

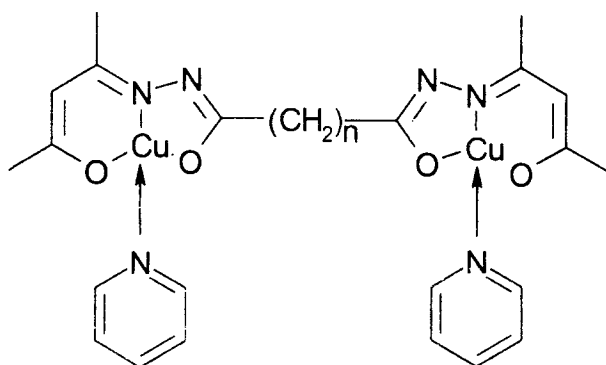
ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КАТИОНАМИ МЕДИ В КОМПЛЕКСАХ С ДИГИДРАЗОНАМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шульгин В. Ф., доктор химических наук, профессор, Сарнит Е. А.,

Зуб В. Я., кандидат химических наук, доцент (Киевский национальный университет),

Ларин Г. М., доктор химических наук, профессор (ИОНХ РАН, Москва)

Относительно недавно был описан интересный тип биядерных комплексов, в которых два хелатных комплекса меди(II) с тридентатными двухосновными лигандами соединены между собой полиметиленовыми мостиками, содержащими σ -связи [1,2]:



При изучении растворов комплексов производных малоновой, янтарной и адипиновой кислот ($n = 1, 2, 4$) было обнаружено, что в спектре ЭПР наблюдается сигнал с $g = 2.094$, состоящий из семи хорошо разрешенных линий сверхтонкой структуры (СТС) с величиной расщепления $a_{Cu} = 44.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Спектр был интерпретирован как результат спин-спинового обменного взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди ($S = 3/2$). Было установлено также, что данное обменное взаимодействие уменьшается при увеличении длины полиметиленовой цепочки и до конца не исчезает даже для цепочки из восьми звеньев. К сожалению, в изученной серии комплексов не были синтезированы и исследованы магнитными методами соединения с полиметиленовыми мостиками, отвечающими $n = 3, 5, 6$ и 7 .

В данной работе приводятся результаты исследования методом ЭПР пиридиновых комплексов меди(II) с дигидразонами ацетилацетона и глутаровой, пимелиновой, субериновой, а также азелаиновой кислоты, то есть с числом метиленовых звеньев $n = 3, 5, 6$ и 7 .

Синтез исследуемых внутрикомплексных соединений меди (II) осуществлен взаимодействием 10-20-кратного избытка пиридина с аммиачными аддуктами. Последние получены темплатной конденсацией ацетилацетона с дигидразидом соответствующей дикарбоновой кислоты в аммиачном водно-спиртовом растворе ацетата меди(II) по методике, описанной ранее [1]. Индивидуальность,

состав и строение комплексов подтверждены данными элементного и термического анализа, а также ИК-спектрами. Спектры ЭПР снимали в растворах в смеси хлороформ-пиридин (10÷20% по объему) на приборе PS 100X.

В результате проведенного исследования установлено, что спектр ЭПР комплекса на основе глутаровой кислоты ($n = 3$) представляет собой сигнал из семи линий (рис.1) с параметрами $g = 2.093$, $a_{Cu} = 45.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, близкими к найденным ранее для его аналогов с $n = 1, 2$ и 4 [1,2]. При 77К спектр замороженного раствора содержит три плохо разрешенные линии СТС от одного атома меди ($g_1 = 2.097$, $a = 175 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и сигнал с $g_2 = 2.057$, типичные для систем с аксиально-симметричным g -фактором (рис.2).

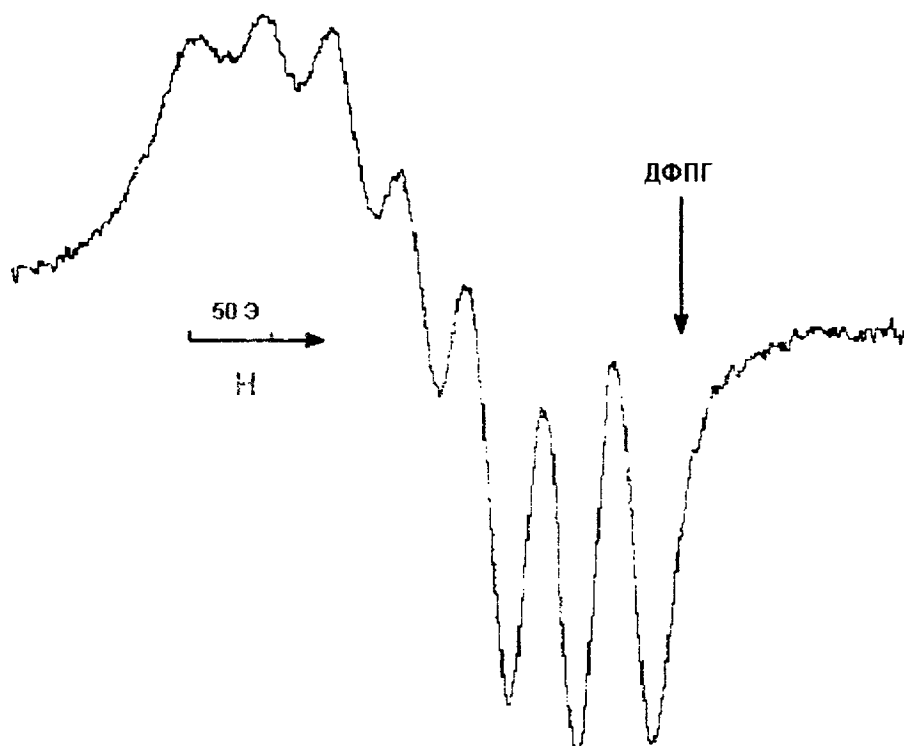


Рис.1. Спектр ЭПР жидкого раствора пиридинового аддукта комплекса меди с дигидразоном ацетилацетона и дигидразида глутаровой кислоты ($n = 3$) при 293К.

Наличие при 77К СТС только от одного атома меди, возможно, обусловлено подавлением обменного взаимодействия между катионами меди при замораживании раствора. Это позволяет предположить, что механизм обмена связан с динамическими явлениями в полиметиленовой цепочке.

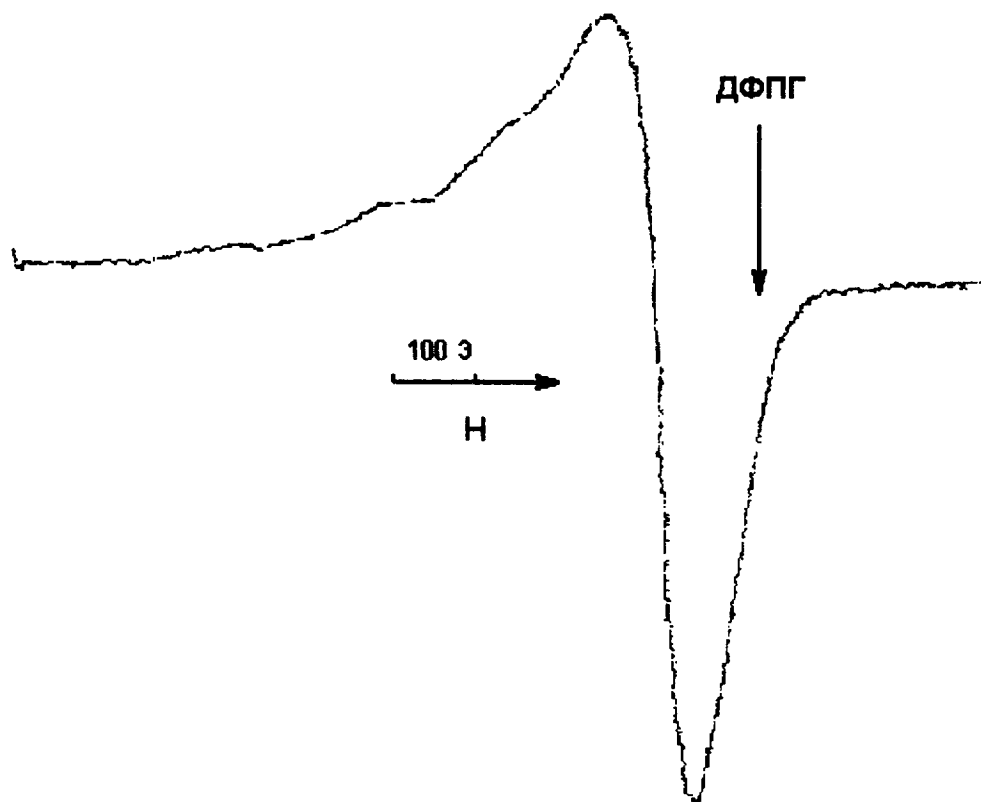


Рис.2. Спектр ЭПР замороженного раствора пиридинового аддукта комплекса меди с дигидразоном ацетилацетона и дигидразида глутаровой кислоты ($n = 3$) при 77К.

Удлинение полиметиленовой цепочки, разделяющей хелатные циклы, до пяти звеньев приводит к кардинальному изменению характера поглощения. В спектре ЭПР комплекса, полученного на основе пимелиновой кислоты ($n = 5$), наблюдается сигнал из четырех линий с СТС от одного атома меди ($g = 2.088$, $\langle A \rangle = 86$ Гс) (рис.3). Неэквидистантное расположение линий (табл.1) может быть обусловлено проявлением слабого обмена между катионами меди [3]. В спектре замороженного раствора данного комплекса при 77К наблюдается поглощение с аксиально-симметричным g -фактором ($g_{\parallel} = 2.303$, $g_{\perp} = 2.055$) и константой сверхтонкого расщепления в параллельной ориентации $\langle a \rangle = 192 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$. В перпендикулярной ориентации наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (ДСТС) за счет взаимодействия с атомами азота с $a_N = 13,7 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$ (рис.4).

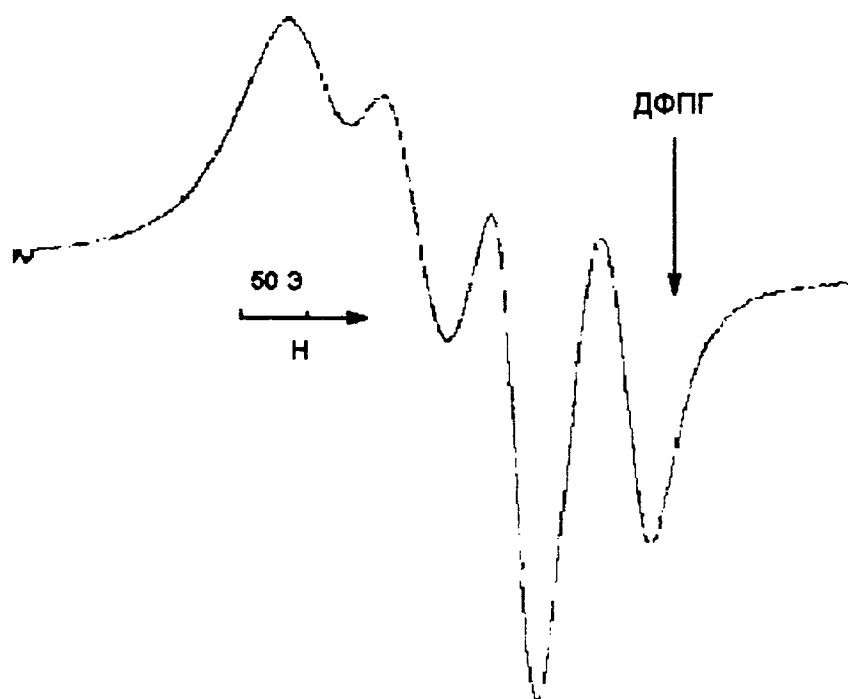


Рис.3. Спектр ЭПР жидкого раствора пиридинового аддукта комплекса меди с дигидразоном ацетона и дигидразида пимелиновой кислоты ($n = 5$) при 293К.

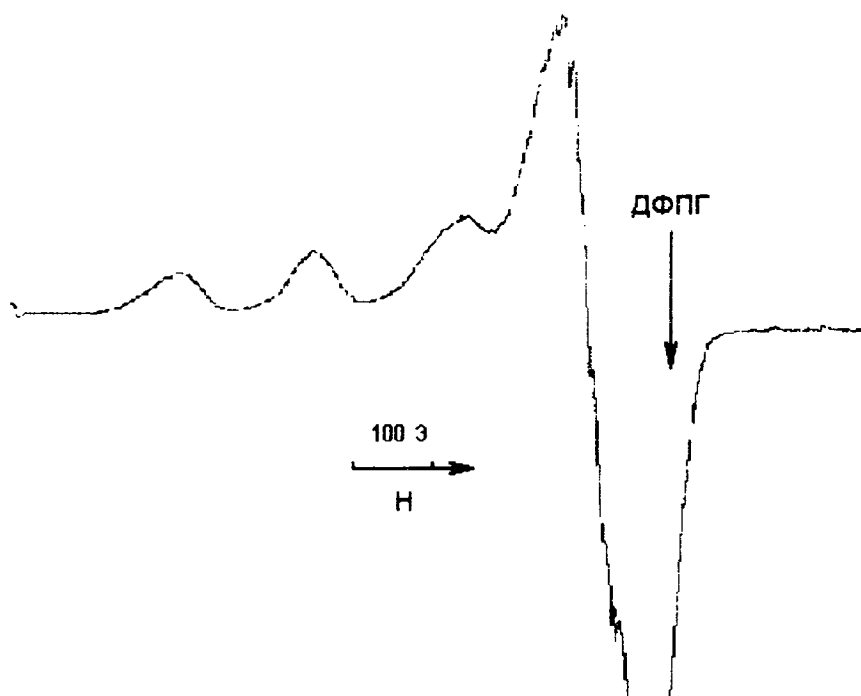


Рис.4. Спектр ЭПР замороженного раствора пиридинового аддукта комплекса меди с дигидроном ацетилацетона и дигидразида пимелиновой кислоты ($n = 5$) при 77К.

Таблица 1.

Параметры спектров ЭПР комплексов меди с пирридином и дигидразонами дикарбоновых кислот и ацетиллацетона (данные по производным малоновой, янтарной и адипиновой кислот) взяты из [1]

длина полиметиленовой цепочки	Раствор при 293К			Замороженный раствор при 77К			
	Число линий	g	$\langle a \rangle \times 10^4$ см ⁻¹	g_{\parallel}	g_{\perp}	$a_{\text{acet}} \times 10^4$ см ⁻¹	$a_{\text{acet}} \times 10^4$ см ⁻¹
n = 1	7	2.094	44.5	-	-	-	-
n = 2	7	2.094	44.5	-	-	-	-
n = 3	7	2.093	45.9	2.297	2.057	175	13.6
n = 4	7	2.094	45.9	-	-	-	-
n = 5	4	2.088	83.9*	2.303	2.055	192	13.7
n = 6	4	2.086	84.8**	2.298	2.028	196	-
n = 7	4	2.084	88.2***	2.325	2.057	199	14.1

*) расстояние между линиями - 76, 90 и 92 Гс

**) расстояние между линиями - 82, 89 и 90 Гс

***) расстояние между линиями - 89, 91 и 92 Гс

Аналогичные спектры наблюдаются для комплексов на основе дигидразонов субериновой и азелановой кислоты ($n = 6$ и 7). При этом неэквидистантность расположения линий, наблюдающаяся у комплекса дигидразона пимелиновой кислоты, постепенно уменьшается (табл.1), свидетельствуя о затухании слабого обменного взаимодействия между катионами меди.

Таким образом, результаты проведенного исследования однозначно указывают на то, что сильные обменные взаимодействия между катионами меди, координационные сферы которых связаны цепочкой σ -связей, в комплексах дигидразонов дикарбоновых кислот с ацетилацетоном почти полностью прекращаются при увеличении длины полиметиленовой цепочки до пяти звеньев. При этом вплоть до шестизвенной цепочки наблюдается неэквидистантное расположение линий спектра ЭПР, которое, по-видимому, обусловлено дополнительным слабым обменом. Механизм обоих явлений в настоящее время изучается.

Литература.

1. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. Докл.АН СССР. 1988. Т. 303. № 1. С. 139.
2. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. - М.: Наука, 1993. - 339 с.
3. Шарман В.Н., Кокорин А.Н., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980. - 82 с.