

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ДИАЦИЛГИДРАЗОНОВ 5-МЕРКАПТО-3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4- ФОРМИЛПИРАЗОЛА

Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я.

Синтезированы и исследованы биядерные комплексы меди (II) с диацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола. Обнаружено, что в спейсерированных димерах с алифатическим мостиком, содержащим три или четыре метиленовых звена, реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является наблюдение в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 и константой порядка 35 Гс.

**Ключевые слова:** медь (II), 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразол, диацилгидразоны, спектры ЭПР, СТС.

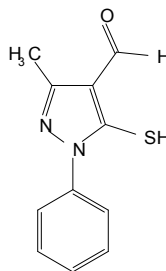
### ВВЕДЕНИЕ

В литературе описан ряд биядерных комплексов меди(II), в которых реализуются слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами, разделенными цепочкой  $\sigma$ -связей. Наиболее ярким проявлением взаимодействий данного типа является наблюдение в спектрах ЭПР семи линий сверхтонкой структуры (СТС) как следствие взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Обычно семь линий СТС наблюдаются в спектрах ЭПР спейсерированных димеров с алифатическим мостиком, содержащим от одного до четырех метиленовых звеньев [1, 2]. Переход к биядерным комплексам с пентаметиленовым спейсером подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается сигнал из четырех линий СТС, характерный для моноядерных комплексов меди(II).

Недавно нами был описан новый тип спейсерированных димеров меди(II), синтезированных на основе диацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот и 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола, а также его *para*-хлорзамещенного аналога [3, 4]. Исследование комплексов данного типа методами спектроскопии ЭПР показало, что в отличие от изученных ранее спейсерированных димеров, в биядерных комплексах 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола подавление слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) наблюдается уже при наличии трех метиленовых групп. При введении атома хлора в бензольное кольцо обменные взаимодействия через цепочку  $\sigma$ -связей алифатического спейсера.

полностью подавляются.

Задачей настоящей работы является исследование спейсерированных биядерных комплексов на основе 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола. Можно было ожидать, что замена гидроксильной группы на тиольную заметным образом скажется на проводимости обменных взаимодействий через полиметиленовый спейсер.



### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

5-Меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразол получен по методике, описанной в [5]. Ацилдигидразоны получены следующим методом. К суспензии 10 ммоль дигидразида в 50 мл метанола добавили 22 ммоль 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола и 1 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке в течение 4 часов. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли этанолом и высушили на воздухе. Полученные ацилдигидразоны представляют собой светло-желтые кристаллические вещества с температурой плавления выше 260 °С. Строение соединений было подтверждено ИК-спектрами и выборочно ПМР-спектрами. Выход 40-75 % от теоретического в расчете на дигидразид.

Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен методом, разработанным ранее для спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот. К раствору соответствующего ацилдигидразона (5 ммоль) в 50 мл метанола добавили 11 ммоль моногидрата ацетата меди(II) и 1 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивали до растворения кристаллов соли (3-5 часов). Осадок отфильтровали, промыли водой, затем этанолом и высушили на воздухе. Полученные вещества растворили в 5-10 мл пиридина, отфильтровали и упарили при комнатной температуре. Соединения представляют собой мелкокристаллические вещества серо-зеленого цвета, не растворимые в воде, хорошо растворимые в пиридине. Выход продуктов реакции составляет 70-90 % от теоретического. Несмотря на неоднократные попытки, не удалось получить комплексы на основе ацилдигидразонов малоновой и янтарной кислоты.

По данным элементного и термического анализа состав синтезированных комплексов отвечает формуле  $Cu_2L^n \cdot 2Py \cdot mH_2O$  (где  $H_4L$  – соответствующий ацилдигидразон, вторая цифра в номере соединения указывает число метиленовых звеньев в алифатическом спейсере).

$\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{Py} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.3). Найдено (%): Cu – 13,30; N – 13,24; C 47,65; H – 4,60. Для  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_7\text{S}_2$  вычислено (%): Cu – 13,64; N – 14,03; C 47,61; H – 4,52. ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  - 1610;  $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$  – 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1.4). Найдено (%): Cu – 13,74; N – 15,11; C 48,85; H – 5,42. Для  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2$  вычислено (%): Cu – 13,70; N – 15,12; C 49,10; H – 4,80. ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  - 1620;  $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$  – 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{Py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.5). Найдено (%): Cu – 13,20; N - 14,60. C 51,06; H – 4,79. Для  $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_5\text{S}_2$  вычислено (%): Cu – 13,76; N – 15,12; C 50,70; H – 4,75. ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  – 1620;  $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$  – 1500.

Термогравиметрические записаны на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 °С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследованы в диапазоне 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  на фурье-спектрофотометре "Nicolet Nexus 470". Спектры ЭПР получены на спектрометре CMS 8400 фирмы ADANI (Беларусь) в X-диапазоне при концентрации комплексов  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В качестве растворителя использован пиридин. Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью комплекса программ, описанного в монографии [6]. Параметры спектров ЭПР определены при сравнении экспериментальных спектров с теоретическими, построенными путём суммирования формы линий индивидуальных переходов, центрированных вокруг резонансного поля ( $H_p$ ). В качестве функции формы линий использовалась сумма функции Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2$$

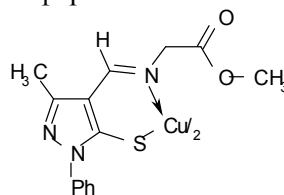
где  $m_i$  – проекция ядерного спина;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  - параметры ширины линии.

При моделировании спектров, содержащих СТС из семи линий, учитывался также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{11} - m_{12})^2.$$

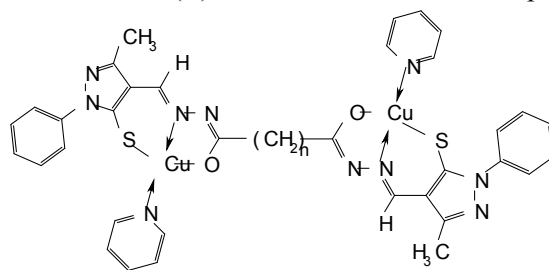
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным 5-гидрокси-3-метил-1-фенил 4-формилпиразол существует в нескольких таутомерных формах [7]. Продукты его взаимодействия с соединениями, содержащими аминогруппу, например, с аминокислотами, существуют в енаминкетонной форме, которая сохраняется при комплексообразовании [8]. В то же время, для серосодержащих аналогов была предложена координация в тиольной форме.



## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ

Результаты проведенных нами исследований позволяют приписать для продуктов реакции ацилдигидразонов 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола с ацетатом меди(II) аналогичный способ координации.



Две молекулы воды слабо координированы и достраивают координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды, занимая ее вершину.

По данным термогравиметрического анализа исследуемые соединения устойчивы до температуры 80 – 100 °С, при которой начинается быстрая потеря массы, вызванная удалением молекул воды. Процесс заканчивается при 180-220 °С и сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при температуре 120-150 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит удаление координированных молекул пиридина (130 – 270 °С). Процесс сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 160 - 200 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительной деструкции лиганда, переходящей в процесс выгорания органического остатка, который сопровождается мощным эндоэффектом (максимум на кривой ДТА при 450 - 600 °С) (табл. 1).

**Таблица 1.**

**Данные термогравиметрического анализа комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола**

Соединение (№)	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С*	Потеря массы, %	Процесс
<b>1.3</b>	100-130	120(-)	8	- 5H <sub>2</sub> O
	130-240	200(-)	26	- 2Py
	240-790	275(+), 350(+), 550(+), 600(+)	78	Разложение, выгорание
<b>1.4</b>	100-130	120(-)	8	- 4H <sub>2</sub> O
	130-220	160(-)	26	- 2Py
	290-790	300(+), 450(+), 550(+)	79	Разложение, выгорание
<b>1.5</b>	80-220	105(-), 150(-)	21	-3H <sub>2</sub> O, - Py
	220-270	230(-)	29	- Py
	270-750	270(+), 550(+)	77	Разложение, выгорание

\*) (-) - эндотермический эффект; (+) - экзотермический эффект.

Анализ ИК-спектров соединений **1.3** - **1.5** свидетельствует о переходе лиганда в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах комплексов отсутствует полоса “амид-I”, наблюдаемая в ИК-спектрах свободных ацилдигидразонов при  $1640\text{ см}^{-1}$ , и появляются две новые полосы поглощения с максимумами в области  $1620\text{-}1610\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группировки атомов  $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$ ) и  $1500\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи углерод-кислород группы  $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ ).

В спектрах ЭПР растворов комплексов **1.3** и **1.4** при  $22\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с константой порядка  $35\text{ Гс}$  и  $g = 2,095 - 2,122$ . Увеличение температуры раствора до  $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению разрешения СТС (рис. 1). Параметры эффективного спинового гамильтониана при этом практически не изменяются (табл. 2). Величина  $g$ -фактора и константа СТС близки к параметрам спинового гамильтониана аналогичных комплексов меди на основе 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола [3].

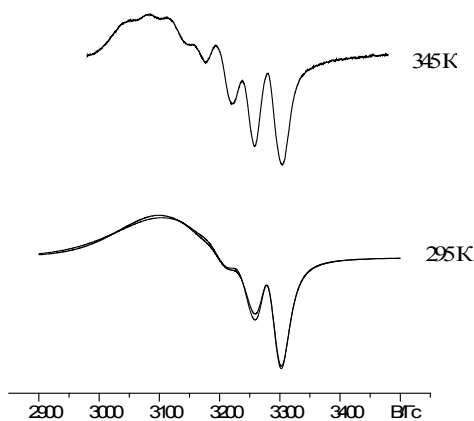


Рис. 1. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.4** при разных температурах (тонкая линия – теоретический спектр).

Появление сверхтонкой структуры от двух эквивалентных ядер меди в виде семи линий с половинным значением константы СТВ в спектрах ЭПР комплексов **1.3** и **1.4** можно объяснить как результат спин-спинового обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Отметим, что подобный сигнал довольно часто наблюдается на линии запрещенного перехода в спектрах ЭПР поликристаллических образцов димерных карбоксилатов меди(II) [9, 10].

Увеличение длины полиметиленовой цепочки приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплекса **1.5** наблюдается обычный для мономерных комплексов меди изотропный сигнал из четырех линий СТС с нормальным значением константы (рис. 2). Следует отметить, что в спейсерированных димерах на основе 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразола взаимодействия подобного рода подавляются уже при триметиленовом спейсере. Это свидетельствует о том, что введение в координационный полиэдр атома серы способствует увеличению проводимости обменных взаимодействий через алифатический мостик. В пользу данного

предположения свидетельствует также спектр ЭПР раствора комплекса **1.3**, замороженного при 77 К (рис. 3). В области параллельной ориентации слабо просматривается СТС из семи линий от двух эквивалентных ядер меди. Ранее аналогичный сигнал удавалось регистрировать только для спейсерированных димеров с диметиленовым спейсером. Введение еще одной метиленовой группы приводило к появлению слабо разрешенной СТС из четырех линий [1, 2].

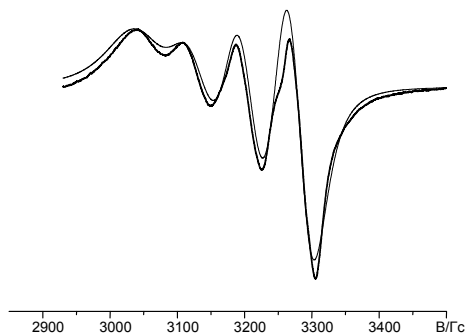


Рис. 2. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.5** при комнатной температуре (тонкая линия – теоретический спектр).

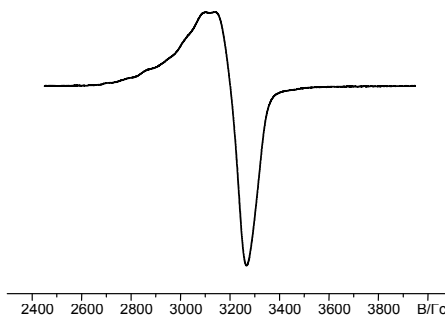


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.3**, замороженного при 77 К.

**Таблица 2.**

**Параметры спектров ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола**

Соединение (температура)	g	$a_{Cu} \cdot 10^4$ , см <sup>-1</sup>	Параметры ширины, Гс				σ, %
			α	β	γ	δ	
<b>1.3</b> (295 К)	2.122	34.8	30.8	14.0	2.7	0.9	3.3
<b>1.3</b> (345 К)	2.125	36.6	36.0	14.0	2.5	1.0	7.8
<b>1.4</b> (295 К)	2.095	38.4	44.3	21.7	2.9	3.9	2.2
<b>1.4</b> (345 К)	2.096	38.9	30.0	10.6	0.6	4.6	5.4
<b>1.5</b> (295 К)	2.092	68.6	50.4	11.5	3.0	-	4.4

### **ВЫВОД**

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что замена в координационной полиэдре спейсерированных биядерных комплексов меди(II) атома кислорода на атом серы увеличивает проводимость слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами через полиметиленовый спейсер.

### **Список литературы**

- Larin G. M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G. M. Larin, V. F. Shul'gin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. - 2006. - Vol. 51. - Suppl.1. - P. S28-S48.

2. Ларин Г. М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами предельных дикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, В. В. Минин, В. Ф. Шульгин // Успехи химии. – 2008. - Т. 77. - № 5. - С. 477–491.
3. Шульгин В. Ф. Спейсерированные димеры меди(II) на основе ацилдигидразонов 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, В. Я. Зуб // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия “Биология и химия”. – 2006. - Т. 19(58). - № 4. - С. 245-252.
4. Шульгин В. Ф. Молекулярная и кристаллическая структура биядерного комплекса меди(II) с диацилдигидразоном глутаровой кислоты и 5-гидрокси-3-метил-1-(4'-хлорфенил)-4-формилпиразола / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, А. И. Обух // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия “Биология и химия”. – 2006. - Т. 20 (59). - № 4. - С. 172-177.
5. Квитко И. Я. Исследования в области аминотеленовых производных азолов. VIII. Синтез и свойства формильного производного 1-фенил-3-метил-5-тиопиразолона / И. Я. Квитко., Б. А. Порай-Кошиц // ЖОрХ. – 1969. - Т. 5. - № 9. - С. 1685-1692.
6. Ларин Г. М. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди / Г. М. Ларин, В. В. Минин, Ю. В. Ракитин // Неорган. материалы. - 1994. - Т. 30. - № 11. – С. 1424-1428.
7. Квитко И. Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинотелен-5-пиразолона / И. Я. Квитко, Б. А. Порай-Кошиц // ЖОХ. – 1964. - Т. 34. - № 9. - С. 3005-3013.
8. Квитко И. Я. Синтез и строение тридентатных лигандов на основе азотистых производных формилпиразолона и их медных комплексов / И. Я. Квитко, Л. В. Аллам, М. Н. Бобровников [и др.] // ЖОХ. – 1994 – Т.64. – В.4. – С.657-664.
9. Smith T. D. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra / T. D. Smith, J. R. Pilbrow // Coord. Chem. Rev. - 1974. - V. 13. - P.173-278.
10. Яблоков Ю. В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина. - М.: Наука, 1988. – 181 с.

*Шульгин В.Ф., Е.Б. Обух А.И., Зуб В.Я. Спейсеровані біядерні комплекси купрум(II) на основі діацилгідразонів 5-меркапто-3-метил-1-фенил-формилпіразолу // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 1. – С. 182-188.*

Синтезовано та досліджено біядерні комплекси купрум(II) з діацилгідразами аліфатичних дикарбонових кислот і 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпіразолу. Знайдено, що в спейсерованих димерах з аліфатичним містком, які мають три або чотири метиленових ланцюга, реалізуються слабкі обмінні взаємодії між парамагнітними центрами. Найбільш яким проявом цієї взаємодії є спостереження у спектрах ЕПР надтонкої структури з сьомі ліній з співвідношенням інтенсивності 1:2:3:4:3:2:1 і константою порядку 35 Гс.

**Ключові слова:** купрум(II), 5-меркапто-3-метил-1-фенил-4-формилпіразол, діацилгідразони, спектри ЕПР, НТС.

*Shul'gin V.F., Obuch A.I., Zub.V.Ya. Spacer-armed binuclear copper(II) complexes with 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 1. – P. 182-188.*

The copper(II) binuclear complexes with aliphatic dicarboxylic acids and 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole diacylhydrazones has been synthesized and investigated. For spacer-armed dimers with two or three methylene bridge the weak long-range coupling was found. The observing of seven lines hyperfine structure with 1:2:3:4:3:2:1 intensity ratio and constant as 35 G is a most bright show of this phenomena.

**Keywords:** copper(II), 5-mercapto-3-methyl-1-phenyl-pirazole, diacylhydrazones, EPR spectra, HFS.

*Поступила в редакцію 15.05.2009 г*