

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.163.3

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЕЙСЕРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Шульгин В.Ф., Богомяков А.С., Конник О.В.

Описаны результаты исследования методами статической магнитной восприимчивости трех спейсерированных комплексов меди(II) с ацилгидразами карбоновых кислот: биядерного комплекса салицилиденгидраза глутаровой кислоты, биядерного комплекса ацилдигидраза изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона, а также триядерного комплекса салицилиденгидраза тримезиновой кислоты. Зафиксированы слабые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами с величиной обменного параметра $-2J$ порядка 1-2 см^{-1} . Образование межмолекулярных оксосомостиков между катионами меди приводит к дополнительному слабому взаимодействию между комплексными молекулами как ферро-, так и антиферромагнитного типа ($zJ' \approx \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$).

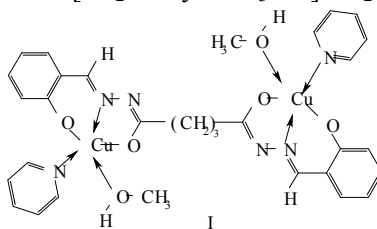
Ключевые слова: медь(II) комплексы, ацилгидразоны, магнетохимия.

ВВЕДЕНИЕ

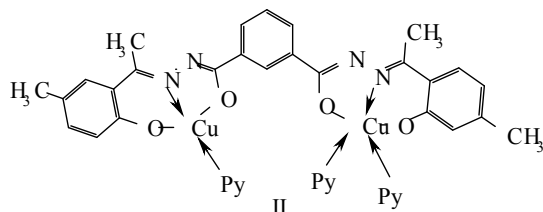
В литературе описано несколько типов биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразами предельных дикарбоновых кислот [1, 2]. Менее изучены биядерные комплексы меди с ацилгидразами ароматических дикарбоновых кислот [3]. Особенностью комплексов данного типа является реализация слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, наиболее ярким проявлением которых является регистрация в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры (СТС) от двух ядер меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2. Оценка параметра обменного взаимодействия ($-2J$) по данным спектроскопии ЭПР приводит к величине порядка нескольких обратных сантиметров [1, 2]. Прямое определение энергии обменного взаимодействия в комплексах данного типа не проводилось.

Задачей настоящей работы является магнетохимическое исследование спейсерированных комплексов меди(II). В качестве объекта исследования выбраны комплексы, строение которых объективно установлена по данным рентгеноструктурного анализа.

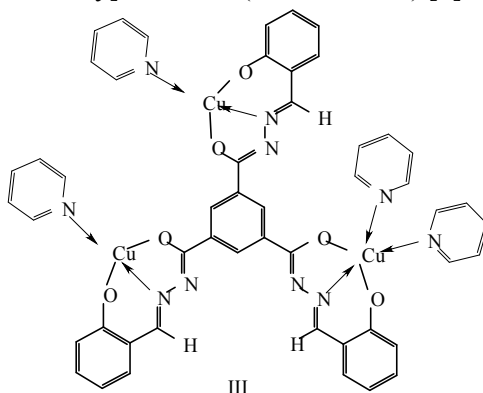
1. Координационное соединение меди(II) с ацилгидразоном глутаровой кислоты и салицилового альдегида состава $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (комплекс I) [4, 5].



2. Координационное соединение меди(II) с ацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона [Cu₂L·3Py] (комплекс II) [6].



3. Координационное соединение меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты [Cu₂L·4Py]·2CH₃OH (комплекс III) [7].



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые координационные соединения синтезировали по описанным ранее методикам [5 – 7]. Магнетохимические измерения проводили 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 (χ'_M) вводили поправку на диамагнетизм атомов по аддитивной схеме Паскаля [8], конституционные поправки не вводились.

Эффективный магнитный момент рассчитывали по следующей формуле:

$$\mu_{эфф} = \sqrt{8 \cdot \chi'_M \cdot T} \quad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеноструктурного анализа координационное соединение меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты (комплекс I) имеет мономерное строение и состоит из дискретных биядерных молекул с расстоянием медь...медь 9,182 Å. Короткие контакты между катионами меди в кристаллической структуре не обнаружены; наименьшее межмолекулярное расстояние Cu...Cu составляет 5,168 Å [4, 5].

Величина статической магнитной восприимчивости комплекса **I** не зависит от напряженности магнитного поля и следует закону Кюри-Вейса [8] с величинами эмпирических параметров $C = 0,70 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ и $\theta = 0,22 \text{ К}$ (табл. 1). Эффективный магнитный момент катиона меди(II) при 300 К составляет 1,65 М.Б. и близок к ожидаемой для $S = 1/2$ величине 1,73 М.Б. Понижение температуры до 2 К приводит к снижению эффективного магнитного момента до 1,16 М.Б. (рис. 1).

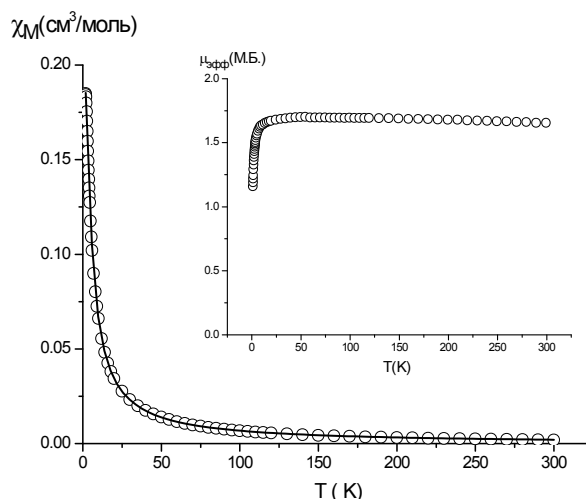


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента катиона меди(II) для комплекса **I**.

При интерпретации экспериментальных данных была использована модель, описывающая взаимодействие между двумя катионами меди(II) с помощью гамильтониана $\mathbf{H} = -2J \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ и модифицированного уравнения Блيني-Бауэрса [9]:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} (1-p) + \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4kT} p + Na \quad (2)$$

где: g , μ_B , $-2J$, p , Na соответственно, g -фактор, магнетон Бора, энергия синглет-триплетного расщепления, примесь парамагнитного мономера и температурно-независимый парамагнетизм ($60 \cdot 10^{-6}$ для катиона меди). Остальные величины имеют свое обычное значение. Минимизация функции $R = \Sigma(\chi_{\text{набл.}} - \chi_{\text{расч.}})^2 / \Sigma(\chi_{\text{набл.}})^2$ дает следующие значения варьируемых параметров: $-2J = 2,0 \text{ см}^{-1}$; $g = 1,97$; $p = 0,01$.

Координационное соединение меди(II) с ацилгидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона [$\text{Cu}_2\text{L} \cdot 3\text{Py}$] (комплекс **II**) имеет биядерное строение и содержит два структурно неэквивалентные атомы меди, расположенные на расстоянии $8,56 \text{ \AA}$ друг от друга [6]. Атом меди $\text{Cu}(1)$ дополнительно координирует феноксильный атом кислорода соседнего комплекса (длина связи $\text{Cu}(1)\text{-O}(1a)$ составляет $2,699 \text{ \AA}$). Данный вид взаимодействия приводит к ассоциации биядерных комплексов (рис. 2). В центросимметричном димерном

фрагменте Cu_2O_2 атомы меди расположены на расстоянии 3,409 Å, которое заметно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в биядерных комплексах на основе салицилиденгидразонов ($\approx 3,0$ Å) [10].

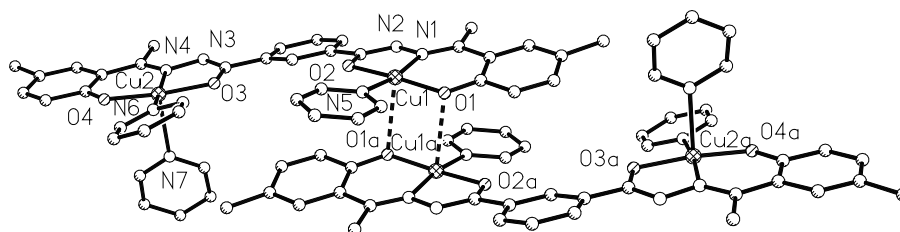


Рис. 2. Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса II.

Эффективный магнитный момент молекулы комплекса II при 300 К составляет 2,65 М.Б. и несколько превышает величину 2,45 М.Б., ожидаемую для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 2 К приводит к снижению величины $\mu_{\text{эфф}}$ до 2,35 М.Б., что свидетельствует о реализации слабых антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведена в рамках димерной модели, учитывающей дополнительное взаимодействие между димерами как возмущение. Выражение для расчета магнитной восприимчивости в рамках данной модели имеет следующий вид [11]:

$$\chi_M = 2 \times \left[\frac{N_A \mu_B^2 g^2 G(J, T)}{kT - \theta} \right] \quad (3)$$

$$\text{где } \theta = zJ'G(J, T); \quad G(J, T) = \left[3 + \exp\left(\frac{-2J}{kT}\right) \right] \quad (4)$$

Теоретическое моделирование дает значения $g = 2,131$ и $-2J = 0,6 \text{ см}^{-1}$. Величина zJ' составляет $-0,6 \text{ см}^{-1}$ и свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии антиферромагнитного типа. Данный результат может показаться несколько неожиданным, поскольку можно было ожидать, что обменное взаимодействие во фрагменте Cu_2O_2 будет более сильным, чем взаимодействие в спейсированном биядерном комплексе. Однако следует отметить, что аналогичная ситуация наблюдалась для спейсированного комплекса с диметиленовым спейсером, в котором биядерные субъединицы связаны в полимерную цепь за счет образования оксомостиков между катионами меди(II) [12]. При этом параметр обменного взаимодействия ($-2J$) между катионами меди через алифатический спейсер оценен как $15,8 \text{ см}^{-1}$, в то время как величина $-2J$ для обменного взаимодействия в димерном фрагменте Cu_2O_2 определена как $3,0 \text{ см}^{-1}$.

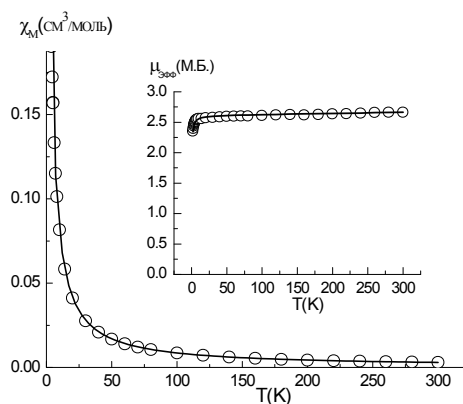


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса II.

По данным рентгеноструктурного анализа соединение III содержит три катиона меди, координационные полиэдры которых, связаны ароматическим спейсером в триядерный комплекс. Атомы меди структурно неэквивалентны, расстояния между ними составляют 9,667 Å для Cu1(1)... Cu(2), 9,371 Å для Cu(1)...Cu(3) и 9,414 Å для Cu(2)...Cu(3) соответственно. 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 триядерных комплексов в “димер тримеров” (рис. 4). В centrosymmetric димерном фрагменте атомы меди расположены на расстоянии 3,348 Å [7].

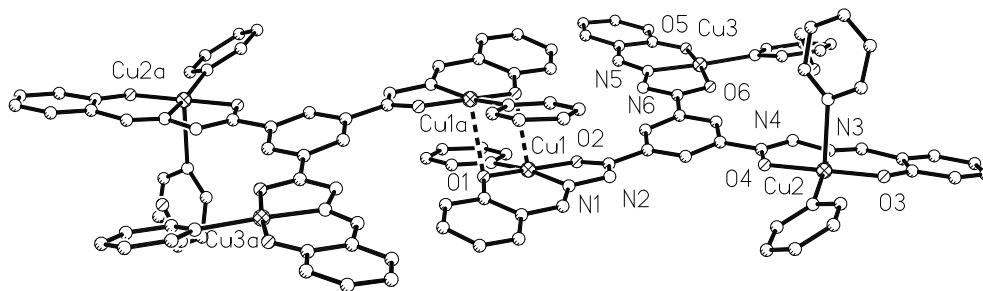


Рис. 4. Димерный фрагмент кристаллической структуры комплекса III.

Эффективный магнитный момент комплекса III при 300 К составляет 3,38 М.Б., что незначительно выше величины, ожидаемой для трех несвязанных катионов меди(II) (3,23 М.Б. при характерной для комплексов данного типа величине $g = 2,15$). Понижение температуры до 2 К приводит к снижению величины $\mu_{\text{эфф}}$ до 2,85 М.Б. (рис. 5).

Гамильтониан, описывающий магнитные взаимодействия в треугольном кластере, имеет следующий вид:

$$\mathbf{H} = -2J_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) - 2J_{13}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - 2J_{23}(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \quad (5)$$

Поскольку задача нахождения собственных значений гамильтониана данного вида не имеет строго аналитического решения, для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента была использована упрощенная модель взаимодействия между тремя эквивалентными катионами меди(II) в треугольном кластере:

$$\mathbf{H} = -2J \cdot (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) \quad (6)$$

Межмолекулярное взаимодействия между трехядерными комплексами учитывалось как возмущение. Формулы для расчета значений молярной магнитной восприимчивости в рамках данной модели имеют следующий вид [11]:

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 g^2 F(J, T)}{4k(T - \theta)} \quad (7)$$

$$\text{где } \theta = \frac{zJ' F(J, T)}{k} \text{ и } F(J, T) = \frac{1 + 5 \exp\left(\frac{3(-2J)}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{3(-2J)}{2kT}\right)} \quad (8)$$

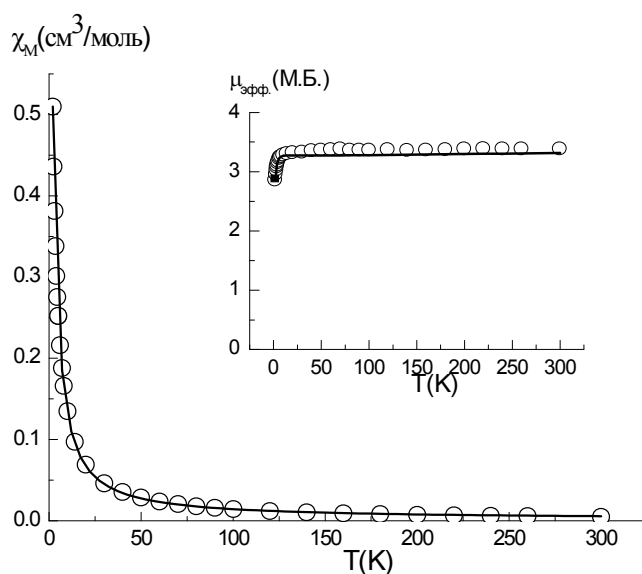


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса III.

В результате получены следующие значения варьируемых параметров: $-2J = 2,2 \text{ см}^{-1}$, $g = 2,164$ и $zJ' = 0,45 \text{ см}^{-1}$. Полученные данные согласуются с

антиферромагнитным характером обменного взаимодействия внутри спейсерированного комплекса меди и указывают на слабое ферромагнитное взаимодействие между спейсерированными тримерами. Следует отметить, что слабые ферромагнитные взаимодействия между катионами меди(II), связанными межмолекулярными оксо-мостиками в димерный фрагмент Cu_2O_2 , ранее наблюдались как для димерных, так и для тримерных комплексов [11]. Этот результат не согласуется с данными, полученными для комплекса II, но находит логическое объяснение с учетом сильной угловой зависимости обменных взаимодействий в димерных комплексах меди(II) [13] и заметных различия в геометрических параметрах фрагмента Cu_2O_2 для соединений II и III [6,7].

Таблица 1.

Результаты исследования спейсерированных комплексов меди(II) методом статической магнитной восприимчивости.

Соединение	Параметр					R
	$C, \text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	g	$-2J, \text{см}^{-1}$	$zJ', \text{см}^{-1}$	
I	0,70	0,22	1,97	2,0	-	$1,7 \cdot 10^{-3}$
II	0,89	-1,69	2,131	0,6	-0,6	$1,35 \cdot 10^{-5}$
III	1,31	-1,28	2,164	2,2	0,45	$5,60 \cdot 10^{-5}$

ВЫВОД

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о реализации в спейсерированных димерных и тримерных комплексах меди(II) слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами с величиной обменного параметра – $2J$ порядка 1-2 см^{-1} . Ассоциирование комплексов за счет образования оксо-мостиков между катионами меди приводит к дополнительному слабому взаимодействию как ферромагнитного, так и антиферромагнитного типа ($zJ' \approx \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$).

Список литературы

1. 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. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия РАН. Серия химическая. – 2007. - № 10. - С. 1898-1905.
4. Larin G. M. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex / G. M. Larin, V. F. Shul'gin, E. A. Samit // Mendeleev Commun. – 1999. – № 4. - P. 129-130.
5. Ларин Г. М. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит // Журн. неорган. химии. – 2000. - Т. 45. - № 6. – С. 1010-1015.
6. Шульгин В. Ф. Исследование кристаллической и молекулярной структуры комплекса меди(II) с диацилдигидразоном изофталевой кислоты и 2-гидрокси-5-метилацетофенона / В. Ф. Шульгин, Э. Б.

- Русанов, Ю. В. Груш // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2006. - Т. 20 (59). - № 3. - С. 134-141.
7. Синтез и исследование молекулярной структуры триядерного комплекса меди(II) с трис(салицилиденгидразоном) 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты / В. Ф. Шульгин, Э. Б. Русанов, Р. И. Гуртовой [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. - Т. 23 (61), № 1. – С. 186-192.
 8. Ракитин Ю. В. Современная магнетохимия / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калинин. – СПб.: Наука, 1994. – 276 с.
 9. Synthesis, structures and properties of the dinuclear copper(II) complexes triple bridged by two oximate and pyrazolato or one phthalazine / Akiro Yatani, Mie Fujii, Yasuo Nakao [et al] // Inorg. Chem. Acta. – 2001. – Vol. 316. – P. 127-131.
 10. Коган В. А. Стереохимия обменного фрагмента M_2O_2 и магнитные свойства биядерных комплексов на основе гидразонов / В. А. Коган, В. В. Луков // Координац. химия. - 1993. - Т. 19. - № 6. - С. 476-486.
 11. Ferromagnetic trinuclear carbonato-bridged and tetranuclear hydroxo-bridged Cu(II) compounds with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine as ligand. X-Ray structure, spectroscopy and magnetism / G. A. van Albada, I. Mutikainen, O. Roubeau [et al] // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – Vol. 331. - P. 208-215.
 12. Exchange Interaction in Multinuclear Transition-Metal Complexes. 3. Synthesis, X-Ray Structure, and Magnetic Properties of $Cu_2L(CH_3COO)_2 \cdot CH_3OH$ (L^{2-} = Anion of N,N'-Bis(2-((o-hydroxybenzhydryliden)amino)ethyl)-1,2-ethanediamine), a One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet Having Through-Bond Coupled Copper(II) Ions / V. Chiari, W. E. Hatfield, O. Piovesana [et al.] // Inorg. Chem. - 1983. - Vol. 22. - № 10. - P. 1468-1473.
 13. Ракитин Ю. В. Угловая зависимость сверхобмена / Ю. В. Ракитин, В. В. Волков, В. Т. Калинин // Координац. химия. – 1981. – Т. 7. - № 11. – С. 1622-1626.

Шульгин В.Ф., Богомяков А.С., Коннік О.В. Магнітні властивості спейсерованих комплексів купруму(II) // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2009. – Т.22 (61). – № 2. – С. 212-219.

Описано результати дослідження методами статичної магнітної сприйнятливості трьох спейсерованих комплексів купруму(II) з ацилгидразонами карбонових кислот: биядерного комплексу біс(салициліден)гидразону глутарової кислоти, биядерного комплексу ацилгидразону ізофталової кислоти і 2-гідрокси-5-метилацетофенону, а також триядерного комплексу салициліденгидразону тримезинової кислоти. Зафіксовано слабкі обмінні взаємодії між парамагнітними центрами с величиною обмінного параметру $-2J$ близько $1-2 \text{ см}^{-1}$. Утворення міжмолекулярних оксомістків між катіонами купруму приведе до додаткової слабкої взаємодії між комплексними молекулами як феро-, так і антиферомагнітного типу ($zJ' \approx \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$).

Ключові слова: папаїн купрум(II) комплекси, ацилгидразони салицилового альдегіду, магнетохімія.

Shul'gin V.F., Bogomyakov A.S., Konnic O.V. Magnetism of the spacer-armed copper(II) complexes // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Series «Biology, chemistry». – 2009. – V.22 (61). – № 2. – P. 212-219.

Results of magnetic investigation of three copper(II) spacer-armed complexes with acylhydrazones of the carboxylic acids (dinuclear complex of the glutaric acid salicylidenhydrazone, dinuclear complex of the isophthalic acid and 2-hydroxyacetophenone and trinuclear complex of the trimesic acid salicylidenhydrazone) were described. The weak exchange coupling with $-2J = 1-2 \text{ cm}^{-1}$ were detected. The intermolecular oxo-bridges formation leads to overall ferromagnetic or antiferromagnetic interactions ($zJ' \approx \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$).

Keywords: copper(II) complexes, acylhydrazones, magnetism.

Поступила в редакцію 05.05.2009 г.