 Комплекс палладия с саланом.

Пространственное расположение донорных атомов салена и его аналогов способствует замыканию чередующихся шести- и пятичленных хелатных циклов. В сочетании с депротонизацией двух фенольных групп это способствует образованию устойчивых координационных соединений с катионами двухвалентных металлов (рисунок 1.34) [104, 105]. Устойчивые комплексы сален образует с металлами более

высокой валентности. В этом случае необходимо присутствие в координационной сфере дополнительных анионных лигандов, компенсирующих избыточный положительный заряд и увеличивающих координационное число центрального атома [106,107]. Компенсация заряда комплексного катиона возможна также за счет противоинов, расположенных во внешней сфере (рисунок 1.35) [108].



Рисунок. 1.35 Комплексный катион марганца с бис(6-метоксисалицилиден)-1,1-диметилпропиленальдимином.

Интересным аналогом салена является салицилиденальдимин, полученный конденсацией салицилового альдегида с 1,4-бис(3-аминопропил)пиперазином, который выступает в роли гексадентатного дианиона, полностью насыщающего валентные возможности катионов двухвалентных металов d-блока [109].



Несмотря на отчетливо выраженную тенденцию к образованию моноядерных комплексов, сален и его аналоги способны проявлять мостиковую функцию за счет дополнительной аксиальной координации феноксидного атома кислорода, приводящей к образованию димера (рисунок 1.36) [110,111].



Рисунок 1.36 Димерный комплекс салена с катионом марганца(II).



Рисунок 1.37 Гетеробиядерный комплекс цинка – иттербия на основе салена.

Склонность феноксидного кислорода салена и его аналогов к образованию мостиковых структур позволяет использовать лиганды данного типа для конструирования гетеробиядерных координационных соединений, таких как цинк – иттербиевый комплекс, представленный на рисунке 1.37 [112].

Следует отметить, что координационные соединения на основе салена и его аналогов вызывают не только теоретический интерес. На их основе получены высоэффективные люминофоры, противораковые препараты, каталитические системы, ингибиторы коррозии [113-118].

Интересным типом лигандов, образующих прочные и разнообразные координационные соединения, являются семикарбазиды и тиосемикарбазиды салицилового альдегида [119-121]. Однако рассмотрение координационных соединений с лигандами этого типа выходит за рамки данного литературного обзора.

1.3 Координационные соединения на основе салицилиденгидразонов

Структурно близкими к семикарбазидам являются ацилгидразоны – продукты конденсации гидразидов карбоновых кислот и карбонильных соединений.



Схема 1.4 Образование ацилгидразонов и таутомерное равновесие в их растворах.

Ацилгидразоны представляют собой хорошо изученный класс лигандов, который постоянно привлекает внимание специалистов в области химии координационых соединений по ряду причин [122]. Во-первых, расположение донорных атомов благоприятствует замыканию металл-содержащего цикла и образованию устойчивых хелатов. Во-вторых, реализация амид-имидольного равновесия позволяет синтезировать координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной форме ацилгидразона. Введение в молекулу заместителей, содержащих донорные группы (-OH, -C(O)OH и т.д.) и способствующие образованию дополнительных хелатных циклов, позволяет существенным образом расширить координирующие способности ацилгидразонов. Одним из таких модифицирующих заместителей является фенольная группа, которую проще всего ввести, используя в качестве синтона салициловый альдегид. По этой причине ацилгидразоны салицилового альдегида, так называемые салицилиденгидразоны, занимают особое место среди лигандов данной группы. В литературе описаны координационные соединения салицилиденгидразонов как ароматических, так и алифатических кислот [123-135]. Среди исследованных соединений обнаружены как мономерные (рисунок 1.38), так и биядерные комплексы (рисунок 1.39). Существенное значение имеет и тот факт, что круг ацилгидразонов необычайно широк по причине разнообразия карбоновых кислот.



Рисунок 1.38 Молекулярная структура моноядерного комплекса диоксомолибдена с салицилиденгидразоном салициловой кислоты [134].



Рисунок 1.39 Молекулярная структура димерного комплекса меди с салицилиденгидразоном предельной карбоновой кислоты [135].

Среди координационных соединений ацилгидразонов найдены препараты, обладающие туберкулостатической активностью [136-138]. Ацилдигидразоны являются высокоселективными реагентами для гравиметрического определения ионов металлов [139-141], используются в комплексонометрии [142], а также находят применение как стабилизаторы алкиленоксидных полимеров, используемых как покрытия и герметики при контакте с металлами и растворами их солей [143, 144].

Использование в качестве билдинг-блоков дикарбоновых кислот позволяет синтезировать бис(ацилгидразоны), в которых хелатофорные группировки разделены в пространстве мостиковыми группами – спейсерами. В дальнейшем подобные дитопные лиганды будем называть спейсерированными, а комплексы на их основе – спейсерированными координационными соединениями. В литературе описаны результаты координационные соединения бис(салицилиден) гидразонов алифатических дикарбоновых кислот с катионами меди(II), никеля(II), кобальта(II) и железа(II) [145-157].

Диацилгидразоны, образующиеся при конденсации дигидразидов дикарбоновых кислот с салициловым альдегидом, являются потенциально четырехосновными лигандами, и способны проявлять высокую дентатность, вплоть до шести [158-173].



К сожалению, выводы о строении исследованных комплексов сделаны в основном по данным косвенных методов исследования (электронная и ИК-спектроскопия, магнетохимия и термический анализ). Единственным примером работы, в которой содержатся данные структурных исследований комплексов меди с бис(салицилиденгидразонами), длительное время оставалась статья, посвящена исследованию продуктов реакции перхлората меди с ацилдигидразонами салицилового альдегида и алифатических дикарбоновых кислот (n = 0-2, 4, 6, 8, 10, 14) [174]. Было установлено, что в зависимости от условий проведения синтеза, продуктами являются полимерные комплексы двух типов – [Cu₂Lⁿ]_x или [Cu₂(H₂Lⁿ)]_x(ClO₄)_{2x}. Полимеры обоих типов содержат фенолятные фрагменты Cu₂O₂, связанные в полимерную цепь алифатическими мостиками (рисунок 1.40).



Рисунок 1.40 Фрагмент кристаллической структуры комплекса $[{Cu_2(H_2L^4)(C_2H_5OH)_2}_m](ClO_4)_{2m} \cdot mC_2H_5OH.$

Бис(салицилиден)гидразон малоновой кислоты, в отличие от других исследованных лигандов, образует мономерный комплексный катион, строение которого представлено на рисунок 1.41.



Рисунок 1.41 Молекулярная структура комплексного катиона в координационном соединении $[Cu_2(H_2L^1)(H_2O)_2](ClO_4)_2\cdot 3H_2O.$

На этом фоне особое внимание привлекает серия работ, посвященных исследованию особенностей строения и спектров ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразонами салицилового альдегида и близкого к нему в структурном отношении 2гидроксиацетофенона, а также их замещенных [175-186]. Для объективного подтверждения строения и исследования структурных особенностей спейсерированных димеров меди(II) был выполнен рентгеноструктурный анализ трех соединений с разной длиной алифатического спейсера. Молекулярное строение исследованных комплексов представлено на рисунках 1.42-1.44.



Рисунок 1.42 Комплексное соединение меди(II) с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона [186].



Рисунок 1.43 Комплексное соединение меди(II) с ацилгидразоном глутаровой кислоты и салицилового альдегида [Cu₂L·2Py·2CH₃OH] [176,177].



Рисунок 1.44 Комплексное соединение меди(II) с ацилдигидразоном адипиновой кислоты и 2-гидроксипропиофенона состава [Cu₂L·4Py] [182,184].

Наиболее интересные данные были получены при изучении спектров ЭПР исследуемой серии соединений. Так, в спектрах растворов комплексов на основе салицилиденгидразонов с n = 1-4 наблюдали хорошо разрешенную СТС из 7 линий с константой порядка 40 Гс, что свидетельствует о взаимодействии неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Спектры комплексов с n = 1, 2 и 3, 4 имеют близкие значения g-фактора и констант СТС, но несколько отличаются параметрами ширины линий [175-180]. Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5-8 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения, и в спектре ЭПР наблюдается 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.

В спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона с n = 1 - 4 также 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 (рисунок 1.45).



Рисунок 1.45 Спектры ЭПР растворов координационных соединений меди(II) с ацилгидразонами предельных карбоновых кислот и 2-гидроксиацетофенона при комнатной температуре (растворитель смесь пиридина с толуолом).

Введение в бензольное кольцо ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона заместителей не позволяет снизить границу проводимости слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. СТС из семи линий разрешается при длине полиметиленового мостика от 1 до 4 метиленовых звеньев для 5-метил-, 5-хлор-, 5бром- и 5-нитропроизводного [181-186].

Координационные соединения на основе ацилдигидразонов ароматических кислот изучены в значительно меньшей мере [159, 167, 172, 173, 187], хотя именно для этого класса спейсерированных димеров меди слабые обменные взаимодействия впервые были зафиксированы методом ЭПР [188]. В более поздних работах была изучена небольшая и, как оказалось, неполная серия биядерных комплексов меди с ацилдигидразонами изо- и терефталевой кислоты [189, 190]. Структура двух комплексов на основе диацилгидразонов салицилового альдегида И 4-метил-2гидроксиацетофенана была установлена методом рентгеноструктурного анализа. При этом впервые для данного типа комплексов было зафиксировано образование в кристаллической фазе димеров за счет дополнительной координации феноксильного атома кислорода соседней комплексной молекулы (рисунок 1.46).



Рисунок 1.46 Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса меди(II) с ацилгидразоном 2-гидрокси-5-метилацетофенона и изофталевой кислоты.

В спектрах ЭПР растворов подавляющего большинства исследованных комплексов с ароматическим спейсером наблюдается СТС из четырех линий, характерная для моноядерных соединений меди(II). Тем не менее, в спектре раствора комплекса на основе ацилдигидразона 2-гидроксиацетофенона и терефталевой кислоты удалось зафиксировать сигнал из семи линий СТС (рисунок 1.47).



Рисунок 1.47 Спектр ЭПР раствора комплекса меди(II) с ацилгидразоном 2гидроксиацетофенона и терефталевой кислоты при комнатной температуре (пиридин – толуол).

1.4 Заключение по материалам главы 1

Анализ литературы, посвященной координационным соединениям на основе фенольных лигандов и молекулярных систем, содержащих фенольные фрагменты, свидетельствует о большом разнообразии, теоретической и практической значимости данной группы соединений. Даже если исключить из рассмотрения чрезвычайно популярные в настояшее время калексарены [191], то по разнообразию способов связывания и типов структур комплексы на основе фенолсодержаших лигандов превосходят другие типы координационных соединений. Среди гомоструктурых и функционализированных фенолятов найдены моноядерные, биядерные и полиядерные (гомо- и гетероядерные) координационные соединения, а также координационные полимеры. Особым разнообразием отличаются координационные соединения на основе фенольных лигандов, содержащих дополнительные донорные группировки - функционализированных фенолов. Кроме этого, фенольные заместители сами могут выступать как функционализирующие заместители по отношению к другим функциональным группам и гетероциклам.

Следует отметить, что некоторые типы функционализированных фенолов изучены как лиганды не в полной мере. К их числу можно отнести дитопные лиганды, в которых хелатофорные группировки связаны протяженной группой атомов – спейсером. Эффекты спейсерирования интенсивно изучаются в биоорганической химии, но их роль в химии координационных соединений еще далека от понимания, хотя некоторые типы спейсерированных лигандов уже дождались своих исследователей. К их числу относятся спейсерированные β-дикетоны и β-кетофенолы [192], спейсерированные бензимидазолы [193] и спейсерированные пиразолы [194], спейсерированные бисацил- и бис(ароил)гидразоны [11,20,21].

Сохраняя свойства моноядерных аналогов, спейсерированные координационные соединения часто приобретают новые свойства, обусловленные слабыми взаимодействиями, проводимыми через спейсер. В последние годы специалисты в области координационной химии часто обращают внимание на то, что слабые невалентные взаимодействия играют очень важную роль, модифицируя физико-химические свойства координационных соединений. Так, например, зарегистрировано влияние слабых супрамолекулярных взаимодействий на каталитическую активность комплексов, их спектры ЭПР и магнитные свойства [11, 20-22, 29, 195]. Важную роль взаимодействий на большие расстояния отмечают при изучении процессов одноэлектронного переноса на расстояния порядка 25-30 Å в биохимических процесах [24, 29] и наноустройствах [196].

В принципе, в качестве спейсерирующих бинуклеирующих лигандов можно использовать любые органические молекулы, содержащие донорные атомы. Мы сосредоточим внимание на лигандных системах, сконструированных на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот, поскольку комплексы на их основе относятся к группе наиболее подробно исследованных спейсерированных координационных соединений [20, 21]. Тем не менее, в данной области остается еще много нерешенных проблем. Во-первых, подавляющее число работ в данной области посвящено координационным соединениям меди(II), поскольку при изучении комплексов этого катиона полностью раскрывает свои возможности метод спектроскопии ЭПР. Из комплексов других металлов со спейсерирующими ацилгидразонами можно отметить комплексы ванадила со спейсерированными ацилгидразонами салицилового альдегида [197].

Очевидно, что в проведении слабых взаимодействий в спейсерированных комплексах, наряду с природой катионов металла, важную роль играет природа хелатофорной группировки, которую легко можно модифицировать, изменяя природу исходного карбонильного соединения. В настоящее время, наряду с салицилиденгидразонами, в качестве бинуклеирующих лигандов используются диацилгидразоны 2гидроксипропиофенона [181-186], β-дикетонов [198-202], 4-ацилпиразол-5-онов [203], фталевого альдегида [204] и пировиноградной кислоты [205].

При молекулярном дизайне бинуклеирующих лигандов очень важная роль отводится выбору спейсера, проводящего слабые взаимодействия на большие расстояния. До начала наших исследований очень подробно были изучены бинуклеирующие лиганды с гибким алифатическим спейсером, содержащим от одного до восьми звеньев в полиметиленовой цепи, но абсолютно не исследовано влияние на свойства спейсерированных координационных соединений природы заместителей в углеводородном радикале. Мало изучены также биядерные комплексы на основе ацилдигидразонов ароматических дикарбоновых кислот, содержащих жесткий ароматический спейсер [189, 190]. Практически не исследованы координационные соединения на основе ацилгидразонов трикарбоновых ароматических кислот, хотя изучение трехъядерных комплексов с ароматическим спейсером может помочь решить проблему механизма проведения слабых взаимодействий через углеводородный спейсер, которая до настоящего времени практически не решена [23, 26, 206-208].

Вышеизложенное предопределило выбор объекта и цели настоящей диссертации - исследование влияния эффектов спейсерирования координационных полиэдров на свойства биядерных комплексов меди(II) и лантанидов с ацилдигидразонами дикарбоновых кислот и салицилового альдегида и его аналогов.

Для достижения выбранной цели необходимо было решить фундаментальную теоретическую проблему - анализ возможных механизмов проведения обменных взаимодействий через алифатический спейсер, построенный как цепочка σ-связей, и *π*систему ароматического спейсера.

В свою очередь, для решения поставленной теоретической задачи необходимо было собрать соответствующий набор экспериментальных данных, решив ряд синтетических задач. В первую очередь, необходило было разработать общие синтетические походы к спейсерированным биядерным комплексам меди и лантанидов и реализовать их на практике, получив достаточно большой массив исследуемых соединений. При этом очень важным этапом исследования является установление состава и изучение особенностей молекулярного строения и кристаллической структуры синтезированных соединений. Завершающий этап экспериментальной работы сводился к изучению спектров ЭПР и магнитных свойств спейсерированных координационных соединений, а также оптических свойств спейсерированных комплексов лантанидов. При необходимости круг объектов исследования расширялся за счет моноядерных аналогов исследуемых спейсерированных координационных соединений.

ГЛАВА 2

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные реактивы и препараты

Используемые при синтезе органических и координационных соединений коммерчески доступные растворители - этанол, метанол, хлороформ, пиридин, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид фирм Merck, Fluka и Aldrich. Органические растворители, полученные из других источников, подвергались очистке стандартными методами [209, 210].

При синтезе лигандов в качестве исходных реактивов использовали адипиновую, L-аспарагиновую и L-глутаминовую кислоты, ацетоуксусный эфир, гидразингидрат, глутаровую кислоту, 2-гидроксиацетофенон, N,N-диметилформамид, иминоуксусную, оксодиуксусную и тиодиуксусную кислоты, изофталевую кислоту, малоновую кислоту, оксохлорид фосфора(V), пиридин, салициловый альдегид, терефталевую кислоту, 1,4-циклогександикарбоновую кислоту, тримезиновую кислоту, трифторацетилацетон, хлорангидрид бензолсульфокислоты, хлористый тионил, фенилгидразин, янтарную кислоту квалификации не ниже х.ч. Хлористый бензоил был получен по описанной в литературе методике [211].

В качестве исходных реактивов при синтезе координационных соединений использовались следующие соли квалификации не ниже ч.д.а.: Cu(ClO₄)₂·6H₂O; Cu(CH₃COO)₂·H₂O; Ni(CH₃COO)₂·4H₂O; Zn(CH₃COO)₂·2H₂O; хлорид лантана семиводный; нитрат неодима(III) шестиводный; оксиды гадолиния(III), самария(III), европия(III), тербия(III), диспрозия(III) (квалификации о.с.ч.). В качестве вспомогательных реактивов использовали гидроксид натрия, карбонат натрия, соляную и азотную кислоты, квалификации не ниже х.ч.

Хлориды лантанидов получали по следующей методике. К оксиду соответствующего лантанида, помещенному в фарфоровую чашку, приливали небольшое количество воды и концентрированную соляную кислоту небольшими порциями до полного растворения. При растворении оксида тербия добавляли небольшое количество концентрированной азотной кислоты. Выпаривали полученный раствор до влажного остатка, добавляли небольшое количество спирта и вновь упаривали. Процедуру повторяли 3-4-раза до полного удаления избытка соляной кислоты.

2.2 Синтез органических соединений

N-Ацилированные аминодикарбоновые кислоты

К 0,1 моль соответствующей аминодикарбоновой кислоты добавили при охлаждении 400 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. К полученному раствору добавили по каплям при перемешивании 0,12 моль соответствующего хлорангидрида. Смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре, затем еще 30 мин при нагревании на магнитной мешалке. Далее раствор охладили, подкислили 10 %-ной соляной кислотой до pH = 2. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодной водой, высушили на воздухе.

Диметиловые эфиры дикарбоновых кислот

Синтез диметиловых эфиров предельных и ароматических дикарбоновых кислот, а также оксо- и тиодиуксусной кислот осуществлен стандартным методом [212]. К 0,5 моля дикарбоновой кислоты добавили 5 молей метанола и 0,2 моля серной кислоты (катализатор). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. Избыток метанола отогнали, остаток охладили и вылили в ледяную воду. Серную кислоту нейтрализовали карбонатом натрия. Жидкие диметиловые эфиры отделили на делительной воронке, твердые – отфильтровали и промыли на фильтре водой. Выход продукта составил 50–70% от теоретически возможного. По аналогичной методике получен триметиловый эфир 1,3,5-бензолтрикарбоновой (тримезиновой) кислоты.

Синтез диметилового эфира иминодиуксусной кислоты проводили по методике, описанной в [213]. Иминодиуксусную кислоту (0,075 моль) растворили в 400 мл метанола. Колбу с раствором поместили в ледяную баню и добавили по каплям при перемешивании 20 мл хлористого тионила. Реакционную смесь перемешивали 7 часов при 65 °C. Избыток метанола отогнали, остаток охладили и вылили в ледяную воду. Раствор нейтрализовали карбонатом натрия. Полученный эфир экстрагировали дихлорметаном (3х75 мл). Раствор высушили хлоридом кальция и отогнали растворитель. Выход продукта составил 65%.

Дигидразиды дикарбоновых кислот

К раствору 10 ммоль диметилового эфира дикарбоновой кислоты в 200 мл этанола добавили 22 ммоль гидразин-гидрата. Реакционную смесь кипятили в течение одного часа. Кристаллы, выпавшие после охлаждения раствора, отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Полученные дигидразиды представляют собой белые кристаллические вещества, выход - 70–85% от теоретически возможного. ү-Глутамилгидразин получен по литературной методике [214]. Синтезированные гидразиды идентифицированы по температуре плавления, ИК-спектрам и спектрам протонного магнитного резонанса.

3-Метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он

3-Метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (HL) был получен по опубликованным ранее методикам согласно следующей схемы [215, 216].



К 77 г (0,71 моль) свежеперегнанного при пониженном давлении фенилгидразина добавили по каплям при энергичном перемешивании 96,2 г (0,71 моль) свежеперегнанного ацетоуксусного эфира, разбавленного 10 мл 96%-ного этанола.

Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 6 часов. Смесь охладили, образовавшееся вещество перекристаллизовали из минимального количества этанола. Получили кристаллическое вещество желтого цвета с температурой плавления 127 °C, что совпадает с литературными данными [215]. Выход продукта составил 80-85% от теоретически возможного.

К 16,9 г (0,1 моль) оксохлорида фосфора(V), охлажденного до 0 °С, при перемешивании добавили 21,9 г (0,3 моль) N,N-диметилформамида, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5 °С. Полученную смесь выдержали при 0 °С 30 минут, после чего добавили 17,4 г (0,1 моль) 3-метил-1-фенилпиразол-5-она и прекратили охлаждение. Температура самопроизвольно повысилась до 45 °С. Реакционную смесь поместили в водяную баню и перемешивали при температуре 45-50 °С в течение трех часов, после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Полученную смесь охладили до 0 °С и добавили 10 мл ледяной воды. Полученный раствор нейтрализовали 30 % раствором NaOH до pH = 5-6. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством ледяной воды и высушили на воздухе. После перекристаллизации из этилацетата получили кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 134-136 °С, что практически совпадает с литературными данными [215]. Выход продукта составляет 80-85 % от теоретически возможного.

К раствору 5,6 г КОН в 100 мл воды добавили 22,9 г (0,1 моль) 1-фенил-3метил-4-диметиламинометиленпиразол-5-она. Реакционную смесь поместили на водяную баню и перемешивали при температуре 45-50 °C в течение трех часов, после чего охладили до 0 °C и подкислили 10 % раствором соляной кислоты до pH = 2. Образовавшийся осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этилацетата. Получено кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 173 °C, которая практически совпадает с литературными данными [216]. Выход продукта реакции составил 80-85% от теоретически возможного.

Ацилгидразоны карбоновых кислот синтезировали взаимодействием соответствующих гидразидов с карбонильными соединениями и использовали в синтезе координационных соединений без выделения и дополнительной очистки.

5-Бромсалициловая кислота получена по литературной методике [217].

Хлорангидриды дикарбоновых кислот

К 0,05 моль соответствующей дикарбоновой кислоты (от щавелевой до пимелиновой включительно) добавили при перемешивании на магнитной мешалке 1 моль хлористого тионила. Полученную смесь нагревали до 80 °C в течение 3 часов, после отгонки остатка хлористого тионила была получена прозрачная вязкая жидкость светло-желтого цвета. Выход продукта реакции составил 70-80 % от теоретически возможного.

Диацилдигидразины дикарбоновых кислот и салициловой (5-бромсалициловой) кислоты

Диацилдигидразины предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты были синтезированы по следующей схеме:



n = 3-5, R = H, Br

К раствору 0,2 моля гидразида салициловой кислоты в 50 мл пиридина добавили при перемешивании и внешнем охлаждении водой 0,1 моль хлорангидрида соответствующей дикарбоновой кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение получаса, после чего вылили в воду. Образовавшийся осадок отфильтровали, и перекристаллизовали из смеси этанол–ДМФА. В результате было получено кристаллическое вещество белого цвета, строение которого подтверждено методом ПМР спектроскопии. Температура плавления выше 260 °C. Выход продукта реакции составил 70 – 80 %.

Диацилгидразин салициловой кислоты

Диацилгидразин салициловой кислоты синтезирован по следующей схеме:



Раствор 20 ммоль гидразида салициловой кислоты в 50 мл ледяной уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником ППВ течение 1,5 часов. После охлаждения реакционной смеси выпал кристаллический осадок светло-желтого цвета, который отфильтровали при пониженном давлении, промыли спиртом и высушили на воздухе. Выход продукта реакции составил 65 % от теоретически возможного, т. пл. 243 °C.

2.3 Синтез исследуемых координационных соединений

Координационные соединения меди(II) с дигидразонами аминодикарбоновых кислот

К суспензии, содержащей 5 ммоль дигидразида соответствующей Nзамещенной аминодикарбоновой кислоты в 50 мл этанола, добавили 11 ммоль карбонильного соединения. Смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов. Полученный раствор охладили до комнатной температуры, добавили 11 ммоль моногидрата ацетата меди(II) и перемешивали до полного растворения соли (3-5 часов). Образовавшийся комплекс отделили фильтрованием, промыли водой, затем этанолом и высушили на воздухе. Полученный продукт растворили в 10 мл пиридина, раствор выдержали сутки и высадили комплекс водой. Осадок отфильтровали, промыли водой, этанолом и высушили на воздухе. В результате получили мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета. Выход продукта составил 65-75 % от теоретического в расчете на исходный дигидразид.

Координационное соединение меди(II) с моногидразоном у-аминоглутаровой кислоты

К раствору 805 мг (5 ммоль) γ-глутамилгидразида в 40 мл 60%-ного этанола добавили 1,34 г (11 ммоль) салицилового альдегида. Полученный раствор перемешивали при нагревании на магнитной мешалке в течение часа. К образовавшейся суспензии добавили 2,2 г (2,1 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) и 2 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали 2 часа, затем отфильтровывали. Фильтрат оставили при комнатной температуре. Через неделю образовались темно-зеленые кристаллы. Полученный комплекс отфильтровывали, промыли 50%-ным этанолом и высушили на воздухе до постоянной массы. В результате получили 2,9 г целевого комплекса. Выход продукта составил 62% от теоретического в расчете на γ-глутамилгидразид.

Координационные соединения меди(II) с ацилдигидразонами иминодиуксусной, оксодиуксусной и тиодиуксусной кислот

К суспензии 5 ммоль гидразида соответствующей кислоты в 30 мл этанола добавили 11 ммоль карбонильного соединения. Реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов. Выпавший осадок охладили и оставили на 12 часов. К полученной суспензии добавили 2,0 г моногидрата ацетата меди(II) и кипятили при перемешивании. Через 12 часов получен темно-зеленый осадок, который был отфильтрован и высушен на воздухе. Полученный порошок темнозеленого цвета растворили в минимальном количестве пиридина, раствор вылили в воду объемом 200 мл. Спустя 24 часа выделившийся осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством спирта и воды. Выход продуктов составил от 60-85% от теоретического в пересчете на гидразид.

Спейсерированный трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты

К 1,5 г (6 ммоль) тригидразида 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в 30 мл пиридина добавили 24 ммоль салицилового альдегида и нагревали реакционную смесь при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 часов. Полученный раствор охладили и добавили 100 мл 96%-ного этанола. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Полученное вещество растворили в 30 мл пиридина, добавили 3,0 г (15 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) и нагревали при перемешивании 3 часа, а затем оставили на сутки. Раствор отфильтровали, продукт высадили из фильтрата водой. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой, спиртом и высушили на воздухе. Полученное вещество растворили в 15 мл пиридина при незначительном нагревании, раствор отфильтровали и упарили в вакуумэксикаторе над концентрированной серной кислотой. Получили мелкокристаллическое вещество темно-зеленого цвета. Выход продукта составляет ~70% в расчете на тригидразид.

По аналогичной методике получен трехъядерный комплекс меди с триацилгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и трифторацетилацетона.

Координационное соединение димеди-цинка с салицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты

Биядерный комплекс меди с салицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты массой 1,1 г (0,002 моль) суспензировали в 30 мл этанола, затем порциями добавили пиридин до растворения суспензии. В полученный раствор добавили эквивалентное количество ацетата цинка (0,002 моль) и перемешивали смесь при нагревании в течение часа. Полученный раствор отфильтровали и оставили на 24 часа. Образовавшийся после кристаллизации мелкокристаллический комплекс темно-зеленого цвета выделен с выходом 60%.

Комплексы меди(II) на основе бис(салицилоил)гидразинов предельных дикарбоновых кислот (общая методика)

К суспензии 0,1 моль соответствующего диацилгидразина в 50 мл пиридина добавили 0,2 моль тригидрата нитрата меди(II). Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 – 6 часов до полного растворения лиганда и соли. Полученный раствор отфильтровали и высадили водой, образовавшийся осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой и спиртом. Выделено мелкокристаллическое вещество ярко-зеленого цвета, нерастворимое в воде и спирте, растворимое в пиридине и морфолине при нагревании. Выход реакции составил 60–70% от теоретически возможного в расчете на лиганд.

Спейсерированные координационные соединения лантанидов с диацилгидразонами 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (общая методика)

К раствору 0,0048 моль 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она в 20 мл этилового спирта добавили 0,0024 моль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 2 часа. К образовавшейся суспензии добавили 10 мл пиридина и 0,0016 моль хлорида или нитрата соответствующего лантанида(III) в 15 мл спиртового раствора. Образовавшийся раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе. Получены мелкокристаллические вещества светло-желтого или бежевого цвета. Выход составил 70 - 85 %.

Координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-оном состава LnL₃ nSolv

К суспензии 0,12 г (0,003 моль) мелкоизмельченного гидроксида натрия в 25 мл 96%-ного этанола добавили 0,61 г (0,003 моль) 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества (20-30 минут). Затем к раствору добавили раствор 0,001 моля хлорида или нитрата соответствующего лантанида в 15 мл этанола и перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся осадок выдержали 2-3 суток под маточным раствором, отфильтровали, промыли на фильтре небольшим количеством этанола и высушили на воздухе. Выход продукта составляет 40-85% от теоретически возможного.

Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-оном и фенантролином

К раствору 1 ммоль координационного соединения состава LnL₃·nSolv в 10 мл хлороформа добавили 0,198 г (0,001 моль) моногидрата фенантролина. Смесь нагревали при постоянном перемешивании с обратным холодильником в течение 30-40 минут до полного растворения экстралиганда. Полученный раствор отфильтровали и оставили для выпаривания растворителя при комнатной температуре. Для кристаллизации образовавшегося маслоподобного остатка добавили 10 мл изооктана, через два часа мелкокристаллическое вещество отфильтровали, промыли изооктаном и высушили на воздухе. Выход продуктов составил 53-74% от теоретического.

Анионные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-оном

[H₃O][LnL₄]·nH₂O. К суспензии 0,12 г (0,003 моль) мелкоизмельченного гидроксида натрия в 25 мл 96 %-ного этанола добавили 0,808 г (0,004 моль) 3-метил-1фенил-4-формилпиразол-5-она (HL). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества (20-30 минут). К полученному раствору добавили раствор 0,001 моль хлорида или нитрата соответствующего лантанида в 10 мл этанола, перемешивали еще полчаса, отфильтровали и оставили для кристаллизации. Выделившееся через сутки мелкокристаллическое вещество отделили фильтрованием, промыли на фильтре небольшим количеством этанола и высушили на воздухе. Выход продукта составил 50-80%.

Na[LnL₄]·4H₂O. К суспензии 0,16 г (0,004 моль) мелкоизмельченного гидроксида натрия в 25 мл 96 %-ного этанола добавили эквимолярное количество 0,808 г (0,004 моль) 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолона-5. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества (20-30 минут). К полученному раствору добавили раствор 0,001 моль хлорида или нитрата соответствующего лантанида в 10 мл этанола, перемешивали еще полчаса, фильтровали и оставляли для кристаллизации. Выделившееся через сутки мелкокристаллическое вещество отделили фильтрованием, промыли на фильтре небольшим количеством этанола и высушили на воздухе. Выход продукта составлял 40-85%. По данным элементного термогравиметрического состав комплексов отвечает формуле И анализа $Na[LnL_4] \cdot 4H_2O$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb).

NBu₄[**LnL**₄]·**2H**₂**O.** К спиртовом раствору 0,16 г (0,004 моль) NaOH добавили 0,808 г (0,004 моль) **HL**. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения вещества в течение 30 минут. К реакционной смеси добавили раствор 0,001 моля нитрата или хлорида соответствующего лантанида в 10 мл этанола. Через 20 мин отфильтровали осадок NaNO₃ (NaCl). К фильтрату добавили иодид тетрабутиламмония 0,369 г (0,001 моля) и перемешивали при слабом нагревании 20 мин. После выпаривания растворителя добавили воду для кристаллизации образовавшегося продукта и удаления NaI. Полученный осадок отфильтровали, промыли небольшим количеством воды и высушили на воздухе. Выход продукта составляет 40 - 60 % от теоретически возможного.

2.4 Элементный анализ и физико-химические методы исследования синтезированных соединений

Элементный анализ. Содержание металла установлено на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения навески. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили с использованием анализатора *Perkin–Elmer* 240 С путем сжигания навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия. Точность определения содержания элементов составила 0,1%.

Значительная часть аналитических исследований выполнена микрометодом [218] в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины (г. Киев). В таблицах приведены средние значения 2-3 измерений.

Инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры твёрдых образцов были записаны в интервале 4000-400 см⁻¹ в таблетках КВг на Фурье-спектрометре *Nicolet Nexus 470* или *Perkin Elmer Spectrum BX*. Бромид калия для приготовления таблеток был предварительно высушен и хранился в эксикаторе над хлоридом кальция. Положения полос определялись точностью ± 1 см⁻¹. Отнесение полос выполнено с использованием характеристических частот колебаний органических молекул и неорганических ионов [219 - 224].

Термогравиметрический анализ. Термогравиграммы получены на Qдериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

Уточнение сольватного состава комплексов диспрозия с ацилдигидразонами 3метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она выполнено методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе *NETZSCH TG 209 F1* в потоке аргона (20 мл/мин). Состав газовой фазы исследован на масс-спектрометрической приставке QMS 403C Aëolos в условиях термогравиметрического эксперимента. Температурную калибровку термовесов проводили по точкам фазовых переходов стандартных веществ согласно норме ISO/CD 11357-1.

Электронная спектроскопия. Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов, а также спектры поглощения растворов исследуемых соединений в УФ- и видимом диапазоне записывали на приборе *Perkin-Elmer Lambda-9*. Интенсивность сигналов в СДО измеряли относительно сульфата бария. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали с использованием спектрофлуориметра *Fluorolog FL 3-22 (Horiba Jobin Yvon*) с Хе-лампой (400 Вт). Величины энергии триплетных T₁-уровней (E_T) органических лигандов определяли на основании исследования низкотемпературной (77 К) фосфоресценции растворов их комплексов с Gd(III) в ДМСО. Часть спектров записана с использованием спектрофотометра СДЛ-1 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Люминесценцию возбуждали Нg-лампой ДРШ–250, выделяя светофильтром УФС-2 излучение наиболее яркой линии с $\lambda_{макс} = 365$ нм.

Квантовый выход люминесценции твердых образцов определяли прямым методом с использованием модифицированной интеграционной сферы (Miki Hasegawa, Department of Chemistry and Biological Science, College of Science and Technology, Aoyama Gakuin University, Kanagawa, Japan).

Рентгеноструктурный анализ. РСА монокристаллических образцов проводился на автоматическом четырехкружном дифрактометре *Bruker Smart Apex* II, оборудованном ССД камерой (МоК_{α}-излучение, графитовый монохроматор, $\lambda = 0,71073$ Å) с использованием стандартной процедуры [225]. Учет поглощения в кристаллах выполнен по методу азимутального сканирования. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [226, 227]. Атомы водорода подсажены геометрически и их позиции уточнялись методом "наездника". Все описанные структуры задепонированы в Кембриджском банке данных. Кристаллографические характеристики и детали расшифровки и уточнения структуры приведены в приложении Б.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проведен на приборе ДРОН-3 (CuK_{α}, $\lambda = 1,541874$ Å). **ЭПР-спектроскопия.** Спектры ЭПР для твердых образцов, жидких и замороженных растворов записаны на спектрометре *ADANI PS 100.X* в X-диапазоне. В качестве растворителя использовался метанол, метанол-пиридин, толуол, толуол– пиридин. В качестве стандарта использовался ДФПГ.

Теоретическое моделирование спектров выполняли с помощью комплекса программ, описанных в монографии [228]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением:

$$\Delta H_{\rm p} = \alpha + \beta m_{\rm I} + \gamma m_{\rm I}^2, \qquad (2.1)$$

где m_I – проекция ядерного спина; α , β и γ - параметры ширины линии. Член α учитывает эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС. Коэффициент β определяется произведением g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Коэффициент γ определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в жидкости.

При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе

$$\Delta H_{\rm p}(1,2) = \delta(m_{\rm I1} - m_{\rm I2})^2. \tag{2.2}$$

Параметры g_o, a_{Cu}, α, β, γ, δ варьировали до достижения минимума функционала ошибки:

$$F = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^{N} \left(Y_{i}^{E} - Y_{i}^{T} \right)^{2} \right].$$
 (2.3)

Магнетохимические исследования. Исследование температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC-намагниченности *PPMS-9* фирмы *Quantum Design* в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Измерения зависимости намагниченности от температуры проводили при напряженности внешнего магнитного поля H = 5000 Э в процессе охлаждения (интервал температур 2–300 K).

Магнетохимические измерения проводили также в Институте «Международный томографический центр» СО РАН на MPMSXL SQUID-магнетометре (Quantum Design) в интервале температур 2-300 К в магнитном поле 5 кЭ. При вычислении молярной магнитной восприимчивости вводили поправку на диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля [18], конституционные поправки не вводились. Эффективный магнитный момент рассчитывали по следующей формуле:

$$\mu_{\rho\phi\phi} = \sqrt{8 \cdot \chi'_{M}} \cdot T . \qquad (2.4)$$

ГЛАВА 3

БИЯДЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ДИАЦИЛГИДРАЗОНАМИ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

3.1 Обоснование выбора объекта исследования

Одними из классических объектов, на которых координационная химия совершенствовала свои методы, являются биядерные комплексы меди(II), содержащие катионы металла, связанные одноатомными мостиками или мостиковыми группами небольшого размера. В комплексах данного типа обычно реализуется косвенный обмен между парамагнитными центрами за счет вовлечения во взаимодействие орбиталей мостиковых лигандов. Классическим примером так называемого обменного кластера является моногидрат ацетата меди(II), имеющий геометрию «китайского фонарика» [17].

В последние годы повышенное внимание исследователей привлекают координационные соединения меди(II) с разделенными парамагнитными центрами. В комплексах данного типа координационные полиэдры соединены спейсером – протяженной группировкой атомов, непосредственно не связанной с центральным ионом.

По природе спейсера биядерные комплексы можно разделить на ряд групп:

- 1. Спейсерированные димеры с насыщенным углеводородным спейсером [20, 21].
- Спейсерированные димеры с ненасыщенным углеводородным спейсером [229, 230].
- Спейсерированные димеры с ароматическим углеводородным спейсером [231-234].
- 4. Спейсерированные димеры с гетероциклическим спейсером. В роли спейсера могут выступать гетероциклы, содержащие достаточно удаленные друг от друга электронодонорные атомы, например, 4,4'-бипиридин [235]. Кроме этого, в состав спейсера могут входить гетероциклические фрагменты [236] и макроциклы [237], непосредственно не связанные с центральными атомами мономерных субъединиц.
- Спейсерированные димеры с анионами неорганических кислот, такими как азид-, цианат- или тиоцианат-анионы [238, 239].

Следует отметить, что использование потенциально бинуклеирующего лиганда не всегда приводит к образованию спейсерированного димера. Продуктом реакции могут быть как олигомеры [240], так и координационные полимеры [241]. В случае коротких спейсеров возможно образование мономерных комплексов [242].

Объектом данной части исследования являются спейсерированные димеры с углеводородным алифатическим спейсером. Электронная структура алифатического мостика, который представляет собой последовательность несопряженных σ-связей, казалось бы исключает его из возможных каналов проведения спин-спиновых обменных взаимодействий. Тем не менее, в спектрах ЭПР органических бирадикалов разной природы с алифатическими спейсерами проявляются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, для объяснения которых первоначально был предложен механизм встреч или "клеточный механизм", обусловленный попаданием в одну клетку растворителя двух радикальных центров в сближенной конформации бирадикала [243].

Подобный механизм первоначально был предложен для объяснения спектра ЭПР биядерного комплекса меди(II), полученного на основе спейсерированного тетразамакроцикла I, в замороженном растворе которого наблюдали сверхтонкую структуру от двух эквивалентных ядер меди [244].



Однако прямой рентгеноструктурный анализ медного комплекса с диметиленовым мостиком показал, что наиболее устойчивой является не свернутая, а открытая конформация спейсерированного димера, обеспечивающая максимальное удаление катионов меди(II) [245]. Логично предположить сохранение открытой конформации и в растворах, поскольку переходу в закрытую конформацию будет препятствовать электростатическое отталкивание положительно заряженных координационных полиэдров. Чуть позже открытая конформация была обнаружена при рентгеноструктурном исследовании перхлоратных комплексов никеля(II) и меди(II) с аналогичным бинуклеирующим лигандом [246].



Несмотря на значительное разделение парамагнитных центров (расстояние Cu...Cu равно 9,130 Å), в спектре ЭПР медного комплекса II, допированного в диамагнитную матрицу никелевого аналога, в области параллельной ориентации наблюдали СТС из семи линий, как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 Спектр ЭПР (Q-диапазон) комплекса II, допированного в диамагнитную матрицу изоструктурного никелевого аналога.

Синтез, структура и свойства биядерных комплексов, в том числе и спейсерированных димеров на основе 1,4,8,11-тетраазатетрадекана (циклама) рассмотрены в обзоре [26]. Описан синтез родственного цикламу ненасыщенного тетразамакробицикла III (L) и спейсерированного координационного соединения меди на его основе -[Cu₂L(H₂O)₂](ClO₄)₄. По данным рентгеноструктурного анализа катионы меди(II) образуют квадратно-пирамидальный координационный полиэдр с молекулой воды в аксиальном положении и расположены на расстоянии 7,413 Å друг от друга.



С целью моделирования активных центров медьсодержащих ферментов была синтезирована и изучена серия спейсерированных димеров на основе 1,4,7триазациклононановых макроциклов IV, связанных полиметиленовым спейсером (n = 2, 3, 4) [247-250]. По данным рентгеноструктурного исследования комплекса с диметиленовым спейсером расстояние Cu...Cu в нем равно 7,48 Å.



В спектрах ЭПР растворов комплексов [Cu₂L](ClO₄)₄ в ДМФА, замороженных при 99 К, регистрируется анизотропное поглощение, типичное для аксиальносимметричных систем с $d_{x^2-y^2}$ основным состоянием [250]. При этом в области параллельной ориентации наблюдается СТС, характер которой зависит от длины алифатического спейсера. При n = 2 и 3 число наблюдаемых линий (> 4) и величина константы СТС свидетельствуют о реализации внутримолекулярных взаимодействий между парамагнитными центрами. Увеличение длины алифатического спейсера подавляет взаимодействие, и спектр ЭПР спейсерированного димера с n = 4 очень близок к спектру его моноядерного аналога.

Можно было ожидать, что наиболее простым синтетическим подходом к спейсерированным димерам будет использование в качестве бинуклеирующих лигандов дианионов дикарбоновых кислот. В частности известно, что оксалат-анион, является одним из наиболее простых и доступных бинуклеирующих лигандов, использование которого позволяет синтезировать димеры меди(II) с расстоянием металл...металл порядка 5,5 Å, в спектрах ЭПР которых наблюдаются все характерные особенности димерных комплексов [251, 252]. Дианион малоновой кислоты, выступая в роли мостикового лиганда, предпочитает другой способ связывания, что приводит к образованию полимерных структур с ферромагнитно связанными катионами меди [253-255]. Это делает малонат-дианион удобным синтоном при конструировании молекулярных магнитов, но не позволяет использовать его в качестве бинуклеирующего лиганда при получении спейсерированных димеров.



Дигидрат сукцината меди - Cu₂(C₄H₄O₄)₂·2H₂O имеет полимерную структуру, в которой катионы металла связаны попарно четырьмя карбоксилатными мостиками, как в моногидрате ацетата меди(II). В свою очередь, димерные мотивы связаны в полимерную цепь парными диметиленовыми мостиками.



Катионы меди(II) в димерных субъединицах расположены на расстоянии 2,60 Å и связаны интенсивным антиферромагнитным взаимодействием ($-2J = 162 \text{ см}^{-1}$), на фоне которого слабое дополнительное взаимодействие через диметиленовый мостик пренебрежительно мало [256]. В смешанно-лигандных комплексах с азотсодержащими органическими лигандами сукцинат-дианион обычно выполняет мостиковую функцию, связывая димерные [257] или олигомерные [256] субъединицы с образованием полимерных структур. К образованию полимерных структур приводит также использование в качестве бинуклеирующих лигандов дианионов высших дикарбоновых кислот, например, адипиновой [258].

Использование в качестве дополнительного лиганда 1,10-фенантролина позволяет получить катионный комплекс, образованный по типу спейсерированного димера, в котором две мономерные субъединицы [Cu(Phen)₂]²⁺ связаны мостиковым карбоксилат-дианионом [259].



VI

К образованию полимерных структур приводит также использование в качестве бинуклеирующих лигандов дифосфоновых кислот с алифатическим мостиком [260] или бисгетероциклов с полиметиленовым спейсером, например, 1,4бис(тетразол-2-ил)бутана [261].

Удобными бинуклеирующими пролигандами при получении димерных комплексов меди(II) являются органические молекулы, содержащие фенольные группы. Так, при проведении реакции ацетата меди(II) с продуктом конденсации 2гидроксибензофенона и триэтилентетрамина был получен спейсерированный димер VII.



При исследовании кристаллической структуры комплекса VII было установлено, что катионы меди участвуют в дополнительном межмолекулярном взаимодействии с образованием димерных фрагментов Cu₂O₂ за счет карбоксилатных оксомостиков [262]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединения VII описывается в рамках теории изотропного обмена с параметрами -2J = 7,88 см⁻¹ и 1,5 см⁻¹. Авторы предполагают, что -2J = 7,88 см⁻¹ обеспечивается обменом через диметиленовый спейсер, хотя для данного канала величина -2J, равная 1,5 см⁻¹, кажется более вероятной.

Уменьшение дентатности хелатофорных групп субъединиц бинуклерирующего пролиганда способствует образованию мономерных комплексов и проявлению полихелатного эффекта за счет совместного использования всех донорных атомов. Следствием этого является замыкание еще одного хелатного цикла, размер которого определяется длиной спейсера. При достаточно длинном полиметиленовом мостике (n = 5, 6) замыкание большого металлоцикла становится невыгодным, что приводит к образованию спейсерированных димеров, в которых координационные полиэдры связаны двумя алифатическими спейсерами [262].

Отличительной особенностью описанных выше спейсерированных димеров является низкая растворимость в малополярных органических растворителях. По этой причине основная информация об обменных взаимодействиях между парамагнитными центрами была получена при исследовании их кристаллических образцов (ЭПР, криомагнетохимия) или замороженных растворов в растворителях высокой полярности, таких как ДМФА или ДМСО.

Хорошо разрешенные спектры ЭПР, содержащие СТС от двух эквивалентных ядер меди (рисунок 3.2), были зарегистрированы при изучении жидких растворов спейсерированных димеров меди(II) VIII с n = 1, 2, 4 на основе продуктов конденсации дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот с ацетилацетоном [198,199].



Рисунок 3.2 Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса VIII при n = 2.

Позже было показано, что обменные взаимодействия наблюдаются также при полиметиленовом мостике, содержащем три звена, и практически полностью подавляются при увеличении n до 5-8 [201], хотя некоторые остаточные явления, возможно связанные с очень слабыми взаимодействиями, наблюдаются в спектрах ЭПР вплоть до n = 8. Замена одной метильной группы на трифторметильную не препятствует реализации обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов ацилдигидразонов трифорацетилацетона при n = 1-4 наблюдается семь линий сверхтонкой структуры [202].

Для расширения круга спейсерированных димеров с алифатическим мостиком были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида (соединения IX, n = 1-8). Исследована серия соединений, начиная с производных малоновой кислоты (n = 1) и заканчивая ацилдигидразонами себациновой кислоты (n = 8) [175-180].



В спектрах ЭПР растворов комплексов IX на основе салицилиденгидразонов с n = 1 - 4 наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Э, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди. Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5-8 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди(II) сигнал из 4 линий СТС с константой, что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Ацилгидразоны предоставляют широкие возможности для модифицирования пространственного и электронного строения бинуклеирующего лиганда и целенаправленного молекулярного дизайна спейсерированных димеров. Одним из путей ви-
доизменения структуры ацилдигидразона является использование различных карбонильных соединений. К настоящему времени, кроме спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов β -дикетонов и 2-гидроксибензальдегидов довольно подробно изучены биядерные координационные соединения на основе ацилдигидразонов жирно-ароматических кетонов. Изучена серия комплексов, полученных на основе продуктов конденсации гидразидов дикарбоновых кислот с n = 1-5 и 2гидроксиацетофенона X и его 5-замещенных (CH₃, Cl, Br, NO₂) [181-186].



X, n = 1-5

Были также синтезированы и изучены координационные соединения на основе ацилдигидразонов 2-гидроксипропиофенона (спейсерированные биядерные комплексы XI, n = 2 - 5) [182, 184].



XI

В спектрах ЭПР растворов комплексов XI с n = 2-4 наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой порядка 40 Э. В то же время, в спектре ЭПР комплекса с n = 5 регистрируется обычный для моноядерных комплексов меди изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра меди с нормальным зна-

чением константы (рисунок 3.3). Это свидетельствует о том, что увеличение электронодонорной способности алифатического радикала не позволяет увеличить проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку.



Рисунок 3.3 Спектры ЭПР жидких растворов комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона

Среди факторов, потенциально способных влиять на проявление слабых обменных взаимодействий в спейсерированных димерах меди(II) с ацилгидразонами, до начала наших исследований оставались неизученными влияние природы заместителей и природы гетероатомов в алифатической цепи. Это обстоятельство обусловило выбор в качестве объектов исследования координационных соединений меди с ацилгидразонами аминодикарбоновых кислот и иминодиуксусной кислоты. Поскольку при синтезе эфиров аминокарбоновых кислот возможна димеризация с образованием дикетопиперазинов, в качестве исходных веществ использовались N-защищенные аминодикарбоновые кислоты, содержащие бензоильную и бензолсульфонильную защитные группы.

С целью изучения возможностей синтеза комплексов более высокой ядерности было изучено взаимодействие солей меди с салицилиденгидразоном салицилальдимина глутаминовой кислоты, а также дигидразонами иминодиуксусной кислоты и диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты.

3.2 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами аминодикарбоновых кислот [263-266]

Принципиально синтез спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона и гидразидов Nзащищенных аминодикарбоновых кислот можно осуществить одним из трех способов:

А - взаимодействием соответствующего ацилдигидразона с солями меди(II) в спиртовом растворе в присутствии акцептора протонов;

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

С - реакцией дигидразида дикарбоновой кислоты, соответствующего карбонильного соединения и соли меди(II), взятых в соотношении 1:2:2, в присутствии избытка основания.

Для получения исследуемых соединений был выбран синтетический подход **B**, т.е. синтез вели без выделения лиганда в чистом виде. При использовании данного синтетического подхода реакция идет через промежуточное образование полимерных комплексов, содержащих димерные фрагменты Cu₂O₂, характерные для фенолятов меди(II), связанные в цепь алифатическим спейсером. Обработка полимерного комплекса избытком пиридина приводит к разрыву феноксидных мостиков и образованию мономерных биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовым спейсером. Поскольку целевыми продуктами являлись спейсерированные молекулярные биядерные комплексы, промежуточные полимерные комплексы использовали на дальнейших стадиях синтеза без дополнительной очистки и исследования.



По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формулам Cu₂L·2Py·*x*Solv, где H₄L – соответствующий ацилдигидразон.

 Си₂L1·2Ру·2H₂O (1).
 Найдено, %: С 53,85; Н 4,23; Си 16,23.

 Для C₃₅H₃₃Cu₂N₇O₇
 вычислено, %: С 53,16; Н 4,18; Си 16,09.

 ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1632 - амид-I; 1614 - ν(C=N); 1511 - ν(N=C-O-).

 Си2L2·2Ру·С2H5OH (2).
 Найдено, %: С 55,84; Н 4,14; Си 15,29.

 Для С38H37Cu2N7O6
 вычислено, %: С 56,01; Н 4,54; Си 15,61.

 ИК-спектр (∇макс., см⁻¹): 1660 - амид-I; 1614 - ν(C=N); 1533 - ν(N=C-O-).

 Си2L3·4Ру (3).
 Найдено, %: С 59,42; Н 4,02; Си 13,75.

 Для С47H43Cu2N9O5
 вычислено, %: С 60,00; Н 4,57; Си 13,51.

 ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1642 - амид-I; 1602 - ν(C=N); 1532 - ν(N=C-O-).

 Си2L4·4Ру (4).
 Найдено, %: С 59,89; Н 4,38; Си 13,87.

 Для С48Н45Си2N9O5
 вычислено, %: С 60,37; Н 4,72; Си 13,31.

 ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1644 - амид-I; 1600 - ν(C=N); 1532 - ν(N=C-O-).

Cu2L5·2Py·2H2O (5).Найдено, %: С 50,35; Н 4,05; Сu 17,77.Для C31H35Cu2N7O7вычислено, %: С 50,27; Н 4,73; Cu 17,16.ИК-спектр (∇макс., см⁻¹): 1650 - амид-I; 1592 - ν(C=N); 1550 - ν(N=C-O-).

Cu2L6·2Py·2H2O (6).Найдено, %: С 50,36; Н 4,65; Сu 17,07.Для C32H37Cu2N7O7вычислено, %: С 50,93; Н 4,91; Cu 16,84.ИК-спектр (∇макс., см⁻¹): 1652 - амид-I; 1594 - ν(C=N); 1538 - ν(N=C-O-).

 Cu₂L7·2Py (7).
 Найдено, %: N 12,05; Cu 16,05.

 Для C₃₄H₂₉Cu₂N₇O₆S
 вычислено, %: N 12,33; Cu 15,98.

 ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1612 - ν(C=N); 1532 - ν(N=C-O-).

 Си₂L8·2Ру (8).
 Найдено,
 %: N 12,47; Cu 16,24.

 Для C₃₆H₃₃Cu₂N₇O₆S
 вычислено, %: N 11,90; Cu 15,43.

 ИК-спектр (∇_{макс.,} см⁻¹): 1600 - ν(C=N); 1536 - ν(N=C-O-).

 Cu2L9·2Py·16H2O (9).
 Найдено, %: С 37,36; Н 5,98; Сu 13,12.

 Для C29H57Cu2N5O21
 вычислено, %: С 37,10; Н 6,08; Cu 13,55.

 ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1610 - ν(C=N); 1610, 1444 - ν(COO⁻).

Результаты проведенных исследований позволяют приписать продуктам реакции салицилиденгидразонов N-бензоиламинодикарбоновых кислот с ацетатом меди(II) следующее строение:





Аналогичное строение приписано биядерным комплексам ацилдигидразонов N-бензолсульфониласпарагиновой кислоты.



7 (R = H), **8** (R = CH₃)

По данным термогравиметрического анализа удаление молекул растворителя (вода, этанол), входящих в состав комплексов **1-8** происходит в довольно широком интервале температур (50-140 °C) и сопровождается слабыми эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 100-120 °C. Прочно координированные молекулы пиридина удаляются при более высокой температуре (150-240 °C). Процесс сопровождается слабым эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 230-250 °C. При температуре 250-300 °C начинается термоокислительная деструкция молекулы ацилдигидразона, переходящая в процесс выгорания органического остатка. Последний сопровождается серией мощных экзотермических эффектов с максимумами на кривой ДТА при 490-510 °C.

ИК-спектры координационных соединений **1-8** подтверждают предположение о переходе лигандов в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1612-1600 и 1511-1550 см⁻¹, обусловленные колебаниями группировок >C=N-N=C< и -O-C=N- соответственно. Полоса «амид-I» в области 1660-1632 см⁻¹ не смещается, что указывает на отсутствие координации с участием донорных атомов бензоильной защиты.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов состава [Cu₂L1·2Py]·2CH₃OH·H₂O (соединение **1a**) и [Cu₂L3·2Py]·1,5·H₂O (соединение **7a**).

Общий вид молекулы комплекса 1а и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 3.4. Молекула комплекса 1а имеет биядерное строение и содержит два атома меди, расположенные на расстоянии 8,939 Å друг от друга. Молекула воды и две молекулы метанола не координированы и занимают внешнесферное Координационные полиэдры положение. катионов меди(II) участием кислорода атома образованы с ДВУХ атомов И азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место В координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина (длины связи Cu(1)-N(6) и Cu(2)-N(7) составляют 1,997 и 2,012 Å соответственно).

Длины связей C(7)-N(1) и C(12)-N(4) (1,283 и 1,290 Å соответственно) совпадают со стандартным значением длины двойной связи углерод-азот, которая составляет 1,28-1,29 Å. Длины связей N(1)-N(2) и N(3)-N(4) (1,409 и 1,407 Å) находятся в диапазоне, характерном для стандартных значений длины одинарной связи азот-азот для планарных систем [267].



Рисунок 3.4 Молекулярное строение комплекса 1а. Наиболее важные длины связей (\mathring{A}) : Cu(1)-O(1) 1,905(4), Cu(1)-N(1) 1,915(5), Cu(1)-O(2) 1,954(4), Cu(1)-N(6) 1,997(5), Cu(2)-O(4) 1,901(4), Cu(2)-N(4) 1,927(5), Cu(2)-O(3) 1,947(4), Cu(2)-N(7) 2,012(5).

Интересно отметить, что связи C(11)-N(3) 1,289 и C(8)-N(2) 1,326 Å сильно сокращены и имеют длины, весьма близкие к двойным связям углерод-азот. В то же время, связи C(8)-O(2) и C(11)-O(3) (1,273 и 1,292 Å соответственно) заметно длиннее связи C(19)-O(5) (1,225 Å) и обычно наблюдаемых для карбоксильных групп значений 1,20-1,22 Å и приближаются по абсолютному значению к длинам связей C(1)-O(1) и C(18)-O(4), лежащим в диапазоне 1,328-1,331 Å. Это указывает на заметную локализацию двойных связей в хелатных циклах в области связей C(7)-N(1), C(8)-N(2), C(11)-N(3) и C(12)-N(4) с некоторой, обычной для подобных систем, делокализацией электронной плотности в остове и концентрацию электронной плотности в области атомов кислорода и азота, которые участвуют в образовании координационных связей с атомами меди. Пятичленные хелатные циклы практически плоские, шестичленнные циклы слегка изогнуты. При этом атомы кислорода O(1) и O(4) выведены из плоскости металлоцикла на 0,15 Å. Углы между плоскостями пяти- шести членных хелатных циклов составляют 4,93 и 3,57° для координационных полиэдров атомов Cu(1) и Cu(2) соответственно. Длины связей и валентные углы в пределах бинуклеирующего лиганда и молекул пиридина близки к обычным значениям [267].

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **1a** является связывание биядерных комплексов в полимерные цепи за счет дополнительного взаимодействия катионов меди с феноксидными атомами кислорода соседних молекул, которые дополняют координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды (рисунок 3.5).



Рисунок 3.5 Фрагмент кристаллической структуры комплекса 1а. Расстояния Cu(1)...Cu(2) 8,939; Cu(1)...Cu(2a) 3,471 Å. Длины связей (Å): Cu(1)-O(4a) 2,763(5); Cu(2)...O(1b) 2,610(5). Валентные углы (°): O(4a)Cu(1)O(1) 81,00(2), Cu(1)O(1)Cu(2a) 99,28(2). O(4a)Cu(2a)O(1) 85,34(2), Cu(1)O(4a)Cu(2) 94,36(2).

Расстояние Cu(1)...O(4a) равно 2,763 Å, расстояние Cu(2)...O(1b) составляет 2,610 Å. В несимметричном димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3,471 Å, которое сильно превосходит обычные расстояния между катионами меди(II) в димерах данного типа ($\approx 3,0$ Å) [268]. Величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 99,28 и 94,36°. Валентные углы OCuO составляют 81,00 и 84,34°. Атомы меди выведены из плоскости основания пирамиды в сторону феноксильных атомов кислорода на 0,086 Å (атом Cu(1)) и 0,091 Å (атом Cu(2)), что несколько меньше величин, характерных для координации катиона меди(II) по типу [4+1] в комплексах данного типа (0,11 – 0,21 Å) [20,21].

Биядерный комплекс **7a** также содержит два катиона меди, расположенные на расстоянии 8,669(2) Å друг от друга (рисунок 3.6). Координационный полиэдр каждого атома Cu имеет геометрию искаженного квадрата и образован двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента бинуклеирующего лиганда, а также атомом азота координированной молекулы пиридина. Молекулы воды занимают внешнесферное положение и связаны водородными связями между собой и атомом азота гидразонного фрагмента (N(3)...O(7) 2,863 Å, O(7)...O(8) 2,701 Å).



Рисунок 3.6 Молекулярное строение комплекса 7a. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1,888(2), Cu(1)-N(1) 1,919(2), Cu(1)-O(2) 1,950(2), Cu(1)-N(5) 2,015(2), Cu(2)-O(4) 1,888(2), Cu(2)-N(4) 1,933(2), Cu(2)-O(3) 1,948(2), Cu(2)-N(6) 2,001(2).

Длины связей С–N (1,279–1,310 Å) гидразонного фрагмента близки к стандартной длине двойной связи углерод–азот (1,28 Å). В то же время связи N(1)–N(2) и N(3)-N(4) (1,399 и 1,405 Å) короче стандартной одинарной связи азот–азот (1,45 Å), длины остальных связей имеют обычные значения [267]. Хелатные циклы слегка изогнуты и развернуты друг относительно друга на 4,7° и 4,6° для Cu(1) и Cu(2) соответственно. Интересной особенностью структуры комплекса **7а** является связывание молекул в центросимметричные димеры по типу "голова к голове" за счет дополнительного взаимодействия атома Cu(1) с атомом O(2) соседнего комплекса, который достраивает координационный полиэдр меди до вытянутой тетрагональной пирамиды (рисунок 3.7). В димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3.398 Å друг от друга. Расстояние Cu(1)...O(2) составляет 2,616 Å. Атом Cu(1) смещен из плоскости основания пирамиды к феноксильному атому кислорода на 0,15 Å, что характерно для координации по типу [4+1]. Атом Cu(2) лежит практически в плоскости основания пирамиды, образованного атомами O(3)N(3)N(4)O(1).



Рисунок 3.7 Фрагмент кристаллической структуры комплекса 7а. Длина связи Cu(1)-O(2a) 2,616(5) Å, валентные углы (°): O(2)Cu(1)O(2a) 84,91(2), Cu(1)O(2)Cu(1a)95,06(2).

3.3 Спектры ЭПР спейсерированных координационных соединений меди(II) с ацилгидразонами аминодикарбоновых кислот [264, 265]

Спектры ЭПР димерных комплексов меди(II) имеют ряд интересных особенностей [27, 28], обусловленных тем, что суммарный спин димера, содержащего два неспаренных электрона, равен единице, и это приводит к появлению на энергетической диаграмме двух состояний с S = 0 и 1 и разностью энергий -2J (рисунок 3.8). В случае антиферромагнитного взаимодействия состояние с S = 0 имеет более низкую энергию. Поскольку состояния с $M_S = 0$ и ± 1 отличаются силой межэлектронного взаимодействия, состояние с S = 1 расщеплено даже в отсутствии магнитного поля. Внешнее магнитное поле приводит к зеемановскому расщеплению уровней с $M_{\rm S} = \pm 1$, 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 удвоенной величине параметра расщепления в нулевом поле (2D). Тетрагональное искажение координационного полиэдра и понижение симметрии ближайшего окружения катионов меди(II) приводит к смещению положения уровней на величину 2E. Кроме этого в спектрах ЭПР димерных комплексов меди(II) часто регистрируется сигнал запрещенного перехода с $\Delta M_s = 2$ и сигналы запрещенных синглет-триплетных переходов.



Рисунок 3.8 Энергетическая диаграмма димера, содержащего два спин-связанных катиона меди(II) (без учета СТС).

Дополнительным фактором, способствующим усложнению спектра ЭПР комплексов меди(II), является взаимодействие неспаренного электрона с магнитным ядром центрального атома, приводящее к появлению сверхтонкой структуры (СТС). Схема расщепления сигнала на одном и двух ядрах меди, имеющих ядерный спин 3/2, представлена ниже.



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 называется константой 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

$$H = g\beta H(S_1 + S_2) + \frac{A}{2}(S_1I_1 + S_2I_2)$$
(3.1)

показывает, что константа сверхтонкой структуры для димера равна половине кон-

станты СТС для моноядерного комплекса [27].

Сигнал из семи линий СТС наблюдается в спектрах ЭПР смешанно-валентных комплексов меди(I)-меди(II), содержащих ковалентную связь металл-металл [269]. В этом случае реализуется так называемый "прямой" обмен за счет перекрывания "магнитных орбиталей", т.е. орбиталей, содержащих неспаренный электрон. В димерах, содержащих мостики между парамагнитными центрами, реализуется косвенный обмен за счет вовлечения во взаимодействие орбиталей мостиковых лигандов.

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **1**, **2** и **7**, **8** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (рисунок 3.9 и 3.10).



Рисунок 3.9 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 1.

Величина *g*-фактора имеет значения, обычные для комплексов меди(II) в азотнокислородном окружении (таблица 3.1) [122]. В то же время, константа сверхтонкой структуры имеет значение вдвое меньшее по сравнению с величиной данного параметра для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических карбоновых кислот [180]. Параметры ширины линий имеют обычное для комплексов меди(II) соотношение ($\alpha >> \beta > \gamma$).



Рисунок 3.10 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 7. Таблица 3.1

параметры спектров Энг биядерных комплексов 1-11.									
Соеди- нение	Т, К	go	$a_{Cu} \cdot 10^4, cm^{-1}$	Параметры ширины линий, Гс				σ*, (%)	
				α	β	γ	δ		
1	290	2,122	36,9	43,0	18,5	4,6	0,0	4,2	
1	350	2,118	36,1	31,5	7,6	0,7	2,8	1,9	
1	380	2,116	36,2	29,1	5,0	0,0	3,1	1,9	
2	290	2,117	36,1	40,7	16,3	1,9	2,8	2,7	
2	350	2,117	36,3	30,3	8,0	0,4	3,8	2,5	
2	380	2,115	36,5	28,4	6,1	0,4	3,2	4,4	
7	293	2,120	36,3	38,9	14,4	2,6	0,0	4,0	
7	353	2,117	35,5	31,8	7,5	0,1	2,16	1,5	
7	383	2,115	36,1	29,6	5,5	-0,3	2,5	1,5	
8	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,0	3,2	
8	353	2,116	37,8	31,7	8,4	-0,1	2,7	2,4	
8	383	2,115	38,0	28,5	6,2	0,0	3,2	2,6	
10	293	2,119	36,7	43,3	13,1	0,15	0,002	4,6	
10	353	2,117	36,6	31,2	3,62	0,83	1,38	4,7	
11	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,00	3,2	
11	353	2,118	34,1	26,8	6,65	3,49	0,00	3,9	

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 1-11

*) Ошибка, характеризующая отклонение теоретического спектра от экспериментального.

Повышение температуры раствора до 350–380 К увеличивает разрешение, и в спектре четко проявляется СТС из семи линий. При этом величины параметров ширины α , β и γ заметно уменьшаются, а параметр δ , обусловленный конформационной нежесткостью полиметиленового спейсера, закономерно увеличивается.

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона (соединения 7 и 8) при комнатной температуре содержат набор наложенных друг на друга сигналов с линиями разной интенсивности (рисунок 3.11). Подобный вид спектра может наблюдаться при соотношении $-2J \sim a_{Cu}$. В этом случае близкое значение параметра обменного взаимодействия и константы СТВ приводит к проявлению запрещенных переходов и усложнению структуры спектра [28]. Увеличение температуры подавляет ДСТ от одного атома азота на высокопольной компоненте СТС, но изменение общего вида спектра не происходит.



Рисунок 3.11 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 8.

Перестройка СТС из четырех линий в сигнал из семи линий СТС наблюдается в спектре ЭПР комплексов на основе ацилдигидразонов N-замещенных аминодикарбоновых кислот и ацетилацетона (рисунок 3.12). К сожалению, подобный вид спектра не позволяет однозначно определить параметры спинового гамильтониана и требует специального моделирования [28]. Неэквидистантное расположение линий не позволяет точно рассчитать параметры спинового гамильтониана, но среднее растояние между линиями (40 Гс) показывает на близость константы СТВ к величине, наблюдаемой ранее в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами ацетилацетона и предельных дикарбоновых кислот [20, 21].



Рисунок 3.12 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 6.

По-видимому, введение в алифатический спейсер биядерного комплекса массивного заместителя замедляет колебания полиметиленовой цепи, что подавляет обменные взаимодействия. Однако у комплексов на основе салицилиденгидразонов этот эффект еще не наблюдается и начинает реализовываться у комплексов на основе ацилгидразонов 2-гидроксиацетофенона. Чувствительность спектров ЭПР к температуре свидетельствует о сильном влиянии на механизмы проведения обменных взаимодействий динамических эффектов в углеводородном спейсере.

Семь линий СТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 часто наблюдаются на сигналах запрещенных переходов в спектрах ЭПР димерных комплексов меди(II) [27, 28]. Подобный сигнал ранее наблюдался в спектрах ЭПР биядерных комплексов с незамещенным полиметиленовым спейсером и был интерпретирован как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди [20, 21]. Рассматривалось несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий в спейсерированных димерах меди(II). Среди них особое положение занимает механизм, связанный с образованием феноксимостиков между катионами меди за счет дополнительной координации атомом кислорода соседней молекулы. Несмотря на распространенность данного типа взаимодействия для координационных соединений меди(II), соединения **1a** и **7a** представляют собой первые примеры димеров меди(II) с полиметиленовым спейсером, для которого возможность образования феноксимостиков была объективно доказана рентгеноструктурным анализом. Тем не менее, образование ассоциатов координационных полиэдров в растворах представляется маловероятным, поскольку ранее было установлено, что растворение димерных фенолятов меди(II) в растворителях с высокой координирующей способностью, таких как пиридин, сопровождается разрушением феноксимостиков и образованием моноядерных комплексов [270]. Кроме этого, известно, что образование межмолекулярных ассоциатов с участием моноядерных комплексов меди(II) обычно приводит к сильной зависимости общего спектра ЭПР от концентрации [271]. В то же время, спектры ЭПР комплексов **1-8** инвариантны от концентрации (C = 2·10⁻ ⁴-2·10⁻² моль/л).

Для окончательно решения вопроса о возможности образования феноксидных мостиков в растворах комплексов ацилгидразонов салицилового альдегида нами было исследовано внутрикомплексное соединение меди(II) с салицилиденгидразоном 2,4дихлорфеноксиуксусной кислоты [272]. При этом установлено, что, несмотря на образование в кристаллической структуре данного комплекса прочных феноксидных мостиков (Cu...Cu 3,005 Å; -2J = 304 см⁻¹), в спектре ЭПР его раствора в пиридине наблюдается интенсивный сигнал из четырех линий СТС с g = 2,114 и $a_{Cu} = 73,4\cdot10^{-4}$ см⁻¹. Это свидетельствует о том, что даже прочные феноксидные мостики между катионами меди(II) разрушаются при переходе комплекса в раствор уже при комнатной температуре.

3.4 Координационное соединение меди(II) с салицилиденгидразоном γ-салицилидениминоглутаровой кислоты [273]

Как уже отмечалось во Введении, полиядерные координационные соединения парамагнитных катионов являются перспективными объектами при создании материалов с уникальными магнитными и оптическими свойствами, в том числе новых запоминающих устройств и молекулярных магнитов [16, 274]. При этом актуальной является задача поиска новых лигандных систем, которые прочно связывают несколько парамагнитных центров, сохраняя способность к дополнительной координации. С этой точки зрения гидразоны аминодикарбоновых кислот вызывают повышенный интерес, поскольку имеют большое число донорных центров и могут варьировать способ координации в зависимости от условий синтеза. В предыдущем разделе было показано, что ацилдигидразоны аминодикарбоновых кислот являются удобными синтонами при конструировании спейсерированных биядерных координационных соединений. С целью проверки возможности синтеза комплексов более высокой ядерности с использованием лигандов на основе ацилгидразонов аминодикарбоновых кислот была изучена реакция ацетата меди(II) с у-салицилиденгидразоном 2салицилидениминоглутаровой кислоты (пролиганд H₄L5). Исходя из структурной формулы H₄L5 можно было ожидать образование спейсерированного димера, сохраняющего вакантные донорные центры и способного к дополнительным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям.

Действительно, в результате проведенного исследования было установлено, что взаимодействие ацетата меди(II) с H4L5 приводит к образованию комплекса Cu₂L·2Py·16H₂O, состав которого подтвержден результатами элементного и термогравиметрического анализа.

 Cu₂L5·2Py·16H₂O (9).
 Найдено, %: С 37,36; Н 5,98; Сu 13,12.

 Для C₂₉H₅₇Cu₂N₅O₂₁
 вычислено, %: С 37,10; Н 6,08; Cu 13,55.

 ИК-спектр ($\overline{V}_{\text{макс.}}$, см⁻¹): 1627 - ν(C=N); 1627, 1444 - ν(COO⁻).



По данным последнего кристаллогидрат устойчив до температуры 60 °С. В интервале температур 60-130 °С наблюдается потеря трех молекул воды. Процесс сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 110 °С. В интервале температур 140-260 °С происходит потеря еще тринадцати молекул воды и двух молекул пиридина. Десольватация сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 260 °С. При температуре выше 300 °С начинается термоокислительная деструкция лиганда, переходящая в выгорание органического остатка. Процесс сопровождается мощным экзоэффектом на кривой ДТА с максимумом при 530 °C. В ИК-спектре комплекса 9 регистрируется полоса с максимумом поглощения при 1627 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям азометиновой группировки и ассиметричным колебаниям депротонированной карбоксильной группы. Симметричные колебания группы СОО⁻ дают полосу с максимумом поглощения при 1444 см⁻¹.

Поскольку полученные данные не позволяют однозначно установить строение исследуемого комплекса, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения 9а состава Cu₂L9·2Py·8H₂O, полученного перекристаллизацией комплекса 9 из тройной смеси растворителей: вода–этанол-пиридин. Установлено, что комплекс 9а построен по типу "димер димеров", в котором биядерные спейсерированные соединения соединены феноксимостиками. Кроме этого, катионы меди Cu(1) и Cu(4) дополнительно координируют атомы азота второго координационного полиэдра спейсерированного димера, образуя скорпионатные структуры (рисунок 3.13).



Рисунок 3.13 Молекулярное строение и нумерация атомов комплекса **9a**. Атомы водорода не показаны. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-N(1) 1,891(9); Cu(1)-O(1) 1,911(9); Cu(1)-O(2) 1,956(9); Cu(1)-N(2) 1,927(16); Cu(2)-N(4) 1,894(9); Cu(2)-O(5) 1,921(6); Cu(2)-N(5) 1,943(8); Cu(2)-O(4) 1,980(7); Cu(3)-N(9) 1,845(8); Cu(3)-O(10) 1,900(6); Cu(3)-O(9) 1,945(7); Cu(3)-N(10) 1,958(8); Cu(4)-O(6) 1,881(8); Cu(4)-N(6) 1,961(9); Cu(4)-O(7) 1,971(9); Cu(4)-N(7) 2,061(11).

Биядерные субъединицы структурно эквивалентны, расстояния между атомами меди внутри молекул составляет 4,703 и 4,678 Å для Cu(1)...Cu(2) и Cu(3)...Cu(4) соответственно. Расстояние между атомами Cu(2) и Cu(3), связанными феноксимостиками, составляет 3,181 Å. Димерный фрагмент Cu_2O_2 неплоский, угол между плоскостями O(5)Cu(2)O(10) и O(5)Cu(3)O(10) составляет 9,3°. Длины связей Cu(2)-O(10) и Cu(3)-O(5) равны 2,47(1) и 2,49(1) Å соответственно.

Координационная сфера атома Cu(1) построена по типу [4+1] и имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода депротонированой карбоксильной и фенольной группы (O(2) и O(1) соответственно), а также атомами азота азометиновой группы и молекулы пиридина (N(1) и N(2)). Вершину пирамиды занимает слабо коордированный атом азота N(3), входящий в хелатный цикл второго атома меди биядерной молекулы.

Длина связи Cu(1)-N(3) 2,88 Å заметно выходит за рамки диапазона, характерного для аксиальных связей медь–азот в комплексах данного типа [20,21]. Атом Cu(1) отклоняется от базальной плоскости пирамиды на 0,07 Å в сторону апикального атома азота, что характерно для координации катиона меди(II) по типу [4+1]. Ближайшее окружение атома меди Cu(4) имеет аналогичную геометрию. Незначительные различия наблюдаются только в длинах связей и величинах валентных углов, например, длина связи Cu(4)-N(8) составляет 2,91 Å.

Атомы Cu(2) и Cu(3) также имеют квадратно-пирамидальную геометрию. Экваториальную плоскость пирамиды образуют атомы кислорода и атом азота гидразонного фрагмента лиганда, а также атом азота координированной молекулы пиридина. Аксиальное положение занимает атом кислорода феноксидной группы соседнего биядерного фрагмента. Атомы меди выведены из плоскости основания пирамиды на 0,09 Å в сторону феноксильного атома кислорода. Длины связей и валентные углы координационных полиэдров исследуемого комплекса имеют значения, типичные для комплексов меди(II) [275]. Длины связей и валентные углы в пределах органических радикалов лигандов близки к обычным значениям [267].

Двойные связи в хелатных циклах атомов Cu(2) и Cu(3) слабо делокализованы. При этом длины связей C(12)-N(3) и C(13)-N(4) (1,34 Å) близки к длине двойной связи углерод-азот в пиридине и родственных структурах. В то же время длина связи N(3)-N(4) (1,43 Å) практически равна длине стандартной одинарной связи азот-азот (1,45 Å), а связь C(12)-O(4) (1,22 Å) близка к стандартной двойной связи углерод – кислород (1,215 Å). Длины аналогичных связей в пределах хелатного узла, входящего в состав координационного полиэдра атома Cu(3), имеют близкие значения. Хелатные циклы, образованные с участием атомов Cu(2) и Cu(3) неплоские и заметно изогнуты.

Интересной особенностью кристаллической структуры исследуемого комплекса является сближенность атомов меди Cu(1) и Cu(4) соседних димерных молекул (расстояние Cu...Cu равно 3,55 Å). При этом экваториальные плоскости координационных полиэдров практически параллельны (угол между ними составляет 0,8°), что свидетельствует о возможности реализации между ними невалентных π/π взаимодействий (стекинг) (рисунок 3.14).

Рисунок 3.14 Фрагмент кристаллической структуры комплекса [Cu₂L9·2Py]₂·8H₂O в направлении оси 0а.

Упаковка комплексных молекул характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов. Стабилизация кристалла достигается за счет образования водородных связей с участием молекул воды, занимающих полости кристаллической решетки. Вовлечение некоординированного атома кислорода монодентатной карбоксильной группы в процесс образования прочной водородной связи (расстояние O3...O2w 2,75 Å) является причиной понижения разности частот валентных колебаний карбоксильной группы в ИК-спектре комплекса до значения 183 см⁻¹, характерного для бидентного или бидентатно-мостикового карбоксилат-аниона.

Исследование спейсерированных димеров меди(II), описанных выше, свидетельствует о возможности реализации слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Наиболее ярким их проявлением является регистрация в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры от двух эквивалентных ядер меди. При анализе возможных каналов проведения обменных взаимодействий в комплексах данного типа рассматривались внутри- и межмолекулярные короткие контакты между координационными полиэдрами.

Интересно, что в кристаллической структуре комплекса 9a реализованы практические все возможные каналы сверхобмена, образованные за счет невалентных или слабых валентных взаимодействий:

- межмолекулярные димерные фрагменты Cu₂O₂;
- дополнительная координация донорного атома второго координационного полиэдра с образованием "скорпионатной" структуры;
- межмолекулярное π/π-взаимодействие между координационными полиэдрами.

В спектре ЭПР поликристаллического образца комплекса **9** при комнатной температуре наблюдается интенсивный обменно-суженный сигнал с $g \approx 2$ без признаков тонкой или сверхтонкой структуры. Понижение температуры до 77 К уменьшает интенсивность поглощения, но сигналы запрещенных переходов, характерные для димерных комплексов меди(II), не проявляются. В спектре ЭПР жидкого раствора наблюдаются два слабо разделенных сигнала из четырех линий СТС, характерных для моноядерных комплексов меди(II), с близкими значениями спинового гамильтониана (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса **9** при комнатной температуре.

Спектр был смоделирован как суперпозиция сигналов от двух неэквивалентных ядер меди(II) со следующими параметрами: $g_1 = 2,111$; $a_1 = 56,8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ и $g_2 = 2,183$; $a_2 = 71,0 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Структурная неэквивалентность катионов меди проявляется также в спектре ЭПР замороженного при 77 К раствора. При этом в области параллельной

ориентации наблюдается два набора сигналов из четырех линий СТС ($g_{\parallel} = 2,32, A_{\parallel} \approx 210$ Гс и $g_{\parallel} = 2,25, A_{\parallel} \approx 222$ Гс, $g_{\perp} = 1,99$) (рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 Спектр ЭПР комплекса 9 в замороженном растворе при 77 К.

Таким образом, результаты исследования комплекса 5 свидетельствуют о малой вероятности возникновения каналов слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) в спейсерированных биядерных комплексах меди за счет образования внутри- и межмолекулярных ассоциатов. Очевидно, что при растворении данные контакты разрушаются, и в растворе, особенно при малых концентрациях, находятся дискретные биядерные комплексы с разделенными парамагнитными центрами.

3.5 Спейсерированные координационные соединения меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты [276, 277]

Среди аминодикарбоновых кислот повышенный интерес вызывают соединения, в которых две карбоксильные группы связаны через иминогруппу или азотсодержащий гетероцикл. Примером таких молекул могут служить иминодиуксусная кислота и 2,6-пиридиндикарбоновая кислота.

Взаимное расположение карбоксильных групп и атома азота способствует замыканию сопряженных хелатных циклов и образованию прочных координационных соединений. Модифицирование карбоксильной группы, в частности синтез на их основе гидразидов и далее гидразонов, в том числе и салицилиденгидразонов, расширяет координирующие свойства лигандных систем данного типа. Согласно литературным данным [278-280], салицилиденгидразоны пиридиндикарбоной и иминодиуксусной кислоты являются удобными лигандами при конструировании трехъядерных комплексов меди(II) (рисунок 3.17).



Рисунок 3.17 Молекулярная структура комплексного катиона в трехъядерном комплексе [Cu₃L(H₂O)₃(CH₃OH)](NO₃)₂ где H₄L - дигидразон 2,6пиридиндикарбоновой кислоты.

Наличие в лиганде некоординированных донорных атомов позволяет трехъядерным комплексам ассоциироваться с образование гексаядерных структур (рисунок 3.18) или координационных полимеров (рисунок 3.19). Результаты магнетохимического эксперимента показывают наличие сильных антиферромагнитных взаимодействий между катионами меди (-2J = 100 - 125 см⁻¹) [278-280].



Рисунок 3.18 Молекулярная структура комплексного катиона в гексаядерном комплексе [Cu₃L(DMSO)₅(H₂O)](ClO₄)₂ где H₄L - дигидразон 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты.



Рисунок 3.19 Структура координационного полимера на основе комплекса меди(II) с бис(салицилиден) гидразоном иминодиуксусной кислоты.

Отличительной особенностью проанализированных выше работ является то, что авторы сосредоточили внимание исключительно на синтезе трехядерных комплексов и их ассоциатов, не пытаясь реализовать синтез биядерных соединений. В данном разделе описан синтез спейсерированного димера на основе бис(салицилиденгидразона) иминодиуксусной кислоты (H4L10) и гетероядерного комплекса димеди-цинка на его основе. Биядерный комплекс меди получен взаимодействием дигидразида иминодиуксусной кислоты с салициловым альдегидом с последующим введением в реакцию двух эквивалентов ацетата меди(II).

По данным элементного и термогравиметрического анализа состав полученного образца отвечает формуле Cu₂L10·Py·2H₂O.

$Cu_2L10 \cdot Py \cdot 2H_2O (10).$	Найдено, %: С 45,46; Н 3,92.
Для C ₂₃ H ₂₄ Cu ₂ N ₆ O ₆	вычислено, %: С 45,39; Н 3,90.
ИК-спектр ($\overline{V}_{\text{макс.}}$, см ⁻¹): 1	610 - ν(C=N); 1602, 1548 - ν(N=C-O-).



На термогравиграмме комплекса 10 в интервале температур 100-200 °С наблюдается потеря 6% массы образца, сопровождающаяся эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 110 °С и соответствующая потере двух молекул воды. В интервале 200-250 °С наблюдается процесс потери еще 17% массы с минимумом на кривой ДТА при 230 °С, что соответствует потере одной молекулы пиридина. Повышение температуры до 360 °С приводит к термоокислительной деструкции комплекса, плавно переходящей в процесс выгорания органического остатка. Процесс сопровождается экзотермическим эффектом с размытым максимумом на кривой ДТА в районе 400 °С. Завершается процесс разложения образца потерей 73% массы при 700 °С.

В ИК-спектре комплекса 10 исчезает полоса амид-I и появляется полоса с максимумом поглощения при 1602 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями группировки >C=N-N=C<. Образование комплекса сопровождается также появлением полосы поглощения с максимумом при 1548 см⁻¹, отнесенной к валентным колебаниям группировки –C(-O-)=N-.

Димерное строение комплекса 10 подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенная СТС от двух эквивалентных ядер меди (рисунок 3.20). Повышение температуры раствора до 353 К улучшает качестве спектра, в которой четко проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, которая свидетельствует о наличии двух спинсвязанных ядер меди (рисунок 3.21). Теоретическое моделирование спектра подтверждает димерную модель. Параметры наилучшего приближения представлены в таблице 3.1.



Рисунок 3.20 Спектр ЭПР комплекса **10** при температуре 293 К (пиридин – толуол (сплошная линия –экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).



Рисунок 3.21 Спектр ЭПР комплекса **10** при температуре 353 К (пиридин – толуол (сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).

Наличие в комплексе **10** незадействованных донорных атомов в центральной части позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии комплекса 6 с ацетатом цинка был получен трехъядерный комплекс **11**, содержащий гетерометальную цепочку медь...цинк...медь.



Си₂L10Zn(Ac)₂·4Py·4H₂O (11). Найдено, %: С 45,08; Н 3,76. Для C₄₂H₄₅Cu₂ZnN₉O₁₂ вычислено, %: С 45,10; Н 3,76. ИК-спектр (∇_{макс.}, см⁻¹): 1610 - ν(C=N); 1620, 1544 - ν(N=C-O-).

Соединение изучено методами химического и термического анализа, а также ИК-спектроскопии поглощения. Поскольку установить его строение с помощью косвенных методов не представляется возможным, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла комплекса **11**, выращенного перекристаллизацией из метанола. Общий вид молекулы и длины наиболее интересных связей представлены на рис. 3.22.



Рисунок 3.22. Молекулярное строение комплекса $Cu_2L10Zn(Ac)_2 \cdot 2Py \cdot 4H_2O(11)$. Длины связей, образованных с участием катионов металлов: Zn(1)-O(3) 2,0388(19); Zn(1)-N(2) 2,076(2); Zn(1)-N(3) 2,139(5); Zn(1)-O(3) 2,0388(19); Zn(1)-N(2) 2,076(2); Zn(1)-N(3) 2,139(5); Cu(1)-O(1) 1,903(2); Cu(1)-O(2) 1,9900(19); Cu(1)-N(5) 2,279(3); Cu(1)-N(1) 1,940(2); Cu(1)-N(4)2,042(2) Å.

Комплекс имеет молекулярное строение, четыре молекулы воды расположены во внешней сфере и связаны прочными водородными связями друг с другом и атомами кислорода координированных цинком ацетат-анионов. Длины связей, образованных катионами меди(II) и цинка с донорными атомами лигандов, имеют обычные значения [275]. В пределах обычных значений [267] лежат также длины связей и валентные углы бинуклеирующего лиганда и ацетат-аниона. Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Атом меди выходит из основания пирамиды на 0,264 Å в сторону атома азота, образующего вершину. Хелатные циклы несколько изогнуты и некопланарны, угол между ними составляет 6,1°.

Координационный полиэдр катиона цинка представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота N(2) и N(2)', образующими ее вершины. Иминный атом азота N(3) и связанный с ним атом водорода разупорядочны по двум позициям вокруг оси второго порядка. Ацетат-анионы монодентатно связаны с катионом цинка, длины связей кислород-углерод заметно отличаются друг от друга.

В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса **11** при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами

эффективного спинового гамильтониана, близкими к таковым для исходного спейсерированного димера меди **10** (таблица 3.1). Повышение температуры до 353 К повышает разрешение и семь линий уже видны отчетливо (рисунок 3.23).



Рисунок 3.23 Спектр ЭПР раствора комплекса **11** при температуре 353 К (сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).

Величины *g*-фактора и константы СТС комплексов **10** и **11** различаются незначительно, что свидетельствует либо об отщеплении ацетата цинка в растворе, либо о слабом влиянии диамагнитного катиона цинка на обменные каналы в случае сохранении трехъядерной структуры. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий, что свидетельствует в пользу сохранения трехъядерного строения. Особенно это касается параметра δ , отвечающего за внутримолекулярные движения координационных полиэдров меди друг относительно друга; в комплексе 7 он практически обращается в нуль. Очевидно, что катион цинка, координируя донорные атомы азота двух моноядерных субъединиц, препятствует их движению друг относительно друга.

Спектр раствора комплекса **11**, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией (g|| = 2,04; g_{\perp} = 2,30). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди (A_{\perp} = 120 Гс) (рисунок 3.24).



Рисунок 3.24 Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса 11 при температуре 77 К (пиридин – толуол).

Магнетохимические исследования поликристаллических образцов комплексов **10** и **11** подтверждают наличие слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Кривая зависимости магнитной восприимчивости от температуры для комплекса 10 представлена на рисунке 3.25.



Рисунок 3.25 Зависимость х и µ_{эфф.} от температуры для комплекса **10** (сплошная линия – теоретическая кривая).

Как видно из рисунка, уменьшение температуры приводит к плавному, а затем быстрому увеличению магнитной восприимчивости с достижением максимума при 6

К. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к уменьшению χ . Эффективный магнитный момент комплекса при 300 К составляет 2,65 μ_B и близок к величине 2,45 μ_B , ожидаемой для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 4 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до 0,66 μ_B , что свидетельствует о реализации антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Блинни-Бауэрса [17].

$$\chi = 2 \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} (1 - p) + \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4kT} p + N\alpha, \qquad (3.2)$$

где -2*J*, р, *N* α соответственно, энергия синглет-триплетного расщепления, примесь парамагнитного мономера и температурно-независимый парамагнетизм. Остальные величины имеют свои обычные значения. Параметры обменного взаимодействия, полученные в результате моделирования, имеют значения, близкие к наблюдаемым ранее для других спейсерированных биядерных комплексов меди(II) (-2*J* = 6,6 см⁻¹ и *g* = 2,095; R = $\Sigma(\chi_{\text{теор.}} - \chi_{\text{эксп.}})^2 / \Sigma \chi_{\text{эксп.}}^2 = 2,2 \cdot 10^{-4}$).

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости для комплекса **11** (рисунок 3.26) также указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий.



Рисунок 3.26 Зависимость χ и $\mu_{3\phi\phi}$ от температуры для комплекса 11 (сплошная линия – теоретическая кривая).

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости уравнением Блинни-Бауэрса в рамках модели изолированного димера дает следующие значения варьируемых параметров: g = 2,089 и -2J = 3,75 см⁻¹; $R = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

3.6 Координационные соединения меди(II) с диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот и салициловой кислоты [281 – 285]

С целью расширения круга исследуемых спейсерированных комплексов нами была изучена реакция ацетата меди(II) с диацилгидразинами предельных дикарбоновых кислот (n = 0-5) и салициловой кислоты, структурно близкими к ацилдигидразонам 2-гидроксибензальдегида.



H₆L11ⁿ

Можно было ожидать, что увеличение числа подвижных атомов водорода в молекуле исходного пролиганда создаст благоприятные возможности для синтеза новых типов полиядерных комплексов меди(II). Известно, что диацилгидразины салициловой кислоты при комплексообразовании с катионами переходных металлов стремятся максимально задействовать свои донорные возможности, что часто приводит к образованию комплексов высокой ядерности [286]. Исследование продуктов взаимодействия солей меди(II) с диацилгидразинами салициловой кислоты и предельных дикарбоновых кислот также свидетельствует об образовании полиядерных комплексов. Состав синтезированных соединений, установленный по данным элементного и термического анализа, отвечает соотношению металл : лиганд, равному 3:1.

Cu₃L11⁰·4Py·2H₂O (12). Найдено, %: С 47,79; Н 3,54; N 12,47; Cu 21,20. Для C₃₆H₄₀Cu₃N₈O₈ вычислено, %: С 47,89; Н 4,43; N 12,41; Сu 21,13. Cu₃L11¹·3Py·2H₂O (13). Найдено, %: С 45,98; Н 4,42; N 11,32; Cu 22,35. вычислено, %: С 45,86; Н 4,42; N 11,70; Си 22,70. Для C₃₂H₃₇Cu₃N₇O₈ Cu₃L11²·3Py·3H₂O (14). Найдено, %: С 45,29; Н 4,00; N 11,31; Cu 22,41. Для C₃₃H₄₁Cu₃N₇O₉ вычислено, %: С 45,56; Н 4,71; N 11,27; Си 21,98. **Cu₃L11³·3Py·3H₂O** (15). Найдено, %: С 46,50; Н 3,27; N 11,52; Cu 22,20. вычислено, %: С 46,62; Н 4,00; N 11,20; Cu 21,78. Для C₃₄H₃₅Cu₃N₇O₉ Cu₃L11⁴·3Py·2H₂O (16). Найдено, %: С 48,98; Н 4,23; N 11,41; Cu 21,89. Для C₃₅H₃₅Cu₃N₇O₈ вычислено, %: C 48,22; H 4,10; N 11,25; Cu 21,88. Cu₃L11⁵·3Py·4H₂O (17). Найдено, %: С 46,16; Н 5,71; N 11,35; Cu 21,50. Для C₃₆H₃₉Cu₃N₇O₁₀ вычислено, %: С 46,90; Н 4,45; N 10,64; Cu 21,10.

Термическое поведение исследуемых соединений однотипно. При повышении температуры до 50–60 °С начинается десольватация, разделенная на два этапа, отвечающих удалению внешнесферных молекул воды, а затем координированных молекул пиридина. Процесс сопровождается двумя эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА в области 100–120 °С и 200–240 °С. Десольватация не сопровождается характерными полочками на кривой ТГ и накладывается на процесс термоокислительной деструкции диацилдигидразина с последующим выгоранием органического остатка, которые сопровождаются мощным экзотермическими эффектами с максимумом на кривой ДТА при 310–350 и 400–450 °С.

Исчезновение полосы «амид-I» (1630 см⁻¹) и появление полосы v(NCO) (~1500 см⁻¹) в ИК-спектрах комплексов **12-17** свидетельствует о координации лиганда в депротонированной имидольной форме, что обычно способствует образованию в координационной сфере сопряженных пяти- и шестичленного хелатных циклов [20, 21].

Для объективного установления строения исследуемой серии координационных соединений был выполнен прямой рентгеноструктурный анализ комплекса меди(II) с диацилгидразином глутаровой и салициловой кислоты состава Cu_3L11^3 ·4Py (соединение 15а). Установлено, что комплекс имеет молекулярное строение и состоит из асимметричных трехядерных молекул состава [Cu₃L·4Py]. Две молекулы пиридина занимают полости кристаллической решетки и разупорядочены по двум позициям. Общий вид комплекса и нумерация атомов представлены на рисунке 3.27. Атомы ме-ДИ структурно неэквивалентны И пространственно разделены. Расстояние Cu(2)...Cu(3) составляет 8,506 Å, расстояния Cu(2)...Cu(1) и Cu(3)...Cu(1) равны 4,612 и 4,588 Å. Координационный полиэдр атома меди Cu(2) имеет квадратную геометрию и образован донорными атомами диацилгидразинного и фенольного фрагмента одного из хелатофорных узлов диацилгидразина, а также атомом азота прочно координированной молекулы пиридина. Атом меди лежит В плоскости N(1)O(1)N(3)O(3) и отклоняется от нее только на 0,025 Å. Хелатные циклы практически копланарны, угол между их плоскостями равен 5,0°.



Рисунок 3.27 Молекулярное строение комплекса **СизL11³ 4Ру** (**15a**). Длины связей, образованных с участием катионов металлов: Cu1-O2 1,946(3); Cu1-O5 1,987(3); Cu1-N2 2,000(3); Cu1-N4 2,270(3); Cu1-N6 1,941(3); Cu2-O1 1,884(3); Cu2-N1 1,892(3); Cu2-O3 1,958(3); Cu2-N3 1,999(4); Cu3-O4 1,907(3); Cu3-N5 1,910(3); Cu3-O6 1,998(3); Cu3-N7 2,021(3); Cu3-N8 2,346(4).

Геометрия координационного полиэдра атома Cu(3) отвечает тетрагональной пирамиде, основание которой образовано донорными атомами второй гидразинатной группировки бинуклеирующего лиганда и атомом азота прочно координированной молекулы пиридина (длина связи Cu(3)-N(7) равна 2,021 Å). Атом азота второй молекулы пиридина слабо координирован и занимает вершину пирамиды (длина связи Cu(3)-N(8) 2,346 Å). Атом меди Cu(3) несколько приподнят над основанием пирамиды и смещен от базальной плоскости на 0,179 Å в сторону апикального атома азота.

Пяти- и шестичленный хелатные циклы лежат практически в одной плоскости, угол между ними составляет 2,2°.

Координационный полиэдр атома Cu(1) может быть описан как тетрагональная пирамида, искаженная в сторону тригональной бипирамиды. Основание пирамиды образовано *транс*-расположенными атомами азота (N(2) и N(6)) и кислорода (O(2) и O(5)) депротонированных имидольных группировок лиганда. Образующиеся пятичленные металлоциклы плоские и ориентированы под углом 30,6 ° друг к другу. Связи Cu(1)N(2) и Cu(1)N(6) (2,000 и 1,941 Å) короче связи Cu(1)N(4) (2,270 Å). Последняя заметно короче связей атома меди с атомом азота, расположенным в вершине тетрагональной пирамиды (2,342–2,343 Å) в комплексах данного типа [20,21]. Интересным следствием координации атома меди Cu(1) донорными атомами разных хелатофорных группировок бинуклеирующего лиганда является вынужденное замыкание изогнутого восьмичленного хелатного цикла, включающего атомы углерода полиметиленовой цепочки.

Величины длин связей и валентных углов в пределах бензольных колец и молекул пиридина близки к обычным значениям [267]. Плоское строение хелатных циклов способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связи N(1)-N(2) (1,415 Å) и N(5)-N(6) (1,398 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å.) В то же время длины связей C(7)-N(1) (1,330 Å) и C(8)-N(2) (1,328 Å) близки к значению стандартной двойной связи углерод-азот (1,34 Å). Делокализация двойных связей в комплексах меди(II) часто приводит к упаковке плоских хелатных циклов в стопки за счет сил невалентного π/π - взаимодействия (стекинг). В исследуемой кристаллической структуре две комплексные молекулы, связанные центром симметрии, сближены и плоскости координационных полиэдров расположены на расстоянии 2,97 Å и смещены друг относительно друга таким образом, что стэкинг становится маловероятным. Расстояние Cu(2)...O(3)' (3,01 Å) свидетельствует скорее о коротком межмолекулярном контакте, нежели о дополнительной слабой координации донорного атома соседнего комплекса. О малой вероятности координации по типу [4+1] свидетельствуют также расположение атома меди практически в плоскости координационного полиэдра и отклонение вектора Cu(2)O(3)' от нормали к плоскости N(1)O(1)N(3)O(3) на величину порядка 10°.
Относительно близкое расположение трех атомов меди способствует реализации сильных обменных взаимодействий между их неспаренными электронами. Вследствие этого в спектрах ЭПР поликристаллических образцов и растворов комплексов 12–17 наблюдается уширенный сигнал с g = 2,05 - 2,10 и практически неразрешенной сверхтонкой структурой. Это может быть вызвано достаточно сильными обменными взаимодействиями между катионами меди(II). Запрещенные переходы с $\Delta m_s = \pm 2$, характерные для димерных комплексов меди, не регистрируются. Однотипность спектров ЭПР комплексов 12–17 позволяет предположить, что во всех соединениях данной серии координация трех катионов меди диацилгидразином сопровождается вынужденным замыканием дополнительного хелатного цикла, содержащего от 5 (соединение 12) до 10 (соединение 17) атомов, включая атомы полиметиленового спейсера.

Поскольку треъядерные комплексы меди обладают интересными магнитными свойствами [286-292], было изучено магнетохимическое поведение комплекса **15**. В качестве соединения, моделирующего структурную субъединицу исследуемого комплекса, был также изучен биядерный комплекс меди(II) с диацилгидразином салициловой кислоты (**H4L12**)



H₄L12

Известно, что при взаимодействии с катионами переходных металлов диацилгидразины выступают в роли полидентатных лигандов, образуя прочные координационные соединения [286]. Диацилгидразин салициловой кислоты образует дискретные димеры, такие, например, как [Ni₂L·6Py] [292]. Нами установлено, что данный лиганд с катионом меди(II) также образует димерный комплекс состава [Cu₂L12·4Py] (18). Общий вид молекулы и длины наиболее важных связей углы представлены на рисунке 3.28.

Атомы меди в центросиммеричном димере структурно эквивалентны, расстояние Cu(1)...Cu(2) составляет 4,562 Å. Координационный полиэдр имеет геометрию тетрагональной пирамиды и образован донорными атомами диацилдигидразина, а также атомами азота двух координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется от плоскости N(2)O(2)N(1)O(1) на 0,218 Å в сторону апикального атома азота. Пяти- и шестичленный хелатные циклы практически компланарны, угол между их плоскостями равен 2,5 °.



Рисунок 3.28 Молекулярное строение комплекса $Cu_3L8.4Py$ (18). Длины связей, образованных с участием катионов металлов: Cu(1)-N(1) 1,907(6), Cu(1)-O(1) 1,908(5), Cu(1)-O(2) 1,952(6), Cu(1)-N(2) 2,022(6), Cu(1)-N(3) 2,283(6), Cu(2)-O(4) 1,716(10), Cu(2)-N(4) 1,926(7), Cu(2)-O(3) 1,933(5), Cu(2)-N(5) 2,016(6), Cu(2)-N(6) 2,306(6).

Связи Cu(1)N(2) и Cu(1)N(1) (2,022 и 1,907 Å соответственно) длиннее связи Cu(1)N(3) (2,283 Å). Однако последняя заметно короче обычных связей атома меди с атомом азота, расположенным в вершине тетрагональной пирамиды (2,342–2,343 Å) в комплексах данного типа [20,21]. Плоское строение хелатирующих группировок лиганда способствует делокализации двойных связей. Вследствие этого связь N(1)-N(1A) (1,379 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å.) В то же время длина связей C(7)-N(1) (1,326 Å) близка к значению стандартной двойной связи углерод-азот (1,34 Å). Длины остальных связей и валентные углы в пределах органических лигандов близки к обычным значениям [267].

Эффективный магнитный момент димера **18** при 300 К составляет 2,63 **µ**_B и близок к величине 2,45 **µ**_B, ожидаемой для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 5 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до 0,16 µв (рисунок 3.29), что свидетельствует о реализации сильных антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами.



Рисунок 3.29 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса 18. Сплошными линиями проведены теоретические кривые.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведено с использованием гамильтониана изотропного обмена ($\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$) и модифицированного уравнения Блини-Бауэрса [17]. Теоретическое моделирование в рамках модели изолированного димера дает следующие значения варьируемых параметров: $g = 2,36 \pm 0,01, -2J = 118,5 \pm 1$ см⁻¹, $p = 0,015 \pm 0,002$, $\Theta = -11,3 \pm 2$; $R = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

Эффективный магнитный момент комплекса **15** при 300 К равен 3,50 μ в и близок к величине 3,31 μ в, ожидаемой для трех невзаимодействующих катионов меди(II) при величине **g**-фактора, характерной для комплексов данного типа (**g** = 2,15). Понижение температуры до 5 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до 1,81 μ в (рисунок 3.30), что свидетельствует о реализации слабых антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Экспериментальные данные были интерпретированы с использованием спинового гамильтониана линейного трехъядерного комплекса (уравнение 3.3) при условии, что обменные интегралы между соседними катионами меди идентичны ($J_{12} = J_{23} = J$), а энергия обмена между концевыми катионами меди равна нулю ($J_{13} = 0$).

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$$
(3.3)



Рисунок 3.30 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента комплекса 15. Сплошными линиями проведены теоретические кривые.

Уравнение для температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости в данном случае имеет следующий вид [293]:

$$\chi_{M} = \frac{N_{A} \mu_{B}^{2} g^{2}}{4kT} \frac{1 + 10 \exp(-J/kT) + \exp(-2J/kT)}{1 + 2 \exp(-J/kT) + \exp(-2J/kT)}$$
(3.4)

Дополнительно вводилась поправка на температурно независимый парамагнетизм катионов меди(II). Минимизация функции R = $\Sigma (\chi_{\text{набл.}} - \chi_{\text{расч.}})^2 / \Sigma (\chi_{\text{набл.}})^2$ приводит к следующим значениям варьируемых параметров: g = 2,18±0,01 и –J = 14,2 ± 0,4 см⁻¹ при R = 2·10⁻³.

На первый взгляд полученные данные могут показаться нелогичными, поскольку следовало ожидать, что величины обменного параметра (–J) для комплексов 15 и 18 будут иметь один порядок. Наблюдаемое несоответствие можно объяснить различной взаимной ориентацией магнитных орбиталей взаимодействующих парамагнитных центров [251], поскольку сопоставление двухгранных углов между плоскостями координационных полиэдров в исследуемых комплексах указывает на их существенное отличие. Так, в комплексе **18** плоскости оснований тетрагональной пирамиды двух катионов меди копланарны и неспаренные электроны локализованы на орбиталях d_{x2-y2} . В то же время в комплексе **15** аналогичные плоскости заметно отклонены друг от друга. Например, двухгранный угол между плоскостями O(1)N(3)O(3)N(1) и O(2)N(2)N(6)O(5) равен 17,1°. При этом основание тетрагональной пирамиды у атома Cu(1) сильно искажено и диэдральный угол между пятичленными хелатными циклами равен 30,6°. Фактически геометрия координационного полиэдра атома Cu(1) занимает переходное положение между тетрагональной бипирамидой и тригональной пирамидой, в которой неспаренный электрон локализован на орбитали d_{z2}. Локализация неспаренных электронов центрального и терминальных катионов меди на магнитных орбиталях разного типа и является причиной подавления обменных взаимодействий в комплексе **15**.

3.7 Заключение по материалам главы 3

В результате проведенных исследований удалось значительно расширить группу биядерных координационных соединений меди с гибким алифатическим спейсером (спейсерированных димеров). Интересной особенностью димеров данного типа является наличие слабых обменных взаимодействий ($-2J \approx 1-5$ см⁻¹) между парамагнитными центрами, разделенными расстояниями порядка 6–10 Å. Магнитные взаимодействия столь малой интенсивности обычно слабо подаются прямому определению методами магнетохимического эксперимента. В то же время, энергия обменного взаимодействия имеет оптимальные значения для регистрации методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [27-29]. Наиболее ярким проявлением слабого обменного взаимодействия между катионами меди является наблюдение в спектрах ЭПР жидких растворов сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивности 1:2:3:4:3:2:1 за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2. В ряде случаев СТС из семи линий наблюдается в параллельной ориентации спектров ЭПР замороженных растворов (изотропных стекол), которые обычно исследуют при 77 К. В единичных случаях удается зарегистрировать так называемую тонкую структуру спектра, вызванную расщеплением основного состояния димера в нулевом поле [20, 21].

Рассматривалось несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий между катионами меди(II) в биядерных комплексах с диацилгидразонами. Среди них, в первую очередь, следует выделить образование димерных фрагментов Cu_2O_2 с участием феноксидных атомов кислорода. Однако следует отметить, что димеры данного типа обычно характеризуются сильным антиферромагнитным взаимодействием (величина -2*J* составляет несколько сотен см⁻¹), что делает наблюдение спектра ЭПР невозможным.

В качестве второго варианта организации обменных каналов в исследуемых димерах можно рассматривать π/π -взаимодействие между координационными полиэдрами, приводящее к их упаковке в стопки (стекинг). Ранее было показано, что стекинг может быть причиной появления СТС из семи линий в спектрах ЭПР моноядерных комплексов меди(II) как в кристаллической фазе, так и в замороженных растворах. Уменьшение концентрации приводит к разрушению ассоциатов, и в спектре ЭПР замороженного раствора наблюдается сигнал из четырех линий СТС. Сверхтонкая структура из четырех линий регистрируется также в спектре ЭПР жидкого раствора при комнатной температуре [271]. Спектры ЭПР растворов исследованных в данном разделе соединений инвариантны в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и при высоких температурах (вплоть до температуры кипения растворителя) содержат семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Это позволяет исключить из рассмотрения данный вариант организации каналов сверхобмена.

Интересно, что в кристаллической структуре комплекса **9**а реализованы все варианты невалентных или слабых валентных взаимодействий, которые могут привести к организации каналов слабых обменных взаимодействий. Тем не менее, в спектре ЭПР раствора данного соединения СТС из семи линий не наблюдается, что свидетельствует о разрушении слабых взаимодействий данного типа при переходе в раствор. Это позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным каналом обмена между катионами меди(II) в исследуемых спейсерированных биядерных комплексах является алифатический спейсер.

Перестройка спектров ЭПР комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов N-замещенных аминодикарбоновых кислот и ацетилацетона при повышении температуры раствора свидетельствует в пользу предположения о важной роли динамических эффектов в полиметиленовой цепи в запуске механизмов сверхобмена через углеводородный спейсер.

Интересные результаты были получены при исследовании комплекса меди(II) на основе бис(салицилиден)гидразона иминодиуксусной кислоты:

Во-первых, в спектре ЭПР этого соединения зафиксирована СТС из семи линий, указывающая на то, что алифатический спейсер, содержащий гетероатом (в данном случае атом азота), также способен проводить слабые обменные взаимодействия между катионами меди(II).

Во-вторых, наличие донорных атомов в спейсере позволяет использовать исследованный биядерный для синтеза трехъядерных координационных соединений, в том числе гетероядерных, которые представляют определенный интерес как простейшие модельные системы бионеорганических координационных соединений, в первую очередь, активных центров металл-содержащих ферментов.

ГЛАВА 4

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

4.1 Обоснование выбора объектов исследования

При синтезе спейсерированных биядерных координационных соединений в качестве бинуклеирующих лигандов часто используют дикарбоновые кислоты или их производные, вносящие в структуру комплекса жесткий ароматический спейсер. Многообразие способов координации, характерное для карбоксилат-анионов [294, 295] делает их удобными синтонами и при конструировании полиядерных координационных соединений. В отличие от углеводородной цепочки бензольное кольцо является достаточно сильным проводником обменных взаимодействий, на интенсивность которых может влиять ряд факторов, таких как расстояние между ионами металла, способ координации лиганда, степень компланарности основной координационной плоскости и спейсера, двугранный угол между карбоксилатными плоскостями и бензольным кольцом и угол между плоскостями двух карбоксильных групп [296].

Исходя из взаимного расположения карбоксильных групп, следовало ожидать, что менее всего для конструирования спейсерированных димеров будет подходить анион 1,2-бензолдикарбоновой кислоты. Действительно, исследование комплекса имидазола с фталатом цинка показало, соединение имеет полимерную структуру и состоит из фрагментов [Zn(Im)₂] (Im = имидазол), соединенных в цепочку мостиковыми фталат-анионами. Расстояние Zn...Zn в цепочке составляет 6,030 Å. Каждый атом цинка координирует две молекулы имидазола и две монодентатные СООгруппы, образуя тетраэдр [297].



В то же время [Zn(Pht)(Im)(H₂O)]₂ (комплекс **XIV**) построен по типу спейсерированного димера, в котором два атома цинка(II) соединены между собой двумя фталат-анионами. Каждый фталат-анион координирует атом металла атомом кислорода карбоксильной группы, в свою очередь ион цинка координирует атом азота имидазола и атом кислорода молекулы воды, образуя тетраэдр. Расстояние Zn...Zn в данном димере составляет 5,369 Å.



Для соединения [Zn(Pht)(2-MeIm)₂]_n (комплекс **XV**) характерны структурные особенности соединений **XIII** и **XIV**. Атомы цинка соединены двумя остатками фталевой кислоты, образуя бесконечные цепочки с двумя разными типами координации мостиковых лигандов. Атомы цинка Zn(1) и Zn(1a) соединены двумя фталатными лигандами по типу μ_2 -1,6, образуя 14-членный металлоцикл, тогда как Zn(1) и Zn(1c) удерживаются вместе *син-син* мостиковой карбоксильной группой, координированной по типу μ_2 -1,3, в результате чего формируется восьмичленный цикл. Расстояние Zn...Zn в большем цикле (4,195 Å) больше, чем в цикле меньшого размера (3,594 Å). Каждый атом цинка имеет тетраэдрическое координационное окружение.



XV

Более удобными для синтеза спейсерированных биядерных комплексов являются анионы изофталевой кислоты, содержащие разнесенные в пространстве карбоксилатные группы. Так, авторы работ [298-300] синтезировали димерные комплексы на основе изофталата меди следующего состава [Cu₂(tpa)₂(m-bda)](ClO₄)₂ (**XVI**), [{Cu₂(tpm)₂(m-bda)₂}2CH₃OH·4H₂O]_n (**XVII**), [{Cu₂(bmp)₂(m-bda)₂(H₂O)}CH₃CN·H₂O]_n (**XVIII**), где: tpa - трис(2-пиридилметил)амин; tpm - трис(пиразолил)метан; bpm - бис(пиразолил)метан; m-bda - изофталат-дианион. Строение комплексов установлено по данным прямого рентгеноструктурного анализа.

В соединении XVI трис(2-пиридил)амин играет роль тетрадентатного терминального лиганда, карбоксильные группы изофталат-дианиона выступают в качестве монодентатных лигандов и связывают катионы меди(II), образуя биядерный комплекс. Координационный полиэдр атома меди – искаженная тригональная бипирамида, В которой аксиальные положения заняты атомами азота трис(2пиридилметил)амина и кислорода изофталат-дианиона, а экваториальные положения заняты тремя атомами азота терминального лиганда. Расстояние между атомами меди составляет 10,557 Å.



Рисунок 4.1 Строение биядерного комплексного катиона в структуре комплекса [Cu₂(tpa)₂(m-bda)](ClO₄)₂.

В соединении **XVII** трис(пиразолил)метан выступает в роли тридентатного терминального лиганда, тогда как изофталат-анион – в роли бис(монодентатного) лиганда, связывающего ионы меди с образованием одномерной зигзагообразной цепочечной структуры. Координационный полиэдр атома меди – искаженная квадратная пирамида, в которой аксиальное положение занимает атом азота

трис(2-пиридилметил)амина. Расстояние между ионами меди вдоль цепочки составляет 10,403 Å и превышает расстояние между ионами меди в соседних цепочках, равное 6,644 Å.



XVII

В полимерном соединении **XVIII** бис(пиразолил)метан играет функцию бидентатного терминального лиганда. Изофталат-анион выступает как мостиковый лиганд, соединяющий два неэквивалентных иона меди в одномерные зигзагообразные цепочки. Расстояние между ионами меди вдоль цепочки (10,643Å) намного больше, чем расстояние между ионами в соседних цепочках (4,936 Å).

С точки зрения конструирования спейсерированных димеров наиболее перспективным представляется терефталат-анион. Интерес к комплексам на его основе значительно вырос после обнаружения сильного антиферромагнитного взаимодействия в некоторых из его соединений. Так, авторами работ [301, 302] были синтезирована и исследованы серия комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II), содержащих дианион терефталевой кислоты. В качестве терминального лиганда использовали ароматический диамин (2,2'-дипиридиламин, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил).

Строение комплексов состава $M(\mu-tp)(dipya) \cdot 5H_2O$ (**XIX**), где M = Co(II), Ni(II), подтверждено рентгеноструктурным анализом. Установлено, что комплексы состоят из дискретных частиц [$M(\mu-tp)(dipya) \cdot (H_2O)_2$] и содержат три кристаллизационные молекулы воды. Дипиридиламин выступает в роли хелатирующего лиганда, тогда как терефталат-ион координируется только одной СОО-группой, которая хелатирует атом металла. Атомы кобальта(II) и никеля(II) имеют искаженное октаэдрическое окружение.

Спектры ЭПР и магнитные свойства основных терефталатов меди описаны в работе [303]. Изучены также полимерные терефталаты меди [304]. В работе [241] ав-

торы анализируют магнитное поведение комплексов [Cu(NITmPy)₂(μ -tp)] (**XX**) и [Ni(NITmPy)₂ (μ -tp)(H₂O)₂] (**XXI**), где L 2-(3'-пиридил)-4,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил-3-оксид), опираясь на их структуру.



Магнитная восприимчивость комплексов **XX** и **XXI** измерена в интервале температур от 2 до 300 К. На основании данных магнитной восприимчивости авторами был сделан вывод о том, что основной вклад в антиферромагнитное взаимодействие вносит взаимодействие между ионами металла и NO-группой NITmPy-радикала.

В работе [233] описаны биядерные комплексы меди(II) общей формулы [(B)Cu(H₂O)(μ -tp)(H₂O)Cu(B)](ClO₄)₂ (**XXII**), где μ -tp = терефталат-дианион, выполняющий мостиковую функцию, связывая два атома металла бидентатными карбоксильными группами, В = α , α' -дипиридил или 1,4,7-триметил-1,4,7-триазоциклононан, являющиеся в обоих случаях бидентатными лигандами. Рентгеноструктурным анализом установлено, что координационный полиэдр меди имеет геометрию тетрагональной пирамиды.



XXII

Параметры обменного взаимодействия были определены из температурной зависимости магнитной восприимчивости. Для соединения **XXII**, в котором в качестве терминального лиганда выступает α, α' -дипиридил, расстояние Cu...Cu составляет 10,00 Å, а параметр -2*J* равен 25,90 см⁻¹. Для комплекса, в котором терминальным лигандом является более объемный 1,4,7-триметил-1,4,7-триазоциклононан, расстояние Cu...Cu составляет 11,252 Å, а -2*J* = 70 см⁻¹. При исследовании структурно близкого соединению **XXII** кобальтового комплекса с мостиковым терефталат-анионом и фосфорсодержащим трайподным лигандом, занимающим терминальное положение, было зафиксировано слабое обменное взаимодействие с -2J = 16 см⁻¹ при расстоянии Со...Со 10,3 Å [305].

В работе [306] описаны полимерные терефталатные комплексы меди(II), образующие трехмерные структуры благодаря прочным водородным связям. Строение комплексов [Cu(tmen)(μ -tp)(H₂O)₂]_n (**XXIII**) и [Cu(pz)₂(μ -tp)]_n (**XXIV**) (tmen = N,N, N',N'-тетраметилэтилендиамин; pz = пиразол; μ -tp = терефталат) исследовано методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что соединение **XXIII** состоит из ассиметричных единиц и симметричных фрагментов. Центр инверсии расположен в центре бензольного кольца терефталат-аниона.

Координационный полиэдр иона меди имеет геометрию октаэдра. Расстояние Cu...Cu внутри цепочки составляет 11,224 Å (рисунок 4.2). Атом меди в соединении **XXIV** расположен в центре инверсии и имеет искаженное октаэдрическое окружение. Расстояние Cu...Cu внутри цепочки короче, чем для соединения **XXVI**, и составляет 10,932 Å.



Рисунок 4.2 Молекулярное строение и фрагмент кристаллической структуры комплекса **XXIII.**

В данном соединении водородные связи образуются между NH-группами каждого пиразольного кольца и атомами кислорода СОО-групп в аксиальных позициях, что приводит к уменьшению расстояния Cu...Cu между цепочками до 5,030 Å (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3. Фрагмент кристаллической структуры комплекса ХХІV.

Оба соединения при высоких температурах проявляют ферромагнитные свойства, тогда как предполагается, что терефталат-анион может проводить только слабые антиферромагнитные взаимодействия. На основании данных о магнитной восприимчивости и структурных параметрах авторами был сделан вывод о том, что взаимодействия реализуются через водородные связи.

В работе [307] описаны структура и магнитные свойства комплекса меди(II) $[Cu_2(\mu-pzdc)(phen)_4](NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ (**XXV**), в котором два катиона меди соединены бидентатным пиразиндикарбоксилатным мостиком (рисунок 4.4). Расстояние Cu...Cu составляет 7,112 Å.



Рисунок 4.4. Молекулярная структура соединения XXV.

Магнитная восприимчивость комплекса, измеренная в интервале 2 – 200 К, показывает наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий через пиразиновое кольцо с -2J = 5,7 см⁻¹ и g = 2,14.

Анализ рассмотренных литературных данных показывает, что использование анионов бензолдикарбоновых кислот в качестве лигандных систем позволяет успешно синтезировать спейсерированные биядерные координационные соединения. Однако из-за склонности карбоксилат-анионов к полимеризации очень часто в результате синтеза образуются не димерные структуры, а координационные полимеры. Понизить вероятность образования линейных полимеров можно за счет использования в качестве бинуклеирующих лигандов производных бензолдикарбоновых кислот, менее склонных к образованию координационных полимеров, в том числе и диацилдигидразонов.

Координационные соединения на основе ацилдигидразонов ароматических кислот изучены в значительно меньшей мере, хотя именно для этого класса спейсерированных димеров меди слабые обменные взаимодействия впервые были зафиксированы методом ЭПР [187]. В более поздних работах была изучена небольшая серия биядерных комплексов меди с ацилдигидразонами изо- и терефталевой кислоты [188, 189]. Структура двух комплексов на основе диацилгидразонов салицилового альдегида и 4-метил-2-гидроксиацетофенона была установлена методом рентгеноструктурного анализа. При этом впервые для данного типа комплексов было зафиксировано образование в кристаллической фазе димеров за счет дополнительной координации феноксильного атома кислорода соседней комплексной молекулы (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5. Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса меди с ацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона.

В спектрах ЭПР растворов подавляющего большинства исследованных комплексов с ароматическим спейсером наблюдали СТС из четырех линий, характерную для моноядерных соединений меди(II), и только в спектре растовра одного комплекса удалось зафиксировать сигнал из семи линий СТС [189]. При изучении спейсерированных димеров данного типа остался не исследованным ряд проблем, в первую очередь, влияние растворителя и температуры раствора на структуру и спектры ЭПР. Поэтому нами была расширена исследуемая серия веществ и проведены дополнительные исследования, в качестве объектов в которых использованы дигидразоны изофталевой и терефталевой кислоты и родственные им ацилдигидразоны 1,4-циклогександикарбоновой кислоты.

4.2 Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином [308]

Как уже отмечалось, биядерные комплексы с ароматическим спейсером являются одним из первых типов биядерных комплексов меди(II), для которых методами магнетохимии и спектроскопии ЭПР были зафиксированы слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами [309]. С тех пор комплексы с ароматическим спейсером часто привлекают внимание исследователей. Ранее были описаны пиридиновые аддукты внутрикомплексных соединений меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона. В спектре ЭПР раствора биядерного комплекса на основе ацилдигидразона 1,3бензолдикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H4L²) был зафиксирован изотропный сигнал из семи линий СТС с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, который интерпретирован как результат взаимодействия неспаренных электронов с двумя ядрами меди [189, 190].

В данном разделе исследовано влияние природы растворителя и температуры на спектры ЭПР комплексов данного типа. В качестве растворителей использованы азотсодержащие основания Льюиса (пирролидин или пиперидин), отличающиеся от пиридина структурой и основностью. Для решения поставленной задачи были синтезированы аддукты соответствующих оснований Льюиса и координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона (**H**4L13 - **H**4L16).

Исследование взаимодействия ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона с солями меди(II) в присутствии пиридина показывает, что продуктами реакции являются пиридиновые

аддукты внутрикомплексных соединений меди(II) с дважды депротонированной формой ацилдигидразона [20, 21]. Пиридин в данной реакции выполняет функции основания Бренстеда и дополнительного лиганда, достраивающего координационный полиэдр катиона меди(II) до плоского квадрата (в ряде случаев до тетрагональной пирамиды).



По аналогичной схеме идет взаимодействие солей меди(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот при использовании в качестве оснований пирролидина или пиперидина. Продуктами реакции являются биядерные комплексы **19-26**, в которых координационные полиэдры, образованные с участием донорных атомов ацилгидразона и молекул растворителя, соединены ароматическим спейсером.



В = пирролидин (Pirr) или пиперидин (Pipe) X = Н или CH₃

Cu ₂ L13·3Pirr·4H ₂ O (19).	Найдено, %: Cu 16,3; N 10,62.
Для C ₃₄ H ₄₉ Cu ₂ N ₇ O ₈	вычислено, %: Cu 15,67; N 10,83.
Cu ₂ L14·3Pirr·4H ₂ O (20).	Найдено, %: Cu 14,32; N 11,22.
Для C ₃₄ H ₄₉ Cu ₂ N ₇ O ₈	вычислено, %: Cu 14,79; N 11,69.
Cu ₂ L15·3Pirr·4H ₂ O (21).	Найдено, %: Cu 15,50; N 11,14.
Для C ₃₆ H ₅₃ Cu ₂ N ₇ O ₈	вычислено, %: Cu 15,67; N 10,83.
Cu ₂ L16·4Pirr·4H ₂ O (22).	Найдено, %: Cu 13,08; N 11,58.
Для C ₄₀ H ₆₂ Cu ₂ N ₈ O ₈	вычислено, %: Cu 13,97; N 12,32.
Cu ₂ L13·3Pipe·4H ₂ O (23).	Найдено, %: Cu 15,07; N 10,32.
Для C ₃₇ H ₅₅ Cu ₂ N ₇ O ₈	вычислено, %: Cu 15,05; N 11,61.
Cu ₂ L14·3Pipe·4H ₂ O (24).	Найдено, %: Cu 13,76; N 10,42.
Для C37H55Cu2N7O8	вычислено, %: Cu 14,09; N 11,14.
Cu ₂ L15·3Pipe·2H ₂ O (25).	Найдено, %: Cu 15,08; N 11,41.
Для C ₃₉ H ₅₅ Cu ₂ N ₇ O ₆	вычислено, %: Cu 15,35; N 12,13.
Cu ₂ L16·4Pipe·3H ₂ O (26).	Найдено, %: Cu 14,59; N 10,88.
Для C39H55Cu2N7O6	вычислено, %: Cu 14,38; N 11,36.

Анализ ИК-спектров синтезированных координационных соединений свидетельствует о переходе диацилгидразонов в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах исчезает полоса «амид-I», наблюдающаяся для свободных ацилдигидразонов в области 1650-1620 см⁻¹, и появляются две новые полосы с максимумами поглощения в области 1630-1610 см⁻¹ (валентные колебания группы >C=N-N=C<) и 1540-1520 см⁻¹ (валентные колебания фрагмента -N=C-O-).

По данным термогравиметрического анализа дегидратация комплексов **10-17** начинается при относительно низкой температуре (~60 °C) и плавно переходит в процесс удаления координированных молекул основания Льюиса, который сопровождается двумя эндотермическими эффектами с минимумом на кривой ДТА в области 100-230 °C. При нагревании образца до 280-320 °C начинается окислительная деструкция бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумами на кривой ДТА при 320-380 и 450 °C. Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений был выполнен РСА монокристалла комплекса [Cu₂L·4Pirr]·CH₃OH, выращенного перекристаллизацией соединения **12** из смеси пирролидин – метанол. В результате установлено, что исследуемый комплекс содержит две моноядерные субъединицы, атомы меди которых расположены на расстоянии 11,021 Å друг от друга и структурно эквивалентны. Общий вид молекулы и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 4.6. Внешнесферная молекула метанола разупорядочена по двум позициям и связана прочной водородной связью с фенольным атомом кислорода (расстояние O(1)...O(3) составляет 2,663 Å).



Рисунок 4.6 Молекулярная структура и нумерация атомов комплекса [$Cu_2L15.4Pirr$]- CH_3OH (12a). Основные длины связей (d, Å): Cu(1)-N(1) 1,9302(16); Cu(1)-O(1) 1,9425(14); Cu(1)-O(2) 1,9795(13); Cu(1)-N(3) 2,0096(16); Cu(1)-N(4) 2,3239(18); N(1)-C(7) 1,288(3); N(1)-N(2) 1,395(2); N(2)-C(8) 1,313(3); O(1)-C(1) 1,318(2); O(2)-C(8) 1,292(2); C(1)-C(2) 1,411(3).

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона (2N+O) и атомом азота прочно координированной молекулы пирролидина. Атом азота второй молекулы пирролидина занимает аксиальную позицию, при этом длина связи Cu(1)-N(4) (2,324 Å) заметно превышает длину связи Cu(1)-N(3) (2,010 Å), но меньше длины связи катиона меди с аксиальным атомом азота молекулы морфолина (2,550 Å) в комплексах данного типа.

Длины связей N(1)-C(7) (1,288 Å) и N(2)-C(8) (1,318 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот (1,277 – 1,280 Å). В то же время связь N(1)-N(2) (1,395 Å) заметно короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,451 Å), что типично для комплексов меди(II) с ацилгидразонами [20, 21] и свидетельствует о частичной делокализации двойных связей в пределах хелатофорной группировки с

образованием сопряженной π -системы. Плоскости хелатных циклов заметно отклоняются друг от друга, диэдральный угол между ними равен 8.1°. При этом пятичленный металлоцикл заметно перекручен, отклонения атомов O(2) и N(2) от плоскости C(8)N(1)Cu(1) достигают 0,136 и 0,085 Å соответственно. Бензольное кольцо альдегидного фрагмента лежит в плоскости шестичленного хелатного цикла, угол между их плоскостями составляет 2,2°. В то же время, угол между плоскостями пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца терефталевой кислоты достигает 10,8°, что свидетельствует о некомпланарности их расположения. Атом меди несколько приподнят над основанием тетрагональной пирамиды и отклоняется в сторону аксиального атома азота на 0,230 Å. Длины связей в пределах бензольных колец и координированных молекул пиридина имеют обычные значения [267].

В спектрах ЭПР растворов комплексов **19-21** и **23-25** в пирролидине и пиперидине, соответственно, при комнатной температуре слабо разрешается СТС из четырех линий за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди (I = 3/2). Повышение температуры до 353 К улучшает качество спектра и сверхтонкая структура проявляется более отчетливо (рисунок 4.7).



Рисунок 4.7 Спектры ЭПР комплекса **19** в пирролидине при разных температурах.

Величина g-фактора исследуемых комплексов варьирует в диапазоне 2,096 – 2,111, характерном для кислородно-азотного окружения меди(II) (таблица 4.1). Параметры ширины линий имеют обычное для соединений меди соотношение ($\alpha >> \beta > \gamma$), но заметно увеличены по сравнению с типичными для комплексов данного типа значениями [20, 21].

В спектре ЭПР комплекса 23 области сильного поля наблюдается сигнал органического радикала, неспаренный электрон которого делокализован между двумя неэквивалентными атомами азота (триплет триплетов: g = 2,008; $A_N = 17$ Гс, $A'_N = 5$ Гс). Сигналы устойчивых органических радикалов неоднократно наблюдали в спектрах ЭПР комплексов меди(II). Их появление обычно объясняют обратимым переносом заряда с лиганда на металл с частичным обратимым восстановлением катионов меди(II) до меди(I) [310].

СТС из четырех линий наблюдается также в спектре ЭПР раствора комплекса 22 в пирролидине и его смеси с ксилолом, однако полоса при 3200 Гс имеет аномально большую ширину, что, может быть обусловлено суперпозицией двух полос поглощения. Высокополевая компонента СТС дополнительно расщепляется на триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1 и расстоянием между компонентами 18 Гс, что вызвано дополнительным сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядерным спином одного атома азота, входящего в состав хелатного цикла (рисунок 4.8). Повышение температуры раствора до 353 К подавляет дополнительную сверхтонкую структуру (ДСТС) и приводит к расщеплению полос поглощения, расположенных в слабом поле на две компоненты разной интенсивности.

Таблица 4.1

Соеди-	Соеди- нение, <i>go</i> (T, K)	<i>а</i> _{Cu} ·10 ⁴ , см ⁻¹	Параметј	σ^*		
нение, (Т, К)			α	β	γ	(%)
19 (353)	2,107	59,9	56,3	16,7	7,3	4,8
20 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0	6,4
21 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0	6,4
22 (293)	2,144	64,7	47,9	16,6	11,4	9,2
23 (353)	2,102	64,0	60,1	21,8	7,3	3,8
24 (353)	2,101	77,9	61,7	31,7	9,7	3,4
25 (353)	2,103	60,6	63,4	24,9	10,5	4,0
26 (383)	2,135	43,6	21,0	3,3	-0,2**	7,2

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 19-26.

*Ошибка, характеризующая отклонение теоретического спектра от экспериментального. ** δ = 2,3.



Рисунок 4.8 Спектры ЭПР раствора комплекса **22** в пирролидине при разных температурах.

Ранее появление дополнительных полос наблюдалось в спектрах ЭПР растворов гидроксаматов меди(II) и трактовалось как проявление стереоизомерии (*цисmpaнc*), вызванной расположением неэквивалентных заместителей на периферии плоско-квадратного координационного полиэдра [311]. В исследуемом соединении, в принципе, возможно образование ротамеров за счет заторможенного вращения вокруг связи C(8)-C(9), однако большое расстояние между координационными полиэдрами делает маловероятным столь сильное влияние данного явления на спектры ЭПР. Более того, повышение температуры должно увеличивать частоту вращения и, в конечном итоге, привести к коалесценции сигналов. Второй причиной, обуславливающей сложный вид спектра ЭПР комплекса **22**, может быть реализация слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) с величиной $|-2J| \approx a_{Cu}$. В двух предельных случаях в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) наблюдаются либо четыре ($|-2J| >> a_{Cu}$), либо семь линий CTC ($|-2J| << a_{Cu}$). При $|-2J| \approx a_{Cu}$ спектр ЭПР имеет более сложный вид и требует специального моделирования [246].

В спектре ЭПР раствора соединения **26** в пиперидине при комнатной температуре наблюдается сигнал, который может быть интерпретирован как слабо разрешенная СТС из семи линий (g = 2,111; $a_{Cu} = 38,0\cdot10^{-4}$ см⁻¹). При разбавлении раствора ксилолом в спектре появляется интенсивный сигнал органического радикала, в котором неспаренный электрон взаимодействует с тремя неэквивалентными ядрами азота (триплет квинтетов, $A_N \approx 18$ Гс, $A_{N'} \approx 6$ Гс) (рисунок 4.9). Повышение температуры раствора до 353 К приводит к исчезновению сигнала органического радикала и увеличению разрешения СТС, в которой отчетливо проявляются семь линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **26** имеет вид, типичный для аксиальных систем, вытянутых вдоль главной оси. При этом в области параллельной ориентации наблюдается хорошо разрешенная СТС из семи линий с константой 90 Гс ($g_{\parallel} = 2,22; g_{\perp} = 2,05$) (рисунок 4.10). Аналогичные спектры ЭПР наблюдаются для замороженных растворов комплексов **19-22** в пирролидине ($g_{\perp} = 2,05; g_{\parallel} = 2,22; A_{\parallel} = 90$ Гс), однако СТС в параллельной ориентации выражена менее отчетливо. В спектрах ЭПР остальных комплексов наблюдается широкий изотропный сигнал без признаков сверхтонкой структуры, что может быть обусловлено малой способностью использованных растворителей к образованию анизотропных стекл при замораживании.



Рисунок 4.9 Спектры ЭПР раствора комплекса **26** в пиперидине при разных температурах.



Рисунок 4.10 Спектр ЭПР раствора комплекса 26 в пиперидине при 123 К.

Наблюдение СТС из семи линий в спектрах ЭПР замороженных растворов соединений **12-22** и **26** свидетельствует об образовании биядерных фрагментов, содержащих обменно-связанные катионы меди(II). Взаимодействия подобного типа изредка наблюдаются для моноядерных комплексов меди(II) в твердом состоянии или в замороженных растворах и реализуются по одному из двух механизмов: образование димерных фрагментов Cu₂O₂ с участием феноксильных атомов кислорода [270] или упаковка плоских координационных полиэдров в стопки за счет π/π -взаимодействия (стекинг) [271]. В обоих случаях переход комплексов в жидкую фазу сопровождается разрушением димеров.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что в замороженных растворах комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот в пирролидине или пиперидине возможно образование ассоциатов с близко расположенными катионами меди. Однако переход комплексов в жидкую фазу сопровождается разрушением ассоциатов и образованием мономерных биядерных комплексов. Для подавляющего большинства комплексов данного типа в спектрах ЭПР регистрируется СТС из четырех линий, свидетельствующая о независимом поведении парамагнитных центров. Однако в единичных случаях в спектрах ЭПР наблюдается СТС из семи линий [189, 190] за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Исследование моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами бензойной кислоты и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона свидетельствует о малой вероятности димеризации комплексов данного типа в жидкой фазе. В спектрах ЭПР их растворов в пиридине или пиперидине в интервале температур 293 – 383 К наблюдается изотропный сигнал из четырех линий СТС с g = 2,150 и константой 73 Гс. Поэтому наиболее вероятным каналом проведения обменных взаимодействий в растворах исследуемых биядерных комплексов является ароматический спейсер, связывающий координационные полиэдры двух катионов меди(II). Ярко выраженная зависимость характера поглощения в спектрах ЭПР от температуры (рисунок 4.9) позволяет предположить, что важную роль в реализации механизма слабых обменных взаимодействий могут играть динамические процессы в ароматическом спейсере или в координационных полиэдрах.

4.3 Биядерные координационные соединения меди(II) с ацилгидразонами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты [312]

Результаты проведенных ранее исследований показывают, что в отличие от спейсерированных димеров с алифатическим спейсером, в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ароматическим спейсером СТС из семи линий наблюдается довольно редко, на основании чего можно сделать предположение о малой эффективности ароматического спейсера, как проводника обменных взаимодействий между парамагнитными ионами, по крайней мере, в комплексах на основе ацилдигидразонов терефталевой кислоты. Представлялось интересным сопоставить свойства комплексов данного типа с их аналогами, в которых координационные полиэдры связаны не ароматическим, а циклоалкановым спейсером. С этой целью нами были синтезированы и изучены биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразоном 1,4-циклогександикарбоновой кислоты салицилового альдегида (H_4L17) или 2-И гидроксиацетофенона (H₄L18).

Исследование продуктов реакции ацилдигидразонов 1,4-циклогександикарбоновой кислоты с ацетатом меди(II) в пиридине свидетельствует о том, что взаимодействие приводит к биядерным комплексам 27 и 28, в которых координационные полиэдры соединены циклогексановым спейсером.



 $R = H (27), CH_3 (28)$

Состав комплексов установлен по данным элементного анализа, строение установлено по данным ИК-спектроскопии поглощения и рентгеноструктурного эксперимента.

Сu₂L17·2Py (27). Найдено, %: C 54,87; H 4,32; Cu 18,28. Для C₃₂H₃₀Cu₂N₆O₄ вычислено, %: C 55,73; H 4,38; Cu 18,43. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см⁻¹): v(C=N) 1620, v(N=C-O-) 1520. Сu₂L18·2Py (28). Найдено, %: C 56,85; H 5,30; Cu 18,29. Для C₃₄H₃₄Cu₂N₆O₄ вычислено, %: C 56,90; H 4,77; Cu 17,71. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см⁻¹): v(C=N) 1620, v(N=C-O-) 1520.

Анализ ИК-спектров синтезированных координационных соединений свидетельствует о переходе ацилдигидразонов в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах исчезает полоса "амид-I", наблюдающаяся для свободных лигандов в области 1650-1620 см⁻¹, и появляются две новые полосы с максимумами поглощения при 1620 см⁻¹ (валентные колебания группы атомов >C=N-N=C<) и 1520 см⁻¹ (валентные колебания фрагмента -N=C-O-).

По данным термогравиметрического анализа десольватация комплекса 27 начинается при температуре 180 °C и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 240 °C. В интервале 240–320 °C на кривой ТГ наблюдается характерная полочка, отвечающая области термической стабильности вещества. Дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительной деструкции ацилгидразона (узкий эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 330 °C) с последующим выгоранием органического остатка (широкий экзоэффект с максимумами на кривой ДТА при 380 и 450 °C). Заканчивается процесс термического разложения образца при 520–540 °C. Аналогичный характер носят процессы десольватации и разложения комплекса **28**.

Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений было проведено рентгеноструктурное исследование комплекса **27**. Общий вид молекулы [**Cu**₂**L17**·**2Py**], наиболее важные длины связей и валентные углы представлены на рисунок 4.11.

Комплекс имеет биядерное строение и содержит два структурно эквивалентные атомы меди, расположенные на расстоянии 10,722 Å друг от друга. Координационный полиэдр образован с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина (длина связи Cu(1)-N(3) составляет 2,000 Å). Длины связей C(8)-N(2) (1,313 Å) C(7)-N(1) (1.291 Å) несколько превышают стандартную длину двойной связи углерод-азот. В то же время связь N(1)-N(2) (1,396 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот. Угол между плоскостями Cu(1)O(1)C(1)C(6)C(7)N(1) и Cu(1)N(1)N(2)C(8)O(2) равен 5,7°.



Рисунок 4.11 Общий вид и нумерация атомов комплекса 27. Наиболее важные длины связей (Å) и валентные углы (град.): Cu(1)-O(1) 1,9043(18); Cu(1)-N(1) 1,915(2); Cu(1)-O(2) 1,9397(18); Cu(1)-N(3) 2,000(2); O(1)Cu(1)N(1) 93,10(9); O(1)Cu(1)O(2) 172,19(8); N(1)Cu(1)O(2) 80,98(8); O(1)Cu(1)N(3) 92,58(9); N(1)Cu(1)N(3) 170,34(9); O(2)Cu(1)N(3) 94,00(9).

Шестичленный металлоцикл заметно изогнут, при этом феноксильный атом кислорода выведен из плоскости Cu(1)N(1)N(2)C(8) на 0,153 Å. Циклогексановое кольцо имеет конформацию кресла с экваториально расположенными координационными полиэдрами. Плоскость C(11)C(11')C(10')C(10) практически перпендикулярна плос-

кости пятичленного хелатного цикла, угол между ними составляет 85,7°. Длины связей и валентные углы в пределах циклогексанового кольца и молекул пиридина близки к обычным значениям [267].

Интересной особенностью кристаллической структуры соединения **27** является упаковка комплексов в полимерные цепи за счет сил гидрофобного невалентного π/πвзаимодействия между координационными полиэдрами (рисунок 4.12).



Рисунок 4.12 Фрагмент кристаллической структуры комплекса 27.

Расстояние между плоскостями Cu(1)O(1)C(1)C(6)C(7)N(1)N(2)C(8)O(2) составляет 3,578 Å, а атомы меди участвуют в слабом дополнительном взаимодействии с феноксидным атомом кислорода (расстояние Cu(1)...O(2') равно 2,903 Å). В центросимметричном димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3,664 Å, которое сильно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в димерах данного типа (\approx 3,0 Å) [268]. Величины валентных углов CuOCu и OCuO равны 97,13 и 82,87° соответственно. Атом меди выведен из плоскости основания пирамиды в сторону феноксидного атома кислорода на 0,029 Å, что нехарактерно для координации меди(II) по типу [4+1]. Обычно отклонения центрального атома от плоскости основания пирамиды для комплексов данного типа лежат в пределах 0,11– 0,21 Å [20, 21].

В спектрах ЭПР поликристаллических образцов комплексов **27** и **28** при комнатной температуре наблюдается обменно-суженный сигнал с аксиально симметричным g-фактором ($g_{\parallel} = 2,02$; $g_{\perp} = 2,22$). Понижение температуры до 77 К практические не изменяет интенсивности поглощения и СТС от ядер меди не разрешается, а сигналы запрещенных переходов ($\Delta m_s = \pm 2$), характерных для димерных комплексов ме-

ди(II), не регистрируются (рисунок 4.13а). В спектрах ЭПР исследуемых соединений, допированных в диамагнитную матрицу их никелевых аналогов, в области параллельной ориентации наблюдаются четыре линии СТС от одного ядра меди с константой порядка 210 Гс ($g_{\parallel} = 2,31; g_{\perp} = 2,00$) (рисунок 4.13б).



2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400 3600 3800 H, Fc

Рисунок 4.13 Спектр ЭПР поликристаллического комплекса 27 при 77 К: а – магнитно неразбавленный образец, б - образец, допированный в диамагнитную матрицу). В спектре ЭПР раствора комплекса 27 в пиридине или его смеси с толуолом при температуре 293 К наблюдается слабо разрешенная СТС из семи линий. Увеличение температуры до 320 – 380 К приводит к увеличению разрешения сигнала и СТС из семи линий константой порядка 40 Гс проявляется более отчетливо (рисунок 4.14). Аналогичные изменения наблюдаются в спектре ЭПР комплекса 28 при температурах 300-380 K.



Рисунок 4.14 Спектр ЭПР раствора комплекса 27 в пиридине при разных температурах.

Наличие семи линий в спектрах ЭПР растворов комплексов **27** и **28** может быть объяснено взаимодействием неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Для подтверждения данного предположения было выполнено теоретическое моделирование спектров ЭПР в рамках димерной модели. Параметры наилучшего приближения представлены в таблице 4.2. Рассчитанные значения *g*-фактора характерны для кислородно-азотного окружения центрального атома и варьируют в узком диапазоне 2,113–2,118. Константа сверхтонкого взаимодействия имеет значение ~ $40 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, что составляет примерно половину величины, характерной для моноядерных комплексов данного типа [180].

Параметры ширины линий имеют обычное для соединений меди соотношение (α > β >> γ). Повышение температуры заметно снижает их величину за счет увеличения частоты вращения парамагнитной частицы в жидкой фазе.

Спектры ЭПР замороженных растворов исследуемых соединений имеют вид, типичный для аксиально-симметричных комплексов меди(II) с основным состоянием d_{x2-y2} ($g_{\parallel} = 2,23$; $g_{\perp} = 2,00$). При этом в области параллельной ориентации видна слабо разрешенная сверхтонкая структура от двух эквивалентных ядер меди. Две компоненты в сильном поле маскируются интенсивной полосой перпендикулярной ориентации (рисунок 4.15), тем не менее, положение наблюдаемых пяти компонент позволяет оценить величину константы СТС как 115 Гс.

Таблица 4.2

Соеди- нение Т, К	σ.	<i>а</i> _{Cu} ·10 ⁴ , см ⁻¹	Параметры ширины линий, Гс				σ* (%)	
	80		α	β	γ	δ		
27	300	2,118	37,9	33,2	20,4	5,8	7,9	4,4
27	330	2,117	37,9	31,6	17,8	4,4	4,5	4,7
27	350	2,115	37,4	26,1	12,5	3,0	5,3	4,4
28	300	2,118	39,1	35,0	20,4	5,6	6,3	4,5
28	330	2,116	39,3	32,8	19,3	5,1	5,0	5,0
28	350	2,113	38,5	26,2	9,8	2,0	5,7	4,4

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 18 и 19.

*Ошибка, характеризующая отклонение теоретического спектра от экспериментального.

Таким образом, несмотря на значительное разделение катионов меди(II), в исследуемых биядерных комплексах **27** и **28** реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами как в жидких, так и в замороженных растворах. Ранее было показано, что в аналогичных комплексах ацилдигидразонов 1,4бензолдикарбоновой кислоты обменные взаимодействия между катионами меди очень слабы, и в спектре ЭПР наблюдается сигнал из четырех линий СТС с g = 2,116 и $a_{Cu} = 65,5 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ (см. раздел 4.2).

Результаты проведенного исследования указывают на то, что 1,4-замещенный циклоалкановый спейсер является более эффективным проводником слабых обменных взаимодействий с участием катионов меди по сравнению с 1,4-замещенным бензольным кольцом в производных терефталевой кислоты.



Рисунок 4.15 Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса 27 в пиридине при 77 К.

4.4 Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилацетона [313, 314]

Как уже отмечалось, спейсерированные димеры меди(II) с ароматическим спейсером относительно мало изучены и СТС из семи линий в спектрах ЭПР для них наблюдается в единичных случаях. С целью расширения круга биядерных комплек-

сов, для которых можно было ожидать реализацию слабых обменных взаимодействий между катионами меди через ароматический спейсер нами были синтезированы и изучены комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилацетона.

Проведенные ранее исследования свидетельствуют о том, что реакция гидразидов карбоновых кислот с ацетилацетоном идет с образованием 3,5-диметилпиразолов [315]. Добавление к раствору солей меди(II) приводит к раскрытию гетероциклов и образованию внутрикомплексных соединений с дважды депротонированной открытоцепной формой гидразона [316].



По аналогичной схеме протекает реакция солей меди с ацилгидразонами ароматических дикарбоновых кислот и трифторацетилацетона, конечным продуктом которой являются спейсерированные биядерные комплексы **29** и **30**. Состав комплексов подтвержден данными элементного и термогравиметрического анализа, строение установлено по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

[**Cu**₂**L19·2Py**]•**Py** (**29**). Найдено, %: С 45,10, Н 3,00, Си 17,06. Для C₂₈H₂₂Cu₂F₆N₆O₄ вычислено, %: С 44,99, Н 2,97, Си 17,00. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см⁻¹): ν(C=N) 1610, ν(N=C-O-) 1515. [**Cu**₂**L20·4Ру**] (**30**). Найдено, %: С 49,57, Н 3,30, Си 14,85. Для С₃₈Н₃₂Сu₂F₆N₈O₄ вычислено, %: С 50,39, Н 3,56, Си 14,03. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см⁻¹): ν(С=N) 1595, ν(N=C-O-) 1515.

Следует отметить, что исследование реакции гидразидов карбоновых кислот с асимметричными β-дикетонами несколько усложняется возможностью образования продуктов конденсации по двум неэквивалентным карбонильным группам. Однако, поскольку ТФА находится преимущественно в енольной форме, исследуемым комплексам **29** и **30** можно приписать следующее строение:



Анализ ИК-спектров координационных соединений **21** и **22** подтверждает предположение о переходе ацилдигидразонов в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах исчезает полоса "амид-I", наблюдающаяся для свободных ацилгидразонов в области 1650-1620 см⁻¹, и появляются две новые полосы с максимумами поглощения при 1620-1595 см⁻¹ (валентные колебания группы атомов >C=N-N=C<) и 1515 см⁻¹ (валентные колебания фрагмента -N=C-O-).

По данным термогравиметрического анализа при нагревании комплекса **29** до 60 °C начинается процесс удаления внешнесферной молекулы пиридина, который сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 140 °C. В интервале 100–250 °C на кривой ТГ наблюдается характерная полочка, отвечающая области термической стабильности вещества. Дальнейшее повышение температуры приводит к удалению координированных молекул пиридина с одновременной термоокислительной деструкцией ацилгидразона (узкие экзоэффекты с максимумами на кривой ДТА при 260 и 340 °C) и последующим выгоранием органического остатка (широкий экзоэффект с максимумами на кривой ДТА при 470 °C). Заканчивается процесс термического разложения образца при 600 °С. Аналогичный характер носят процессы десольватации и разложения соединения **30** с тем отличием, что область термической устойчивости десольватированного комплекса отсутствует.

Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов, полученных перекристаллизацией соединений 29 и 30. В результате установлено, что комплекс 29а имеет биядерное строение и состоит из дискретных молекул. Общий вид комплекса, также наиболее важные длины связей и валентные углы представлены на рисунке 4.16. Атомы меди расположены на расстоянии 9,56 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка. Координационные полиэдры имеют квадратную геометрию и образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина. Длины связей C(6)-N(2) (1,308 Å) и C(13)-N(3) (1,303 Å), а также связей C(3)-N(1) (1,301 Å) и C(14)-N(4) (1,299 Å) несколько превышают стандартные значения длины двойной связи углерод-азот (1,28-1,29 Å). Связи N(1)-N(2) и N(3)-N(4) (1,403 и 1,393 Å) короче стандартной одинарной связи азот-азот (1,45 Å). Это указывает на частичную делокализацию двойных связей в хелатных циклах координационных полиэдров. Длины связей и валентные углы в пределах бинуклеирующего лиганда и молекул пиридина близки к обычным значениям [267]. Пятичленные и шестичленные хелатные циклы практически плоские и компланарны, углы между ними составляют 2,3 и 2,7° для координационных полиэдров атомов Cu(1) и Cu(2) соответственно. Плоскости пятичленных хелатных циклов и плоскость бензольного кольца ориентированы под углом 3,2 и 2,1°. Делокализация двойных связей и плоское строение комплексных молекул способствует их упаковке в стопки (стекинг). При этом плоскости бензольных колец расположены параллельно на расстоянии 3,44 Å, а атомы Cu(1) and Cu(2) соседних молекул сближены на расстояние 3,93 Å.



Рисунок 4.16 Молекулярное строение комплекса **29**. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O1 1,8971(15), Cu(1)-O(2) 1,9151(15), Cu(1)-N(1) 1,9188(19), Cu(1)-N(5) 2,005(2), Cu(2)-O(4) 1,8910(16), Cu(2)-O(3) 1,9015(15), Cu(2)-N(4) 1,932(2), Cu(2)-N(6) 2,0063(19).

Общий вид молекулы комплекса **30** и длины наиболее важных связей представлены на рисунке 4.17. Атомы меди расположены на расстоянии 10,94 Å друг от друга. Координационные полиэдры имеют геометрию тетрагональной пирамиды, образованной двумя атомами кислорода и атомом азота хелатофорной группировки ацилгидразона. Четвертое и пятое место в координационной сфере заняты атомами азота координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется на 0,174 Å от основания пирамиды в сторону ее вершины.

Шести- и пятичленные хелатные циклы плоские и практически компланарны; двухгранный угол между ними составляет всего 2,8°. Плоскость пятичленного хелатного цикла и бензольного кольца ориентированы под углом 14,0°. Длины связей С(5)-N(2) (1,316 Å), C(3)-N(1) (1,301 Å) и N(1)-N(2) 1,392 Å) свидетельствуют о значительной делокализации двойных связей в хелатных циклах. Длины связей и валентные углы в пределах спейсерированного лиганда и молекул пиридина близки к обычным значениям [267].



Рисунок 4.17 Молекулярная структура комплекса **30**. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O1 1,9189(18), Cu(1)-O(2) 1,9378(18), Cu(1)-N(1) 1,950(2), Cu(1)-N(3) 2,025(2), Cu(1)-N(4) 2,341(2).

Спектры ЭПР жидких растворов исследуемых комплексов проявляют четко выраженную зависимость от температуры. Так, в спектре ЭПР соединения **29** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (рисунок 4.18). Величина **g**-фактора (≈ 2.10) имеет значение, обычное для комплексов меди(II) в окружении [2N+2O] [122]. Повышение температуры до 323 К приводит к изменению общего вида спектра, в котором появляются дополнительные линии. При 353 К в спектре ЭПР комплекса **29** проявляется СТС из семи линий, вызванная взаимодействием неспаренных электронов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди. Повышение температуры до 383 К приводит к увеличению разрешения, а СТС из семи линий проявляется более отчетливо.


Рисунок 4.18 Температурные вариации спектра ЭПР комплекса 29.

Теоретическое моделирование, результаты которого сведены в таблицу 4.3, показывает, что увеличение температуры от 353 до 383 К не сопровождается изменением величины *g*-фактора (g = 2,113) и константы сверхтонкого взаимодействия. При этом величина a_{Cu} (37,0·10⁻⁴ см⁻¹) составляет примерно половину величины константы СТС, характерной для моноядерных комплексов меди(II) данного типа ($\approx 80\cdot10^{-4}$ см⁻¹).

Спектр ЭПР комплекса **30** при комнатной температуре имеет более сложный вид за счет появления дополнительных линий и ДСТС от одного ядра азота (рисунок 4.19). Увеличение температуры до 353 К приводит к исчезновению дополнительной сверхтонкой структуры и появлению сигнала из семи линий СТС от двух ядер меди. Дальнейшее повышение температуры практически не влияет на вид спектра и параметры спинового гамильтониана (g = 2,116, $a_{Cu} = 37,2 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹). При этом параметры ширины линий заметно уменьшаются, а параметр б увеличивается от 1,6 до 4,3, что свидетельствует об увеличении интенсивности внутримолекулярного движения координационных полиэдров друг относительно друга.

Габлица	4.3
---------	-----

Соеди-	Т, К	g.	$a_{\rm Cu} \cdot 10^4,$ cm ⁻¹	и _{Сu} ·10 ⁴ , см ⁻¹ Параметры ширины линий, Гс				σ * (%)
				α	β	γ	δ	
29	353	2,116	36,3	31,3	11,2	0,6	9,3	1,80
29	383	2,113	37,0	30,3	8,3	0,8	7,9	2,02
29	411	2,114	37,8	27,8	7,7	-0,1	7,7	4,3
30	353	2,118	37,1	36,4	12,6	-1,2	1,3	3,4
30	383	2,116	37,2	30,1	9,26	-0,4	2,7	4,0
30	411	2,114	37,6	23,9	4,52	-0,3	3,8	6,4

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 29 и 30.

*Ошибка, характеризующая отклонение теоретического спектра от экспериментального.



Рисунок 4.19 Температурные вариации спектра ЭПР комплекса 30.

Интерпретацию наблюдаемых температурных вариаций спектров ЭПР координационных соединений можно выполнить, используя эффективный спиновой гамильтониан триплетного состояния биядерного комплекса меди(II).

$$H = g\beta H(S_{1z} + S_{2z}) + A(S_{1z}I_{1z} + S_{2z}I_{2z}) - 2JS_1 \cdot S_2$$
(4.1)

Первый член данного выражения отвечает за зеемановское взаимодействие электронных спинов с внешним магнитным полем, второй - за сверхтонкое взаимодействие спинов электронов со спинами ядер, третий - за внутримолекулярное обменное взаимодействие между электронными спинами. Поскольку в исследуемых комплексах расстояние между катионами меди приближается к 10 Å, дипольдипольным взаимодействием в данном случае можно пренебречь. Поэтому общий вид спектра ЭПР будет определяться соотношением двух величин: a_{Cu} и -2J. Теоретически возможны три случая (рисунок 4.20):

1) $a_{Cu} >> |-2J|$. В этом случае каждый неспаренный электрон локализован у своего ядра, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди(II) сигнал из четырех линий СТС.

2) $a_{Cu} \approx |-2J|$. В данном случае спектр будет иметь сложный вид из-за примешивания к основным сигналам сигналов запрещенных переходов, и его интерпретация требует специального моделирования.

3) *a*_{*Cu} << |-2<i>J*|. В этом случае каждый неспаренный электрон взаимодействует с двумя ядерными спинами, и в спектре ЭПР проявляется СТС от двух ядер меди в виде семи линий.</sub>

Решение эффективного спинового гамильтониана триплетного состояния димерного комплекса меди(II) показывает, что константа СТС в этом случае должна равняться половине величины константы СТС для моноядерного комплекса [27].

Очевидно, что высокотемпературные спектры ЭПР исследуемых комплексов отвечают случаю $a_{Cu} \ll |-2J|$. В то время как спектры, наблюдаемые для растворов комплекса **30** при температуре близкой к комнатной, отвечают промежуточному состоянию.



Рисунок 4.20 Зависимость переходов между энергетическими уровнями биядерного комплекса меди(II) от соотношения **a**_{Cu} и -2J. Запрещенные переходы показаны пунктирными линиями.

Исходя из общих соображений, при реализации спин-поляризационного механизма комплексы **29** и **30** должны кардинально отличаться типом магнитного поведения [26]. Спейсерированный комплекс с 1,3-замещенным фениленовым спейсером должен быть ферромагнетиком, в то время как для комплекса с 1,4-фениленовым спейсером следовало ожидать антиферромагнитного связывания:



29



Однако результаты магнетохимического эксперимента показывают, что для обоих комплексов реализуется слабое ферромагнитное взаимодействие. Данные магнетохимического эксперимента для соединений 29 и 30 представлены на рисунках 4.21 и 4.22 в виде кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента и анализировались в модели изотропного обмена ($H = -2JS_1xS_2$).

Магнитная восприимчивость комплекса 29 следует модифицированному уравнению Блини-Бауэрса, с ожидаемым максимумом при температуре, определяемой из соотношения $J/kT_{max} = 1,599$. Отсутствие такого максимума на кривой магнитной восприимчивости указывает на очень малое значение обменного параметра -2*J*. Рассчитанные параметры составляют: -2J = -0,38 см⁻¹, g = 2,20, zj = -0,018 см⁻¹ и $\chi_{TIM} =$ $-7,2\cdot10^{-9}$ м³ моль⁻¹ ($R(\chi) = 0,020$ и R(M) = 0,050).



Рисунок 4.21 Эффективный магнитный момент (слева) и намагниченность на формульную единицу (справа), для комплекса **29** внутри – молярная магнитная восприимчивость (единицы СИ). Сплошной линией проведена расчетная кривая.

Данные магетохимического эксперимента для комплекса **30** очень похожи (рисунок 4.22) и их моделирование приводит к близким значениям магнитных параметров: $-2J = -0.37 \text{ см}^{-1}$, g = 2,16, $zj = -0,024 \text{ см}^{-1}$ и $\chi_{\text{TIM}} = -7,0\cdot10^{-9} \text{ м}^3$ моль⁻¹ ($R(\chi) = 0,042$ и R(M) = 0,035). В связи с низким значением |-2J| ожидаемый максимум на кривой магнитной восприимчивости должен находиться ниже экспериментального предела температуры (1,9 K). Ожидаемое значение насыщения намагниченности $M_1 = gS_{\text{max}} = g$ (2·1/2). Экспериментальное значение $M_1 = 2,24$ (T = 2 K, B = 7 T) дает g = 2,24. Как и следовало ожидать, величина χ_{TIM} совпадает с таковой для комплекса **29**.



Рисунок 4.22 Эффективный магнитный момент (слева) и намагниченность на формульную единицу (справа) для комплекса **30**, внутри – молярная магнитная восприимчивость (единицы СИ). Сплошной линией проведена расчетная кривая.

Таким образом, результаты магнетохимического эксперимента показывают, что механизм спиновой поляризации атомов мостиковой группы, который эффективно объясняет магнитные свойства органических бирадикалов, для координационных соединений, по-видимому, не применим.

4.5 Спейсерированные трехъядерные координационные соединения меди(II) на основе ацилгидразонов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [317-321]

В отличие от биядерных спейсерированных комплексов, трехъядерные спейсерированные координационные соединения изучены в значительно меньшей степени [322]. Неожиданность результатов магнетохимического исследования комплексов 29 и 30 побудила нас синтезировать и исследовать аналогичный комплекс на основе ацилгидразона 1,3,5-бензолтрикарбоновой (тримезиновой) кислоты. Установлено, что взаимодействие пролиганда H₆L21 с ацетатом меди идет по пути, отраженному в схеме взаимодействия с участием ацилгидразонов дикарбоновых кислот и приводит к образованию трехъядерного комплекса, с аналогичным строением моноядерных субъединиц.



[**Cu**₃**L21·6Py**] (**31**). Найдено, %: С 46,78, Н 3,54, Сu 14,38. Для С₅₁Н₄₅Сu₃F₉N₁₅O₆ вычислено, %: С 46,21, Н 3,42, Сu 14,06. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, см⁻¹): ν(С=N) 1622, ν(N=C-O-) 1526.

Поскольку установить строение комплекса **31** с помощью косвенных методов практически невозможно, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла состава [**Cu**₃**L**2**1**·**6Py**]·**2Py** (**31a**), выращенного из смеси пиридин – метанол. Общий вид молекулы комплекса **31a** и длины наиболее важных связей показаны на рисунке 4.23. Комплекс имеет трехъядерное строение и содержит три координационных полиэдра, связанные ароматическим спейсером. Две молекулы пиридина расположены во внешней сфере и занимают полости кристаллической решетки.

Катионы меди кристаллографически независимы и разделены расстояниями 9,46 Å (Cu1...Cu2), 9,60 Å (Cu1...Cu3) и 9,35 Å (Cu2...Cu3) соответственно. Координационные полиэдры имеют геометрию тетрагональной пирамиды и образованы двумя атомами кислорода и атомом азота ацилгидразона. Два положения в координационной сфере заняты атомами азота координированных молекул пиридина. Длины связей, образованных катионом меди с атомами азота, расположенными в вершинах пирамиды (2,300 – 2,353 Å), заметно превышает длины связи с атомами молекул пиридина, расположенными в основании пирамиды (2,020 – 2,028 Å). Атомы меди отклоняются от базальной плоскости в сторону апикального атома азота на 0,17 – 0,22 Å, что часто наблюдается при координации по типу [4+1].



Рисунок 4.23 Молекулярное строение комплекса **31а**. Наиболее важные длины связей (Å): Cu1-O1 1,934(3), Cu1-O2 1,921(4), Cu1-N2 1,950(4), Cu1-N3 2,028(4), Cu1-N10 2,353(3), Cu2-O3 1,929(3), Cu2-O4 1,916(3), Cu2-N5 1,946(4), Cu2-N6 2,035(4), Cu2-N11 2,300(4), Cu3-O5 1,949(3), Cu3-O6 1,927(3), Cu3-N8 1,934(4), Cu3-N9 2,020(4), Cu3-N12 2,334(6).

Комплекс характеризуется заметной делокализацией двойных связей в хелатных циклах. Так, длины связей N-N (1,396–1,404 Å) и C=N_{амид.} (1,300–1,315 Å) заметно короче стандартных одинарных связей азот–азот и азот–углерод (1,451 и 1,426 Å соответственно). В то же время связи C=N_{гидр.} (1,297–1,304 Å) несколько короче связей азот – углерод в молекуле пиридина. Это свидетельствует о высокой степени делокализации связей в пятичленном хелатном цикле и образовании сопряженной системы. Хелатные циклы плоские и почти компланарны, угол между ними составляет 3,8–6,0°. Плоскости пятичленного хелатного цикла и центрального бензольного кольца ориентированы под углом 4,1–8,9°. Межмолекулярные контакты с участием атомов меди в кристаллической структуре отсутствуют.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента, а также полевая зависимость намагниченности для комплекса **31** представлены на рисунке 4.24.



Рисунок 4.24. Эффективный магнитный момент (слева) и намагниченность на формульную единицу для комплекса **31** (справа), внутри – молярная магнитная восприимчивость (единицы СИ). Сплошной линией проведена расчетная кривая.

Экспериментальные данные были моделированы с использованием функционала ошибок, равномерно учитывающего значения магнитной восприимчивости и намагниченности.

$$F = \left[(1/N) \sum_{i}^{N} \left| \frac{\chi_{i}^{c} - \chi_{i}^{o}}{\chi_{i}^{o}} \right| \right] \times \left[(1/K) \sum_{j}^{K} \left| \frac{M_{i}^{c} - M_{i}^{o}}{M_{i}^{o}} \right| \right]$$
(4.2)

Моделирование проведено с использованием изотропного спинового гамильтониана (4.3).

$$\hat{H} = -J\hbar^{-2}(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) + \mu_{\rm B}Bg\hbar^{-1}(\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{3z})$$
(4.3)

Вводились поправки на эффекты молекулярного поля (*zj*) и температурно независимый парамагнетизм (*χ*_{ТІМ}).

$$\chi_{\rm corr} = \frac{\chi_{\rm mol}}{1 - (zj)\chi_{\rm mol}} + \chi_{\rm TIM}$$
(4.4)

0,014 и R(M) = 0,0081). Оба набора параметров свидетельствуют о низком значении параметра изотропного обмена. Довольно высокое значение χ_{TIM} указывает на примешивание к основному состоянию орбитального вклада от возбужденных состояний. Треугольные [Cu₃]-системы являются кандидатами на проявление антисимметричного обмена [323], который приводит к расщеплению дважды вырожденного состояния ²Е. Однако следует ожидать, что ввиду низкого значения обменного параметра -*J* параметр антисимметричного обмена будет иметь значение ниже порога обнаружения методами магнетохимии.

В спектре ЭПР разбавленного раствора комплекса **31** наблюдается интенсивный изотропный сигнал со следами слабо выраженной СТС (рисунок 4.25). Повышение температуры незначительно увеличивает разрешение, но качество спектра остается недостаточным для теоретического моделирования и вынесения каких-либо суждений о характере взаимодействия между катионами меди.



Рисунок 4.25 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 31.

Следует отметить, что антиферромагнетизм комплекса **31** является несколько неожиданным, поскольку для систем, содержащих ионы со спином S = 1/2, связанные 1,3,5-замещенным ароматическим спейсером, следовало ожидать ферромагнитного обменного взаимодействия. Ранее, на примере нитронилнитроксильных радикалов, связанных ароматическим спейсером, было показано, что в бирадикалах парамагнитные центры связаны антиферромагнитным взаимодействием [243], в то время как трирадикалы ведут себя как молекулярные ферромагнетики [324].

Для более подробного изучения магнитного поведения и спектров трехъядерных координационных соединений меди с ароматическим спейсером нами был синтезирован и изучен комплекс на основе ацилгидразона 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и салицилового альдегида (**H**₆**L22**).

Данные элементного и термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что реакция ацетата меди(II) с салицилиденгидразоном 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты приводит к трехъядерному спейсерированному комплексу.

Cu₃L22·4Py·CH₃OH (32). Найдено, %: С 56,36; Н 3,87.

Для C₅₁H₄₂Cu₃N₁₀O₇ вычислено, %: C 55,81; H 3,86.



Процесс координации сопровождается исчезновением в ИК-спектрах полосы "амид-I" и появлением двух новых полос с максимумами поглощения при 1615 см⁻¹ (валентные колебания группы атомов >C=N-N=C<) и 1510 см⁻¹ (валентные колебания фрагмента -N=C-O-). На термогравиграмме соединения **32** четко разделяется процесс удаления слабосвязанных молекул метанола и пиридина (100 – 180 °C, эндоэффект с минимумом на кривой ДТА при 150 °C) и процесс удаления трех прочно связанных молекул пиридина (200 – 310 °C, эндоэффект на кривой ДТА с минимумом при 275 °C). Процесс разложения комплекса происходит в интервале температур 320 – 630 °C и сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 500 °C и плечом при 360 °C.

По данным рентгеноструктурного анализа исследуемый комплекс имеет молекулярное строение и содержит моноядерные фрагменты, связанные ароматическим спейсером в триядерный комплекс. Общий вид комплекса и наиболее важные длины связей представлены на рисунок 4.26. Молекула метанола не координирована и связана водородной связью с атомом азота одного из хелатных циклов (расстояние О...N 2,89 Å). Атомы меди структурно неэквивалентны. Расстояния между ними составляют 9,667 Å для Cu(1)... Cu(2), 9,371 Å для Cu(1)...Cu(3) и 9,414 Å для Cu(2)...Cu(3) соответственно.

Геометрия координационного полиэдра атома Cu(1) в первом приближении может быть описана как тетрагональная. Катион меди связан с двумя атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота прочно координированной молекулы пиридина, длина связи Cu(1)-N(7) равна 2,010 Å.



Рисунок 4.26 Общий вид комплекса [$Cu_3L22.4Py$]· CH_3OH . Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1,909(2); Cu(1)-O(2) 1,934(2); Cu(1)-N(1) 1,935(2); Cu(1)-N(7) 2,010(2); Cu(2)-O(3) 1,916(2); Cu(2)-N(3) 1,918(2); Cu(2)-O(4) 1,977(2); Cu(2)-N(9) 2,014(2); Cu(2)-N(10) 2,446(3); Cu(3)-O(5) 1,895(2); Cu(3)-N(5) 1,924(2); Cu(3)-O(6) 1,936(2); Cu(3)-N(8) 2,008(3).

Кроме этого атом Cu(1) дополнительно координирует фенольный атом кислорода соседнего комплекса (длина связи Cu(1)-O(1a) составляет 2,555 Å). Это взаимодействие приводит к объединению мономерных триядерных комплексов в "димер тримеров" (рисунок 4.27). В центросиметричном димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3,348 Å, углы CuOCu и OCuO равны 96,09 и 83,91° соответственно. Дополнительная аксиальная координация приводит к более сильному искажению плоскостей хелатных циклов атома меди Cu(1). Угол между пяти- и шестичленным хелатным циклами составляет 11,18°. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца равен 5,50°. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 12,32°.



Рисунок 4.27 Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса [Cu₃L22 ·4Py]·CH₃OH (атомы водорода и молекулы метанола опущены для облегчения восприятия рисунка).

Геометрия координационного полиэдра атома Cu(2) соответствует тетрагональной пирамиде, основание которой образовано донорными атомами ацилгидразона и атомом азота прочно координированной молекулы пиридина (длина связи Cu(2)-N(9) равна 2,014 Å). Вторая молекула пиридина слабо координирована и ее атом азота образует вершину тетрагональной пирамиды (длина связи Cu(2)-N(10) равна 2,446 Å). Атом меди отклоняется от базальной плоскости в сторону апикального атома азота на 0,127 Å, что типично для комплексов ацилгидразонов [20, 21]. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в практически параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 5,81°. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и бензольного кольца салицилиденового фрагмента равен 3,44°. В то же время пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 10,02°.

Атом меди Cu(3) имеет плоское квадратное окружение и координирует донорные атомы ацилгидразона и атом азота молекулы пиридина (длина связи Cu(3)-N(8) равна 2,008 Å). Атом меди лежит в плоскости координационного полиэдра, отклонение от среднеквадратичной плоскости O(5)N(5)O(6)N(8) составляет всего 0,006 Å. Пяти- и шестичленные хелатные циклы лежат в параллельных плоскостях, диэдральный угол между ними составляет 4,64°. Угол между плоскостью шестичленного металлоцикла и плоскостью бензольного кольца салицилиденгидразона равен 4,31°. Пятичленный хелатный цикл повернут относительно плоскости центрального бензольного кольца на 6,68°.

Длины связей и валентные углы в пределах органических радикалов триацилгидразона и молекул пиридина близки к стандартным [267]. В то же время комплекс характеризуется заметной делокализацией двойных связей в хелатных циклах. Так, длины связей N-N (1,394–1,407 Å) и C=N_{амид.} (1,289–1,300 Å) заметно короче стандартных одинарных связей азот–азот и азот–углерод (1,451 и 1,426 Å соответственно). В то же время связи C=N_{гидр.} (1,305–1,325 Å) несколько короче связей азот– углерод в молекуле пиридина. Это свидетельствует о высокой степени делокализации связей в пятичленном хелатном цикле и образовании псевдоароматической системы. В комплексах ацилдигидразонов это часто приводит к упаковке хелатных узлов в стопки за счет сил невалентного π/π -взаимодействия (стекинг). В исследуемой структуре молекулы упакованы таким образом, что плоскости хелатных узлов атомов Cu(3) двух соседних комплексных молекул, связанных центром симметрии, сближены на 3,29 Å с небольшим смещением друг относительно таким образом, что стэкингвзаимодействие между ними становится возможным. При этом расстояние между атомами меди сокращается до 6,244 Å (рисунок 4.26).

Величина статической магнитной восприимчивости комплекса **23** не зависит от напряженности магнитного поля и следует закону Кюри-Вейса [18] с величинами эмпирических параметров C = 1,31 и θ = -1,28 К. Эффективный магнитный момент ($\mu_{s\phi\phi}$.) при 300 К составляет 3,38 μ_B , что незначительно выше величины, ожидаемой для трех несвязанных катионов меди(II) (3,23 μ_B при характерной для комплексов данного типа величине g = 2,15). Понижение температуры до 2 К приводит к снижению величины $\mu_{s\phi\phi}$. до 2,85 μ_B , что свидетельствует о реализации слабых антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами. Гамильтониан, описывающий магнитные взаимодействия между тремя катионами меди(II) в треугольном кластере имеет следующий вид:

$$\mathbf{H} = -J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - J_{13}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - J_{23}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3).$$
(4.5)

Поскольку задача нахождения собственных значений гамильтониана данного вида не имеет строго аналитического решения, для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента (рисунок 4.28) была использована упрощенная модель взаимодействия, приводящая к гамильтониану следующего вида:

$$\mathbf{H} = -J \cdot (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \tag{4.6}$$

Межмолекулярное взаимодействия между трехядерными комплексами учитывалось как возмущение. Формулы для расчета значений молярной магнитной восприимчивости в рамках данной модели имеют следующий вид [325]:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 F(J,T)}{4k(T-\theta)},$$

rge $\theta = \frac{zJ'F(J,T)}{k}$ w $F(J,T) = \left[\frac{1+5\exp\left(\frac{3(-J)}{2kT}\right)}{1+\exp\left(\frac{3(-J)}{2kT}\right)}\right]$ (4.7)

Параметры N_A , g, μ_B , k и T имеют обычный смысл, θ представляет собой эмпирический параметр, учитывающий взаимодействие между кластерами, и включающий обменный интеграл взаимодействия с z ближайшими соседями (zJ). Температурнонезависимый парамагнетизм учитывался как фиксированный параметр с величиной 60.10^{-6} на один катион меди.

Минимизация функции $R = \Sigma (\chi_{haбл} - \chi_{pacu})^2 / \Sigma (\chi_{haбл})^2$ приводит к следующим значениям варьируемых параметров: -J = 2,2 см⁻¹, g = 2,164 и zJ' = 0,45 см⁻¹ при R =5,8·10⁻⁵. Полученное значение обменного параметра согласуется с антиферромагнитным характером обменного взаимодействия внутри спейсерированного комплекса меди и указывает на слабое ферромагнитное взаимодействие между спейсерированными тримерами. Данный результат может показаться несколько неожиданным, поскольку можно было ожидать, что обменное взаимодействие во фрагменте Cu₂O₂ будет более интенсивным по сравнению с взаимодействием в спейсерированном трехядерном комплексе. Однако следует отметить, что аналогичная ситуация уже наблюдалась для спейсерированного димера с диметиленовым спейсером, в котором мономерные субъединицы связаны в димер за счет образования оксомостиков между катионами меди(II) [262].



Рисунок 4.28 Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента комплекса **32** (сплошная линия – рассчитанные значения).

В спектре ЭПР комплекса **32** при температуре, близкой к комнатной наблюдаются две широкие линии (рисунок 4.29), что для разбавленных растворов комплексов меди(II), в общем-то, не типично [227]. Наблюдаемая аномалия может быть обусловлена очень медленным (в рамках шкалы времени ЭПР) вращением массивной молекулы в растворе, вызывающим уширение линий за счет остаточных эффектов анизотропии поглощения. Повышение температуры до 350 К увеличивается частоту вращения молекулярных частиц, и в спектре ЭПР наблюдается сигнал из четырех линий СТС. При этом одна из линий отчетливо расщепляется на две компоненты. Дальнейшее повышение температуры приводит к еще более сильному изменению спектра, и при 360 К в нем появляется очень плохо разрешенная СТС с константой порядка 28 Гс. Более четко СТС видна на второй производной (рисунок 4.30). Моделирование спектра с учетом взаимодействия неспаренных электронов с тремя эквивалентными ядрами меди приводит к удовлетворительному результату ($\sigma = 3,1$ %). Параметры наилучшего приближения имеют следующие значения: g = 2,098; a_{Cu} = 25,8·10⁻⁴ см⁻¹; $\alpha = 28,3$; $\beta = 7,1$; $\gamma = 1,3$; $\delta = 2,9$.



Рисунок 4.29 Спектры ЭПР раствора комплекса 32 при разных температурах.



Рисунок 4.30 Спектр ЭПР (вторая производная) раствора комплекса 32 при 380 К.

Моделирование спектра с учетом взаимодействия неспаренных электронов с тремя эквивалентными ядрами меди приводит к удовлетворительному результату (σ = 3,1 %). Параметры наилучшего приближения имеют следующие значения: g = 2,098; $a_{Cu} = 25.8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹; $\alpha = 28.3$; $\beta = 7.1$; $\gamma = 1.3$; $\delta = 2.9$.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что в спейсерированных трехядерных комплексах меди(II) с ароматическим спейсером реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Однако, в отличие от органических трирадикалов, эти взаимодействия носят антиферромагнитный характер.

4.6 Заключение по материалам главы 4

Результаты исследований, описанных в данной главе, позволяют сделать некоторые выводы об особенностях строения и магнитных свойствах спейсерированных координационных соединений меди с ароматическим спейсером.

Установлено, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди(II) в спейсерированных координационных соединениях с ацилгидразонами проводятся не только через алифатический, но и через ароматический спейсер. В отличие от биядерных комплексов с алифатическим спейсером, спейсерированные димеры с ароматическим мостиком чаще всего демонстрируют наличие обменных взаимодействий только при высоких температурах. С одной стороны это вызвано медленным (в шкале времени ЭПР) вращением массивной и довольно объемной комплексной молекулы. Это приводит к проявлению остаточных эффектов анизотропии поглощения, которые сильно уширяют линии в спектре ЭПР и понижают его разрешение. Увеличение температуры увеличивает частоту вращения молекулы и увеличивает качество спектра, в котором часто проявляется СТС из семи линий.

Прямое определение параметра обменного взаимодействия, выполненное для описанного ранее комплекса меди с ацилгидразоном изофталевой кислоты и 2гидрокси-5-метилацетофенона [190] дает величину $-2J = 0,6-2,1 \text{ см}^{-1}$. Величина zJ' составляет $-0,6 \text{ см}^{-1}$ и свидетельствует о дополнительном межмолекулярном взаимодействии антиферромагнитного типа [318, 320]. Результаты магнетохимического исследования подтверждают сделанный на основании данных спектроскопии ЭПР вывод о реализации в спейсерированных биядерных комплексах меди(II) слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами с величиной обменного параметра -2J порядка нескольких обратных сантиметров.

В главе 3 было показано, что наиболее вероятным каналом обменных взаимодействий является углеводородный спейсер, связывающий координационные полиэдры катионов меди(II). Возможны несколько конкретных механизмов реализации обменных взаимодействий. Первый из них обусловлен диполь-дипольным взаимодействием, а роль спейсера в данном случае сводится к удерживанию парамагнитных центров на фиксированном расстоянии. Известно, что магнитное диполь-дипольное взаимодействие ($\hat{S}_1 \cdot D \cdot \hat{S}_2$) приводит к расщеплению энергетических уровней триплетного состояния в нулевом поле (начальное расщепление) [227]. Это вызывает появление двух наборов сигналов в спектре ЭПР кристаллических образцов и замороженных растворов, но практически не влияет на спектры ЭПР в жидкой фазе. Более того, величина параметра расщепления в нулевом поле обратно пропорциональна кубу расстояния между парамагнитными центрами. Использование соотношения D ~ β^2/r^3 при r = 10 Å позволяет оценить D как 3,5·10⁻⁴ см⁻¹, что на порядок меньше наблюдаемой константы СТС.

Второй механизм реализации обменных взаимодействий через углеводородный мостик может быть связан со спиновой поляризацией цепочки σ-связей, разделяющей парамагнитные центры. Данный механизм широко используется для объяснения магнитных свойств ароматических бирадикалов. Однако при описании свойств соединений переходных ионов более продуктивным является механизм делокализации спиновой плотности по комплексной молекуле [307]. Результаты магнетохимического исследования комплексов **29-31** свидетельствуют в пользу данного предположения.

Следует отметить, что для объяснения механизма обменных взаимодействий через полиметиленовый или ароматический спейсер часто привлекают модельные представления Гофмана об орбитальных взаимодействиях через пространство и σ-связи [327, 328].