

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В.И. ВЕРНАДСКОГО

---

*На правах рукописи*

Замниус Екатерина Анатольевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С  
АЦИЛДИГИДРАЗОНАМИ АМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Шульгин В.Ф.

Симферополь – 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 Полиядерные координационные соединения на основе гидразонов дикарбоновых кислот (Обзор литературы)	11
1.1 Особенности строения ацилгидразонов	11
1.2 Координационные соединения спейсерированных гидразонов	16
1.3 Получение полиядерных комплексов методом самоорганизации	27
ГЛАВА 2 Материалы и методы исследования	37
2.1 Исходные соединения и препараты	37
2.2 Синтез органических лигандов	37
2.3 Синтез исследуемых координационных соединений	41
2.4 Методы исследования синтезированных соединений	43
ГЛАВА 3 Биядерные координационные соединения меди(II) с диацилгидразонами аминокрбоновых кислот	48
3.1 Обоснование выбора объекта исследования	48
3.2 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения биядерных комплексов меди с ацилгидразонами аминокрбоновых кислот	50
3.3 Спектры ЭПР и магнетохимия спейсерированных координационных соединений меди(II) с ацилгидразонами аминокрбоновых кислот	60
3.4 Координационное соединение меди с салицилиденгидразоном салицилидениминоглутаровой кислоты	69
ГЛАВА 4 Биядерные комплексы меди(II) с биспиколил-амидразонами	78

4.1 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения	78
4.2 Исследование обменных взаимодействий между парамагнитными центрами	85
Глава 5 Спейсерированные координационные соединения на основе дигидразонов иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот	89
Выводы	110
Список литературы	112

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

DMCO	диметилсульфоксид
ДТА	дифференциальный термический анализ
ИКС	инфракрасная спектроскопия
СДО	спектр диффузного отражения
СТС	сверхтонкая структура
РСТА, РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
$\text{AcO}^-$	ацетат-анион
$A_{\text{cu}}$	константа сверхтонкой структуры
$a_{\text{cu}}$	константа сверхтонкого взаимодействия
$D$	параметр расщепления в нулевом поле
$\text{Et}$	этильный радикал
$g$	$g$ -фактор
$\mathbf{H}$	гамильтониан
$L, \text{H}_nL$	лиганд
$-2J$	параметр обменного взаимодействия
$\text{M}^{n+}$	катион металла
$\text{Me}$	метильный радикал
$\text{MeCN}$	ацетонитрил
$\text{MeOH}$	метанол
$\text{Ph}$	фенильный радикал
2роар	пиридин-2,6-дикарбоновая кислота
$\text{Py}$	пиридин
$\text{R}$	органический радикал
$\text{Solv}$	растворитель

$\mu_B$	магнетон Бора
$\mu_{\text{eff}}$	эффективный магнитный момент
$\chi_M$	молярная магнитная восприимчивость

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Современный этап развития координационной химии характеризуется переходом от традиционного алгоритма исследования по схеме "состав – структура – свойства" к целенаправленному синтезу соединений с заранее заданными свойствами. Это обусловлено поиском материалов нового поколения для разных отраслей науки и техники, в том числе магнитных материалов на основе координационных соединений [1–3]. Уникальные координирующие возможности ряда органических лигандов в сочетании с особенностями переходных металлов позволяют получать комплексы с разной топологией и магнитным поведением. Используя органические лиганды, можно добиться объединения в одной молекуле нескольких парамагнитных центров, что приводит к проявлению корпоративных эффектов, среди которых наибольший интерес вызывает молекулярный магнетизм и спиновые переходы.

Несмотря на большое число полиядерных координационных соединений, описанных в литературе, ряд комплексов данного типа остается мало изученным. К их числу относятся спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот. Варьирование природы хелатирующих фрагментов, а также природы мостиковой группы, их соединяющей, позволяет создавать на базе лигандов данного типа координационные соединения, разные по строению и свойствам. В то же время в литературе отсутствуют сведения о комплексах катионов металлов с гидразонами дикарбоновых кислот, содержащими в качестве спейсера замещенные полиметиленовые цепочки. Между тем исследование координационных соединений с бинуклеирующими лигандами данного типа может позволить решить вопрос о механизмах проведения обменных взаимодействий между парамагнитными катионами через углеводородный спейсер на большие расстояния (6-10 Å) [4–5].

**Цель и задачи исследования.** Целью настоящей диссертационной работы является исследование особенностей строения и физико-химических свойств биядерных координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами аминокислот.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать и реализовать на практике синтетические подходы к координационным соединениям меди(II) со спейсеризованными гидразонами и диацетилгидразонами.

2. Установить состав и изучить строение полученных координационных соединений.

3. Исследовать спектры ЭПР и определить параметры эффективного спинового гамильтониана синтезированных комплексов.

4. Исследовать магнитные свойства синтезированных комплексов.

**Научная новизна полученных результатов.**

Впервые проведено целенаправленное и систематическое исследование спейсеризованных биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами N-замещенных аминокислот. Получены, структурно и спектрально охарактеризованы 25 новых координационных соединений меди(II), никеля(II) и цинка.

Впервые синтезированы и изучены спейсеризованные биядерные комплексы, содержащие катионы меди(II), связанные двумя алифатическими мостиками.

Впервые для спейсеризованных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами алифатических аминокислот обнаружено образование в твердом состоянии межмолекулярных фенольных мостиков между катионами меди, которые приводят к организации полимерных или димерных ассоциатов.

Установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса растворов ряда исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается

сверхтонкая структура из семи линий, указывающая на реализацию слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, разделенных расстоянием 6 – 10 Å.

Впервые для биядерных комплексов меди(II) с алифатическим спейсером зарегистрирована перестройка спектра ЭПР, содержащего сверхтонкую структуру из четырех линий, в спектр из семи линий СТС при увеличении температуры раствора.

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

**Практическая значимость работы.** Результаты работы могут быть использованы при синтезе новых координационных соединений с заданными магнитными свойствами (молекулярные парамагнетики со слабым антиферромагнетизмом). Материалы диссертации используются при подготовке специальных курсов «Структурная координационная химия» и «Супрамолекулярная химия» направления подготовки 04.04.01 Химия магистерской программы «Физико-неорганическая химия», а также при чтении лекций дисциплин "Строение молекул" и "Координационная химия" образовательной программы 04.03.01 Химия на факультете биологии и химии Таврической академии ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

**На защиту выносятся следующие положения:**

- общие синтетические подходы к спейсерированным координационным соединениям меди(II) на основе ацилдигидразонов N-замещенных аминокислот, а также к линейным трехъядерным гомо- и гетероядерным комплексам меди(II).
- результаты исследования молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений.



- результаты исследования гомо- и гетероядерных координационных соединений меди(II) методами спектроскопии ЭПР и магнетохимии.

**Личный вклад соискателя** заключается в синтезе лигандов и координационных соединений на их основе. Элементный анализ полученных соединений (содержание металла) и их исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии выполнены в основном автором. Исследование спектров ЭПР проведено совместно с к.х.н., доцентом В.Я. Зуб (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко) и д.х.н., профессором В.В. Мининым (ИОНХ РАН, г. Москва). Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с д.х.н., профессором Э.Б. Русановым (Институт органической химии НАН Украины) и Г.Г. Александровым (ИОНХ РАН, г. Москва). Магнетохимические исследования выполнены в университете Палаского совместно с доктором И. Немецем, также в ИОНХе РАН совместно с д.х.н. В.В. Мининым и к.х.н. Н.Н. Ефимовым. Постановка задачи исследования, интерпретация и анализ полученных данных и результатов работы проведены совместно с научным руководителем д.х.н., проф. Шульгиным при участии к.х.н., доц. О.В. Конника и к.х.н., доц. А.Н. Гусева.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертационной работы представлены на XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry" (Sevastopol, 2011, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014), XI Всеукраинской конференции студентов и аспирантов «Сучасні проблеми хімії» (Киев, 2010), XV конференции молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины с международным участием (Одесса, 2013), XLII и XLIII научных конференциях профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов Таврического национального университета имени В.И. Вернадского (Симферополь, 2013, 2014).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей в научных журналах, 5 из них в журналах, активных в наукометрических базах Web of Science и Scopus, а также тезисы 4 докладов. Получен 1 патент Украины на полезную модель.

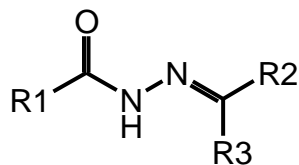
**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из Введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников литературы (110 наименований) и одного приложения. Работа изложена на 126 страницах печатного текста, содержит 54 рисунка и 12 таблиц.

## ГЛАВА 1.

### Полиядерные координационные соединения на основе гидразонов дикарбоновых кислот (Обзор литературы)

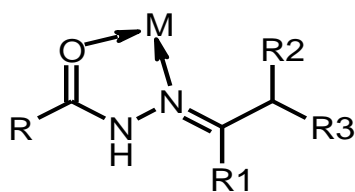
#### 1.1 Особенности строения ацилгидразонов

Одним из наиболее привлекательных объектов в современной координационной химии являются полиядерные координационные соединения переходных металлов. Наличие неспаренных электронов в центральных атомах приводят к реализации разнообразных эффектов коллективного магнетизма, среди которых наиболее интересными можно считать обменные взаимодействия, молекулярный магнетизм и спиновые переходы. Данные явления, по мнению многих авторов, могут лечь в основу новых материалов для наноэлектроники, сенсорики и катализа [6–12]. Однако на сегодняшний день целенаправленный синтез комплексов с заданной структурой и свойствами является сложной задачей. Подавляющее число полиядерных кластеров образовано за счет «сшивки» ионов металлов мостиковыми фрагментами небольшого размера: галогенид-, гидроксид- и ацетат-анионы. Подобные соединения характеризуются небольшим, порядка 3 Å, расстоянием между парамагнитными центрами [13]. В тоже время, информация о строении и свойствах полиядерных соединений со значительным расстоянием металл-металл в литературе встречается значительно реже. Удобными лигандами для синтеза спейсированных кластеров, т.е. полиядерных комплексов с пространственно разделенными парамагнитными центрами, служат производные поликарбоновых кислот. Среди подобных пролигандов особое внимание привлекают ацилгидразоны – продукты конденсации ацилгидразинов и карбонильных соединений (I) [13–15].

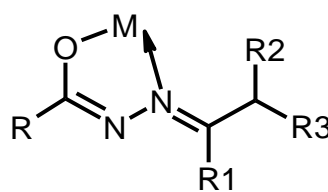


I

Наличие неподеленных электронных пар на атомах азота и кислорода гидразидного фрагмента благоприятствует образованию стабильных пятичленных хелатных циклов.



II



III

Следует отметить, что азометиновые производные, к которым относятся и ацилгидразоны, не образуют устойчивых комплексов, даже при замыкании хелатных циклов. Введение в молекулу функциональных групп с атомом водорода, способным замещаться на металл (-ОН, -СООН, -SH), либо групп, содержащих донорные атомы, расположенные таким образом, что создается возможность образования дополнительных пяти- или шестичленных хелатных циклов, приводит к образованию прочных координационных соединений. К наиболее перспективным с данной точки зрения карбонильным фрагментам относятся остатки салицилового альдегида и его аналогов.

Возможность получения полиядерных комплексов на основе гидразонов монокарбоновых кислот и 3d-металлов существенно ограничены. При этом наиболее изучены димеры на основе салицилиденгидразонов, в которых центральные атомы связаны за счет образования оксомостиков. Например, реакция салицилиденгидразонов алифатических карбоновых кислот с хлоридом меди(II) приводит к получению биядерных комплексов с амидной формой гидразонов, структура которых подтверждена данными рентгеноструктурного анализа [16].

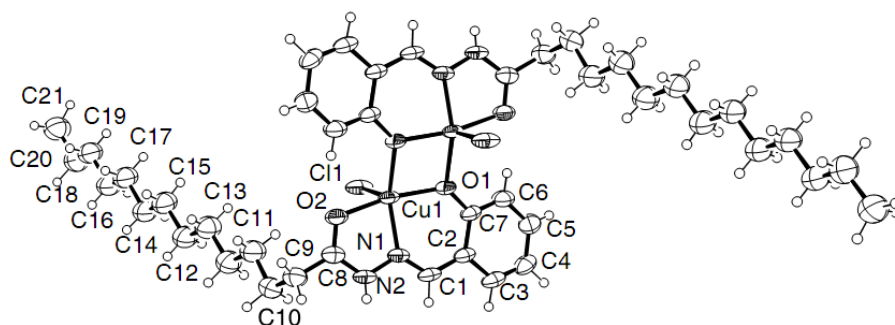
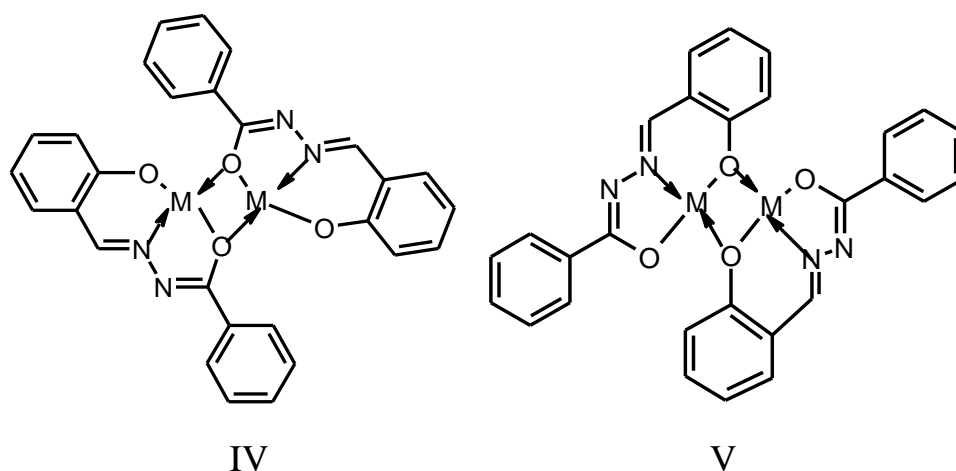


Рисунок 1.1 Структура биядерного комплекса меди(II) с салицилиденгидразоном тетрадекановой кислоты.

Аналогичные по строению димерные комплексы получают при взаимодействии солей никеля и цинка с салицилиденгидразонами алифатических кислот. Особенностью строения таких комплексов является образование биядерного фрагмента за счет мостиковой функции феноксильного атома кислорода. Следует отметить, что комплексообразование салицилиденгидразонов ароматических кислот приводит к биядерным комплексам двух типов, отличающихся природой мостикового атома [13, 17, 18].



Для указанных димеров характерна реализация сильных обменных взаимодействий по механизму сверхобмена через мостиковый атом кислорода. Детальный структурный и магнетохимический анализ таких комплексов показывает заметную чувствительность значения обменного параметра  $-2J$  к величине валентного угла  $\varphi$  (Cu-O-Cu) [19]. При наиболее типичном значении  $\varphi = 130\text{--}140^\circ$  реализуется антиферромагнитное взаимодействие с вели-

чиной  $-2J \sim 100 \text{ см}^{-1}$ . При искажении координационного полиэдра значение валентного угла может уменьшаться до  $90^\circ$ , что приводит к реализации ферромагнитного взаимодействия. Доля антиферромагнитного взаимодействия линейно уменьшается также при увеличении расстояния между атомами меди. Зависимость значения параметра  $-2J$  от угла  $\varphi$  и расстояния между центральными атомами  $d$  приближенно описывается следующими выражениями [20]:

$$\begin{aligned} -2J &= 77,6\varphi - 7555 \\ -2J &= 40,6d - 13389 \end{aligned} \quad (1.1)$$

Приведённые зависимости позволяют получать молекулы с заданными магнитными свойствами от антиферромагнитных к ферромагнитным за счет варьирования строения комплексов.

Проведение реакции комплексообразования в присутствии оснований Льюиса, таких как пиридин и морфолин, приводит к разрыву оксомостиков и образованию моноядерных комплексов с депротонированной имидольной формой гидразона (рисунок 1.2а) [13]. Пиридиновые аддукты димерной структуры довольно редки и представлены единичными случаями. Строение подобного димера представлено на рисунке 1.2б [21].

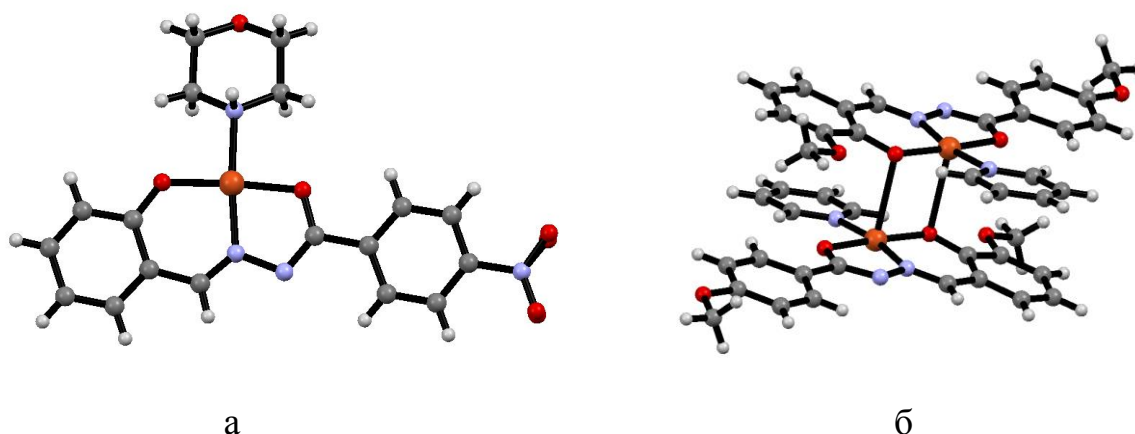
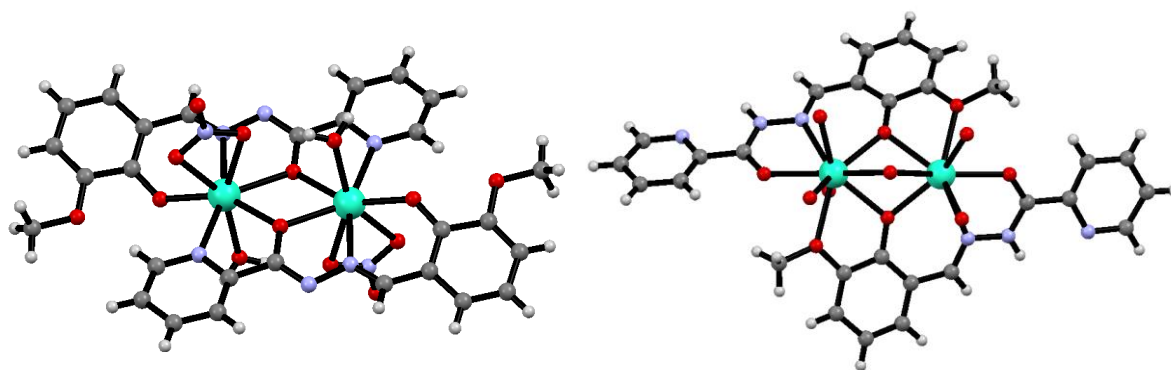


Рисунок 1.2 а) Моноядерный морфолиновый аддукт меди(II) и салицилиденгидразона 4-нитробензойной кислоты. б) Биядерный пиридиновый аддукт меди(II) на основе 3-метокси-2-гидроксibenальдегида и гидразида 4-метоксибензойной кислоты.

До недавнего времени координационные соединения лантанидов с ацилгидразами оставались вне фокуса внимания исследователей. Только в последнее десятилетие появилось несколько интересных работ посвященных, в первую очередь, комплексам диспрозия [22–26]. Интерес к таким соединениям был обусловлен поиском комплексов, проявляющих свойства молекулярных магнитов. В отличие от металлов первого переходного ряда, лантаниды проявляют координационные числа от восьми и выше, поэтому для заполнения всех координационных мест гидразоны часто выполняют мостиковую функцию, связывая два и более атома металла. В зависимости от условий проведения комплексообразования, салицилиденгидразоны могут координироваться как в монодепротонированной (амидной) так и в бидепротонированной (иминной) форме. Интересно, что проведение реакций комплексообразования в нейтральной или слабощелочной средах в качестве мостикового выступает атом кислорода феноксидного фрагмента, в то время как в сильнощелочных средах роль мостика выполняет амидный атом кислорода (рисунок 1.3).



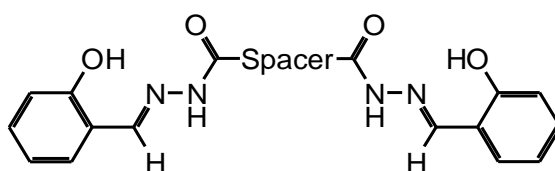
*Рисунок 1.3 Молекулярное строение биядерных комплексов диспрозия с ацилгидразами [22].*

Большое сродство ионов лантанидов к атому кислорода, позволяет получать координационные соединения с большей ядерностью при наличии дополнительных донорных центров в молекуле гидразона. Так, комплекс

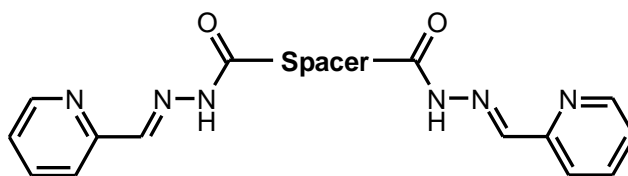
$[\text{Dy}_4(\text{L})_4(\text{MeOH})_6]$  ( $\text{H}_2\text{L}$  – 2-гидрокси-3-метоксифенилметиленидгидразон 2-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты) имеет четырёхядерное строение [25]. Интерес к описанным комплексам обусловлен их уникальными магнитными свойствами, связанными с двумя факторами: высоким значением магнитного момента и значительной анизотропией спин-орбитального расщепления Крамерсовского дублета иона диспрозия(III) ( $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $J = 15/2$ ). Указанные выше комплексы проявляют медленный спад намагниченности, характерный для молекулярных магнитов, при температуре от 4 до 30 К.

## 1.2 Координационные соединения спейсерированных гидразонов

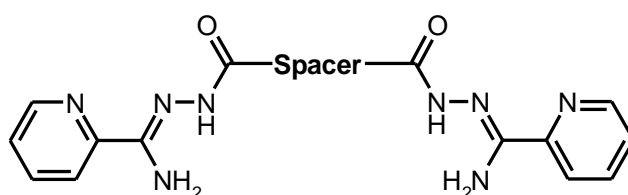
Молекулы ацилдигидразонов дикарбоновых кислот являются классическим примером дитопных лигандов, способных связывать два и более атома металла. Можно выделить три основных класса дигидразонов такого типа, отличающиеся природой хелатирующего фрагмента: биссалицилиденгидразоны (IV), биспиридинкарбальдегидгидразоны (V) и биспиколиламидразоны (VI):



VI



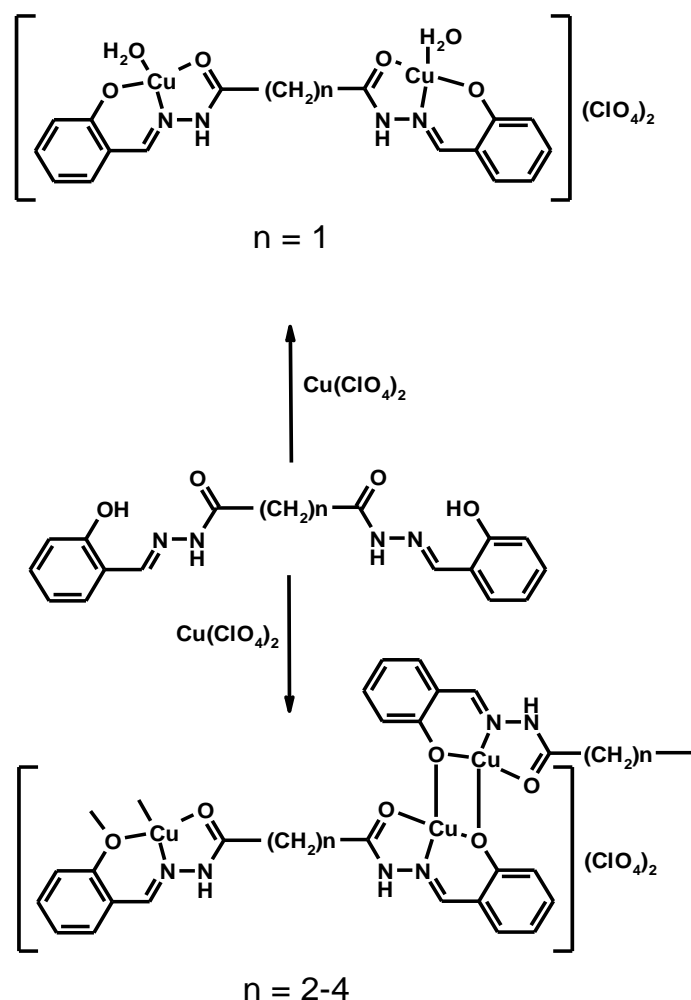
VII



VIII



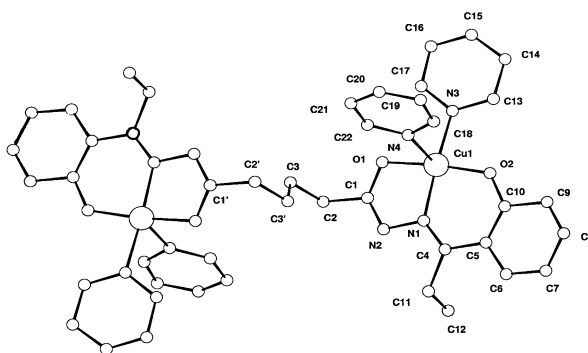
В качестве мостиковой или спейсерной группы может выступать как алифатический, так и ароматический фрагмент. Причем мостиковая группа также может содержать донорные центры [15]. Комплексы меди(II) с первым типом лигандов описаны в литературе достаточно подробно. Установлено, что реакция перхлората меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами в кислой среде может приводить как мономерным биядерным комплексам (производное малоновой кислоты), так и к полимерным комплексам, в которых биядерные фрагменты соединены фенокисимостиками (производные янтарной, глутаровой и адипиновой кислот) по следующей схеме [26].



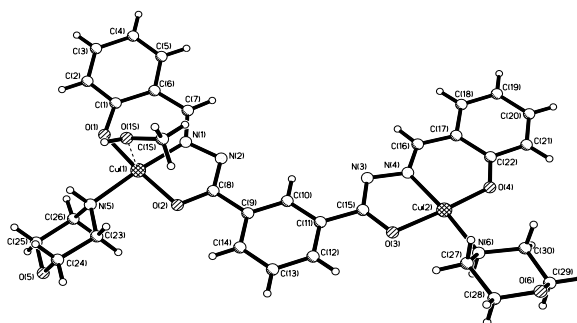
Строение комплексов каждого типа подтверждено прямым рентгено-структурным анализом. Было установлено, что органические лиганды координированы в однократно депротонированной амидной форме. Комплексы

крайне слабо растворимы в большинстве органических растворителей. Высокая устойчивость комплексов ( $\lg \beta$  варьирует от 17 до 19) позволяет комплексам растворяться в неорганических кислотах без разрушения.

Пиридиновые аддукты комплексов меди(II) с тетрадепротонированной формой салицилиденгидразонов алифатических и ароматических дикарбоновых кислот привлекают повышенное внимание в качестве объектов, в которых обменные взаимодействия могут быть зарегистрированы не только с помощью методов магнетохимии в твердом состоянии, но и методом ЭПР в растворах. Все комплексы данного типа представляют собой молекулярные димеры с расстоянием металл–металл от 6 до 10 Å [27-31]. Типичные представители данного класса координационных соединений представлены на рисунках 1.4 и 1.5.



*Рисунок 1.4 Структура комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона [28].*



*Рисунок 1.5 Структура морфолинового аддукта комплекса меди(II) с дигидразоном изофталевой кислоты и салицилового альдегида [31].*

Относительно высокая растворимость данных димеров позволила детально изучить спектры ЭПР их растворов. Было установлено, что, несмотря на большое расстояние медь–медь, спектры ЭПР комплексов с числом метиленовых звеньев от одного до четырех содержат все признаки обменных димеров: СТС из семи линий от двух ядер меди, тонкую структуру и сигналы запрещенного перехода. Это позволяет, не прибегая к трудоемким исследованиям, контролировать получение димерных фрагментов и может быть использовано при целенаправленном синтезе полимерных комплексов.

Замена центрального атома в комплексах с бис(салицилиден)-гидразами в ряде случаев приводит к принципиальному изменению строения комплексов. Так, железо(II) с данным классом лигандов образуют два типа координационных соединений в зависимости от длины спейсера. При коротком спейсере (от одного до четырех метиленовых звеньев) образуются биядерные частицы состава  $[\{Fe(H_2L)\}_2]^{2+}$ . При более длинном спейсере образуются моноядерные комплексы  $[Fe(HL)]$  с замыканием макроцикла (рисунки 1.6 и 1.7 [32]).

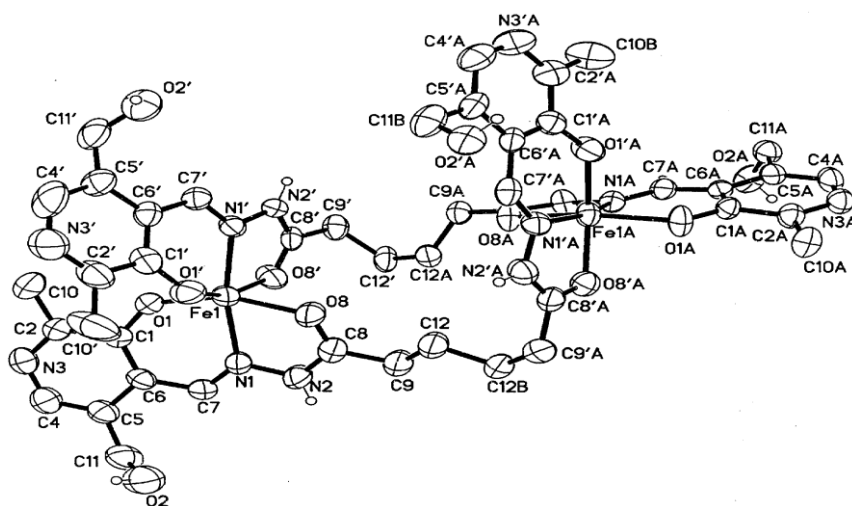


Рисунок 1.6 Биядерный комплекс с дитиридоксальгидразоном ( $H_4L^n$ , где  $n=4$ ) состава  $[\{Fe(H_2PL^4)\}_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ .

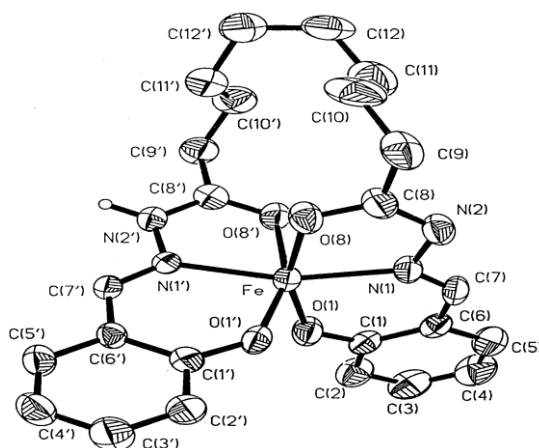
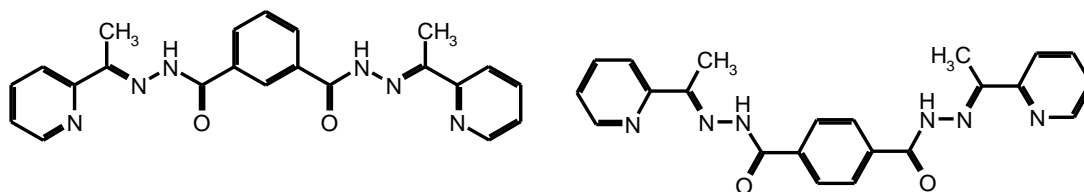


Рисунок 1.7 Мономерный комплекс с бис(салицилиден)гидразоном ( $H_4L^n$ , где  $n=8$ ) состава  $[Fe(HL^8)] \cdot 2.5H_2O$ .

Следует отметить, что такое кардинальное изменение строения комплексов с бис(салицилиден)гидразами описано только для железа(II). Для комплексов  $VO^{2+}$  [33], Ni(II) [34], Sn(II) [35],  $MoO_2^{2+}$  [36], характерной оказалась биядерная структура, аналогичная соединениям меди(II).

Второй тип лигандов – бис(пиридинкарбальдегид)гидразоны также достаточно хорошо изучен как матрица для получения биядерных и тетраядерных комплексов [37, 38]. Однако соединений такого типа с объективно доказанным строением крайне мало. Установлено, что в случае жесткой мостиковой группы (1,3-фенилен- или 1,4-фенилен-) реакция нитрата цинка с соответствующими гидразами приводит к образованию тетраядерных комплексов (рисунок 1.8) [37].



IX

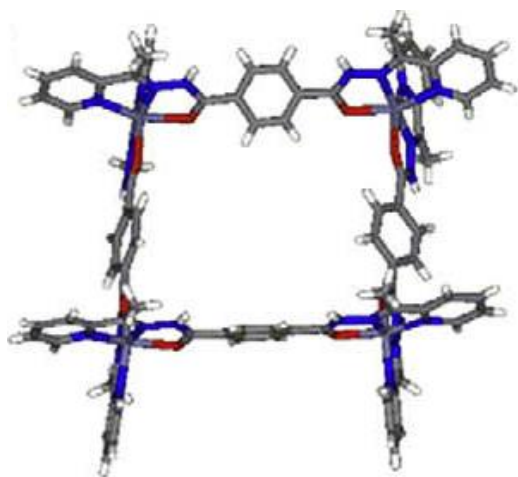


Рисунок 1.8а Структура цинкового комплекса с бисгидразоном изофталевой кислоты и 2-ацетилпиридина.

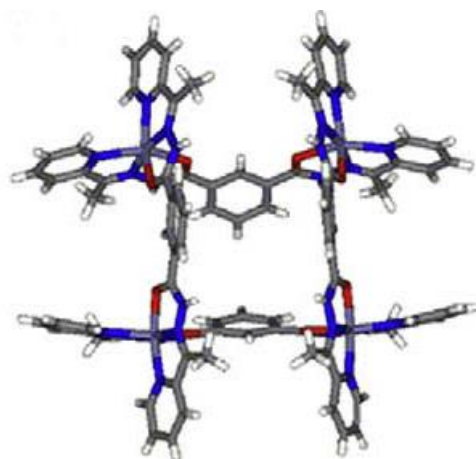


Рисунок 1.8б Структура цинкового комплекса с бисгидразоном терефталевой кислоты и 2-ацетилпиридина.

При переходе к лигандам с алифатическим спейсером основными продуктами реакции являются биядерные комплексы состава  $Me_2L_2X_4$  (где L – дигидразон, X – однозарядный анион). В литературе описаны комплексы Ni(II), Zn, Cd и Co(III) с малонилгидразоном 2-ацетилпиридина. Установлено их молекулярное строение (рисунок 1.9) и изучены биологические свойства [39–41].

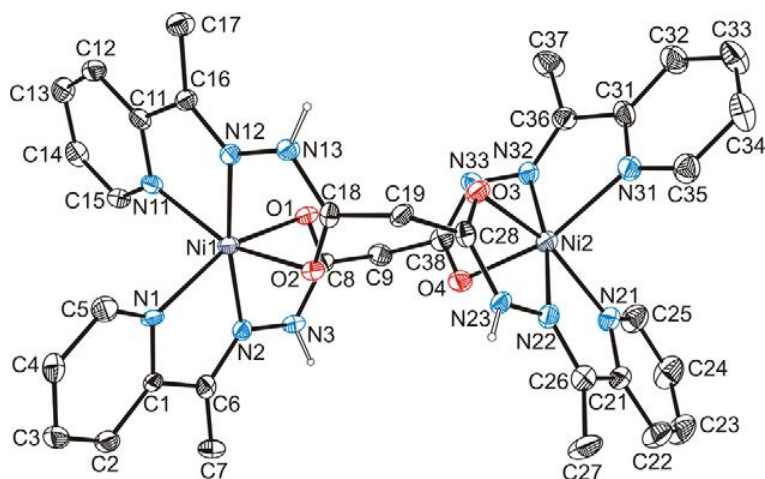
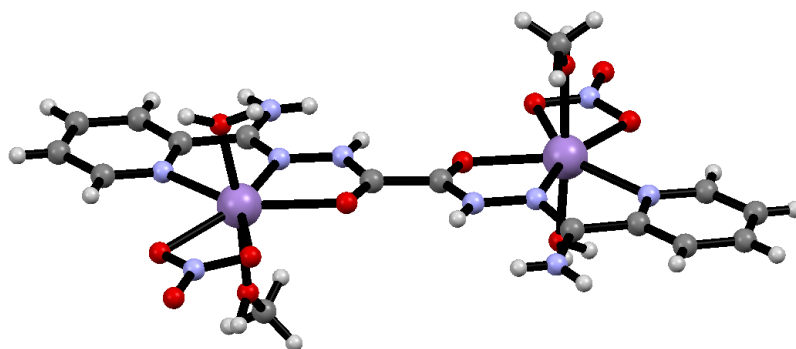


Рисунок 1.9 Строение никелевого комплекса с продуктом конденсации гидразида малоновой кислоты с 2-ацетилпиридином.

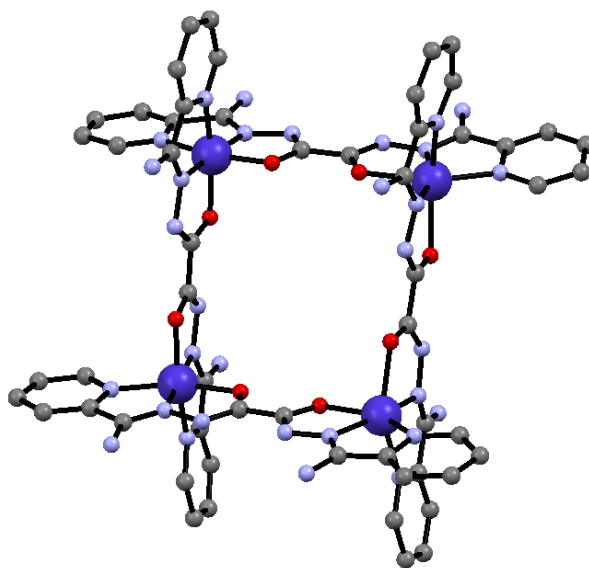
Небольшое число описанных в литературе комплексов с дигидразонами пиридин-2-ил-карбальдегида, по-видимому, связано с гидролитической нестойкостью лиганда в присутствии катионов металла [39].

Родственные предыдущему типу лигандов бис(пиколил)амидразоны представлены значительно шире. Группа проф. Л. Томпсона синтезировала и исследовала серию таких лигандов с жесткой мостиковой группой и установила общие закономерности комплексообразования [42]. Было показано, что для оксалиламидразонов количество атомов металла в комплексе определяется не только соотношением реагентов, но и природой металла. Так, для Mn(II) характерно образование биядерных частиц (рисунок 1.10). Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что комплекс подчиняется закону Кюри-Вейса и не проявляет значительных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.



*Рисунок 1.10 Структура биядерного комплекса марганца(II) с бистиколилоксалиламидразоном.*

Для комплексов Ni(II), Co(II), Fe(II), Zn(II) и Cu(II) с данным лигандом были получены тетраядерные комплексы. При этом в ходе синтеза два из четырех атомов Co(II) и Fe(II) окисляются кислородом воздуха до степени окисления +3. Структура комплекса Co(II)/Co(III) представлено на рисунке 1.11.



*Рисунок 1.11 Структура тетраядерного комплекса кобальта(II)/(III) с бис(никотилоксалил)амидразоном.*

Во всех случаях центральные атомы гексакоординированы и находятся в окружении четырех атомов азота и двух атомов кислорода. Лиганд координируется с потерей одного протона. Ядерный остов образует искаженный квадрат с расстояниями Co(1) ... Co(2) 7,251 Å, Co(2) ... Co(4) 6,699 Å, Co(3) ... Co(4) 6,791 Å и Co(1) ... Co(3) 6,758 Å. Аналогичное строение имеют комплексы Zn(II), Fe(II)/Fe(III) и Cu(II). Однако комплекс никеля того же состава отличается по строению. Атомы никеля координированы шестью атомами азота, а ядерный остов образует тетраэдр, приведенный на рисунке 1.12. Описанные четырехядерные комплексы парамагнитных металлов проявляют свойства парамагнетиков со слабым антиферромагнетизмом. Слабые взаимодействия, очевидно, связаны со значительным расстоянием между парамагнитными центрами [42].

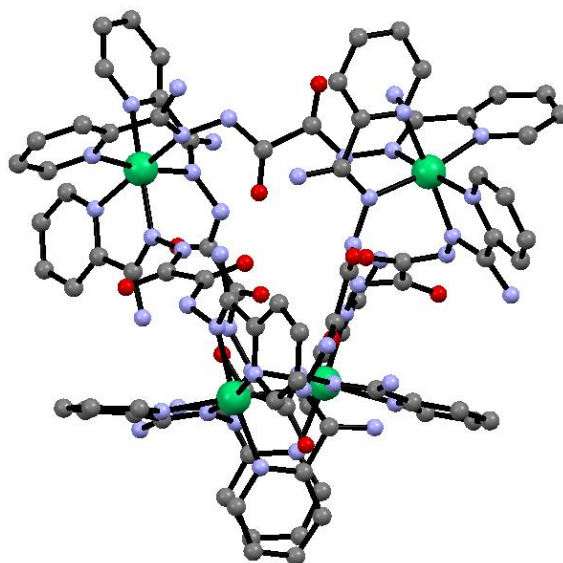
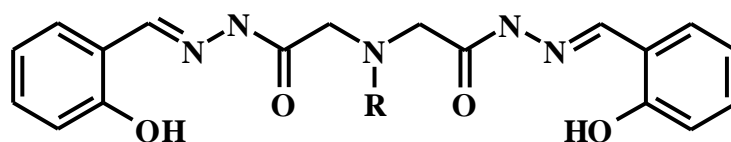


Рисунок 1.12 Структура тетраэдрического комплекса никеля(II) с бис(салицилиден)оксалиламидразоном.

Таким образом, анализ имеющихся литературных данных позволяет сделать заключение, что использование дигидразонов в качестве матриц для сборки полиядерных комплексов, позволяет получать в основном соединения, содержащие от двух до четырех атомов металлов. Дальнейшее расширение связывающей способности гидразонов может быть достигнуто за счет введения донорных атомов в спейсер. Примерами таких лигандов являются бис(салицилиден)гидразоны иминодиуксусной кислоты (VIII).



R - H, CH<sub>3</sub>

X

Взаимодействием таких гидразонов (H<sub>2</sub>L) с солями меди(II) была получена серия координационных соединений состава: Cu<sub>3</sub>LCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>LSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>MeLCl<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Cu<sub>3</sub>MeL(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и



$\text{Cu}_3\text{MeL}(\text{SO}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [43]. Рентгеноструктурным анализом установлено, что комплекс  $\text{Cu}_3\text{MeL}(\text{SO}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  состоит из трехядерных фрагментов, соединенных сульфат-анионом в гексаядерный блок. Два гидразонных фрагмента связывают два катиона меди. Третий атом меди координирован центральным атомом азота и амидными атомами азота гидразонного фрагмента. Между центральным ионами меди и терминальными атомами меди реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия с  $-2J = 118,8 \text{ см}^{-1}$ .

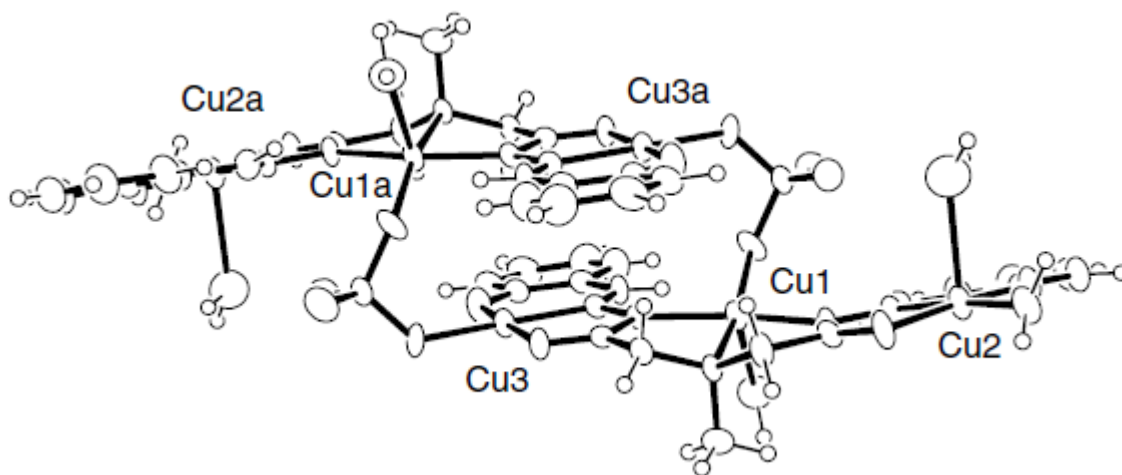
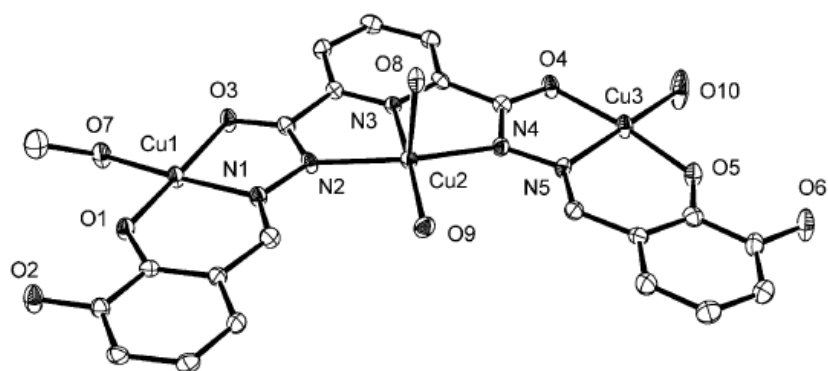


Рисунок 1.13 Структура комплекса  $\text{Cu}_3\text{MeL}(\text{SO}_4)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с бис(салицилиден)-гидразоном *N*-метилиминодиуксусной кислоты.

При взаимодействии бис(салицилиден)гидразона иминодиуксусной кислоты с перхлоратом меди(II) получено координационное соединение состава  $\text{Cu}_6\text{L}_2(\text{DMCO})_5(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , представляющее собой полимер, построенный из трехядерных фрагментов, соединенных феноксимостиками [44].

Близкое координационное поведение демонстрируют дигидразоны пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты. Взаимодействием таких гидразонов с нитратом и перхлоратом меди(II) получены трехядерные комплексы [45, 46]. Структура нитратного комплекса, установленная по данным рентгеноструктурного анализа, представлена на рисунке 1.14.



*Рисунок 1.14 Структура комплекса меди с дигидразоном пиридиндикарбоновой кислоты и 3-метоксисалицилового альдегида.*

Два катиона меди координированы гидразонными хелатирующими фрагментами, которые находятся в дважды депротонированной имидольной форме. Четвертое место в координационной сфере одного атома меди занимает молекула воды. Координационная сфера второго атома меди построена донорными атомами гидразона, атомами кислорода нитрат-аниона и молекулы метанола. Третий атом меди координирован центральным атомом азота и амидными атомами азота гидразонного фрагмента, а также атомом кислорода молекулы воды.

Замена одного из салицилиденовых фрагментов на пиколиламидразонный приводит к образованию комплекса гексаядерного строения, в котором два трехядерных фрагмента соединены мостиковыми перхлорат-анионами (рисунок 1.15) [46]. Терминальные атомы меди в перхлоратном комплексе координированы одинаково. Координационный полиэдр образован атомами азота гидразонного фрагмента и атомом кислорода гидроксильной группы. Четвертое место сильно искаженного основания пирамиды занимает атом кислорода молекулы ДМСО. В вершине координационного полиэдра находится атом кислорода второй молекулы ДМСО. Пентакоординированный центральный атом меди связан атомом азота пиридинского спейсера и ато-

мами азота двух гидразонных фрагментов. Оставшиеся места координационной сферы занимают атомы кислорода молекул ДМСО и воды.

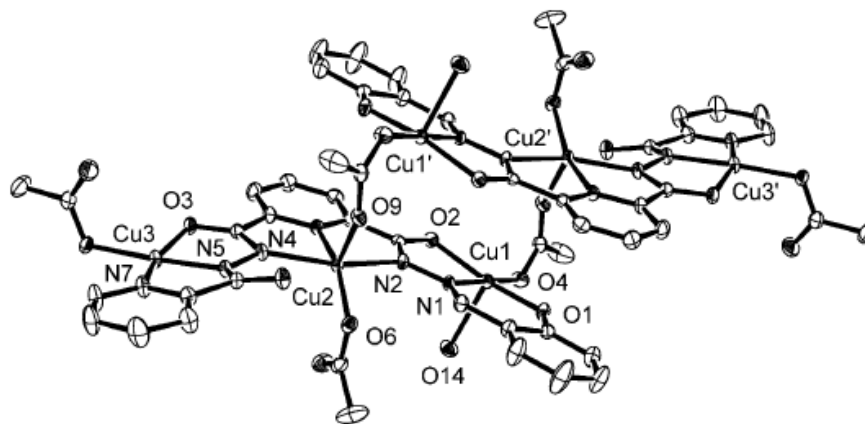


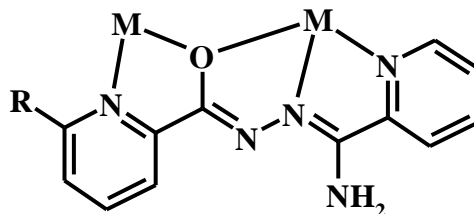
Рисунок 1.15 Молекулярная структура комплексного катиона в гексаядерном комплексе  $[Cu_3L(DMSO)_5(H_2O)](ClO_4)_2$ , где  $H_4L$  - дигидразон 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты.

Приведенные примеры показывают, что введение в спейсер донорного атомов позволяет увеличить ядерность образующихся комплексов до трех. В некоторых случаях, удастся получить полимерные соединения за счет образования дополнительных мостиков между трехядерными фрагментами.

### 1.3 Получение полиядерных комплексов методом самоорганизации

Одним из интересных направлений синтеза полиядерных кластеров на основе гидразонов, является метод самоорганизации или самосборки. При реализации этого метода используются политопные лиганды, образующие сопряженные хелатирующие циклы [47–50]. Соответственно, при взаимодействии подобного лиганда с ионом переходного металла лиганд «вынуждает» металл координироваться нужным образом, что позволяет получить  $[n_xn]$ -сети, где  $n$  определяется числом хелатных циклов. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при использовании политопных лигандов на основе гид-

разида 2-пиридинкарбоновой кислоты с двумя смежными хелатирующими циклами (IX). Данные лиганды используют для получения сеток типа  $[2 \times 2]$ .



**роар (R = H)**

**рсоар (R = COOH)**

### XI

Подобное расположение донорных центров позволяет получить гомо- и гетеротетраядерные сети с переходными металлами: Mn(II), Cu(II), Co(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II) [51–55]. В полученных соединениях расстояния между атомами металла составляет порядка 4 Å, а достаточно большой угол в мостиковом фрагменте М-О-М приводит к антиферромагнитному характеру обменных взаимодействий в комплексах с Mn(II), Co(II), Ni(II). Строение комплекса, образованного при взаимодействии рсоар с нитратом меди представлено на рисунке 1.16. Соединение представляет собой сеть, содержащую четыре шестикоординированных катиона меди, расположенные в вершинах квадрата и соединенные оксомостиками. Молекулы лиганда расположены попарно параллельно над и под базальной плоскостью. Расстояние Cu...Cu лежит в диапазоне 3,97–4,05 Å, а угол Cu-O-Cu составляет 139,2–140,5°. Координационный полиэдр претерпевает искажение Яна – Тейлера, из-за чего происходит удлинение мостиковой связи с кислородом. Экваториальная плоскость меди повернута на 90° по отношению к соседним металлическим центрам. Такое строение приводит к ферромагнитному характеру обменных взаимодействий с  $-J = 7,2 \text{ см}^{-1}$ . Полости сеток заполнены молекулами воды. Водородные связи обеспечивают межмолекулярные обменные взаимодействия между тетраядерными кластерами в сетях.

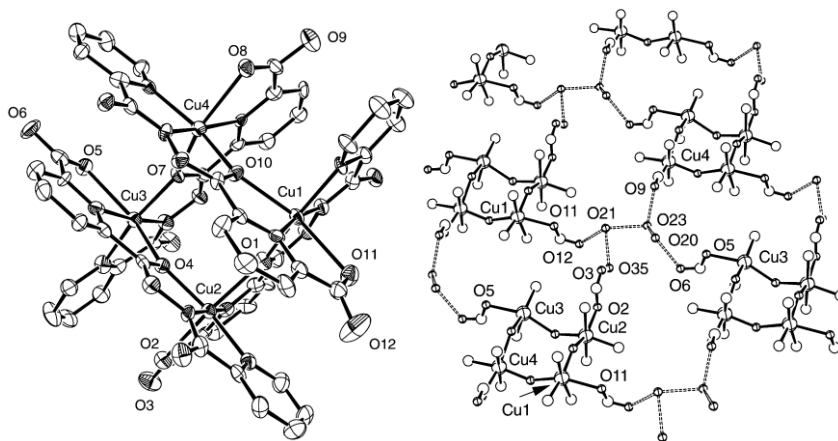


Рисунок 1.16 Структура комплекса  $[Cu_4(psoar-H)_2(psoar-2H)_2](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ .

Наряду с гомоядерными комплексами сетчатого строения в литературе описаны и гетероядерные координационные соединения, например,  $[Fe(III)_2M_2]$ , где  $M = Mn(II), Co(II), Ni(II)$  [56]. Сборка подобных соединений происходит в несколько этапов. На первом этапе получают моноядерный комплекс состава  $[Fe(Hproar-H)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  ( $Hproar-H$  – формально нейтральный лиганд с депротонированным атомом O1 и протонированным атомом N5), строение которого представлено на рисунке 1.17.

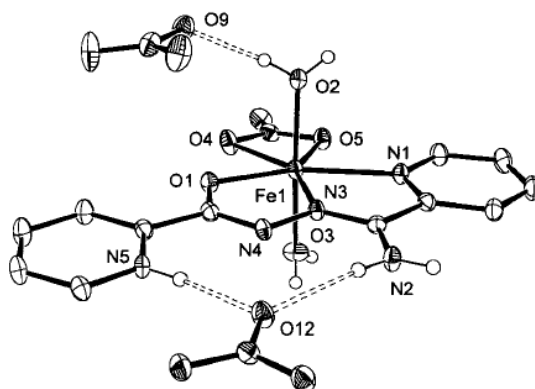


Рисунок 1.17 Структура комплекса  $Fe(Hproar-H)(NO_3)(H_2O)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

Координационный полиэдр представляет собой пентагональную бипирамиду. Ион  $Fe^{3+}$  расположен в экваториальной плоскости и связан с лигандом через два атома азота и один атом кислорода, в результате чего становятся возможными два варианта дальнейшей координации:

- связывание второго иона металла с лигандом через N2-N4-N5 с возможностью реализации  $\mu$ -N-N мостика между ионами металлов;
- связывание второго иона металла с лигандом через атомы N5 и O1; в этом случае между атомами металлов образуется оксо-мостик (при этом фенольное кольцо повернуто на  $180^\circ$ ).

Координация второго типа реализуется при взаимодействии моноядерного комплекса железа с перхлоратом меди(II) [52]. Продукт реакции – гетерометаллический четырехядерный комплекс типа  $[2 \times 2]$ , состава  $[(\text{проар-Н})_4\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , строение которого представлено на рисунке 1.19.

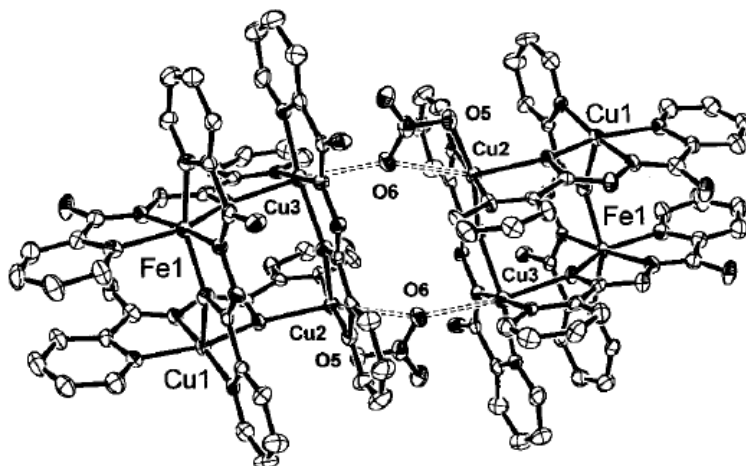


Рисунок 1.19 Молекулярная структура комплекса  $[(\text{проар-Н})_4\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{NO}_3)]_2(\text{NO}_3)_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Комплекс содержит две субъединицы  $[\text{FeCu}_3(\mu\text{-O})_4]$ , связывание которых реализуется за счет оксомостиков с участием нитрат-анионов. Каждая субъединица содержит четыре металлических центра: два шестикоординированных атома меди, один пятикоординированный атом меди и один шестикоординированный атом железа. Лиганды расположены попарно, параллельно друг другу, над и под плоскостью, образованной катионами металла.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что при комнатной температуре магнитный момент комплекса со-

ставляет 6,68  $\mu_B$ , понижение температуры до 35 К приводит к понижению магнитного момента до минимального значения 6,38  $\mu_B$ , а затем наблюдается быстрый рост до 7,2  $\mu_B$  при температуре 0,2 К. Первый скачок согласуется с внутримолекулярным антиферромагнитным обменом между Cu(2)-Cu(3) и большим углом (Cu(2)-O(1)-Cu(3) 142,0°). Увеличение магнитного момента при уменьшении температуры ниже 30 К связано с внутримолекулярным ферромагнитным обменом в цепи Cu(1)-O(4)-Fe(1). Сочетание антиферромагнитных (Cu-Cu) и ферромагнитных (Fe-Cu) взаимодействий в пределах одной молекулы приводит к основному состоянию с  $S=3$  [52].

Интересно отметить, что соотношение Fe : M = 1 : 3 получается при взаимодействии моноядерного комплекса железа только с Cu(II). Взаимодействие моноядерного комплекса железа с ионами других металлов (Mn(II), Co(II), Ni(II)) приводит к образованию комплексов с соотношением металлов 2 : 2. Так, например, при взаимодействии  $[\text{Fe}(\text{Hроар-Н})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был получен комплекс  $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{роар-Н})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,75\text{CH}_3\text{OH}$ , строение которого представлено на рисунке 1.20.

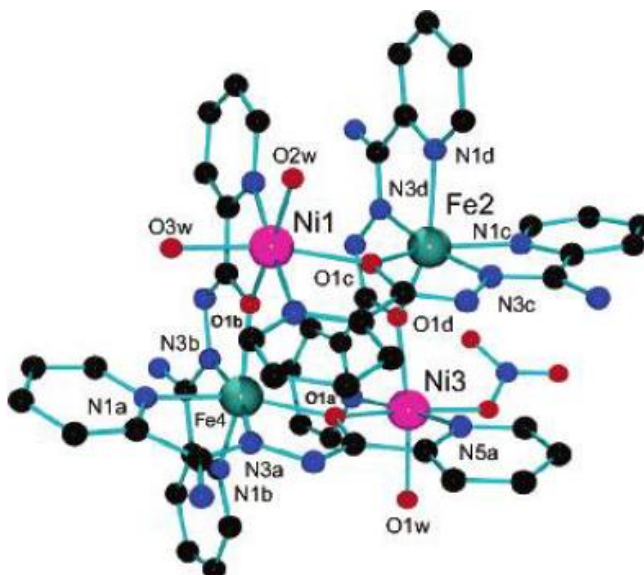
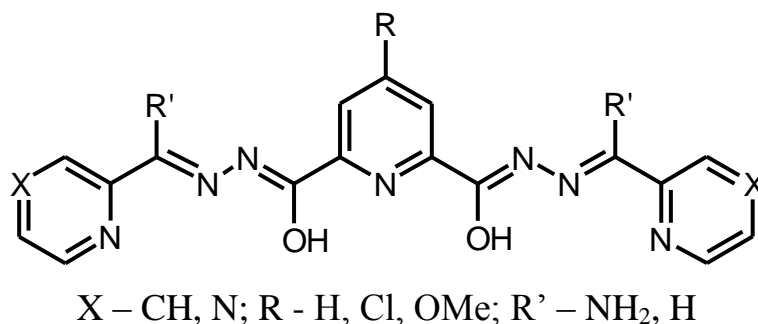


Рисунок 1.20 Строение комплекса  $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2(\text{роар-Н})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,75\text{CH}_3\text{OH}$ .

Комплекс представляет собой кластер типа  $2 \times 2$ , в котором четыре лиганда расположены попарно параллельно. Каждый лиганд координирует ионы Fe(III) и Ni(II). Координационный полиэдр иона железа(III) – тетрагональная бипирамида, образованная двумя атомами азота и одним атомом кислорода от каждой молекулы лиганда. Октакоординированный ион никеля связан с лигандом через один атом азота и один атом кислорода от каждой молекулы лиганда, оставшиеся места в координационной сфере занимают молекула воды и нитрат анион. В данном комплексе реализуется внутримолекулярный антиферромагнитный обмен между ионами металлов, который реализуется через  $\mu$ -O мостик (угол M-O-M составляет  $133,3$ – $136,4^\circ$ ) [56].

Для получения комплексов с более высокой ядерностью используются триопные лиганды на основе дигидразида пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (2роар), которые позволяют получить сети типа  $[3 \times 3]$  [57–63].



2роар  
XII

С лигандами данного класса были получены девятиядерные комплексы с ионами переходных металлов Mn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II). Строение типичного кластера подобного типа представлено на рисунке 1. 21.



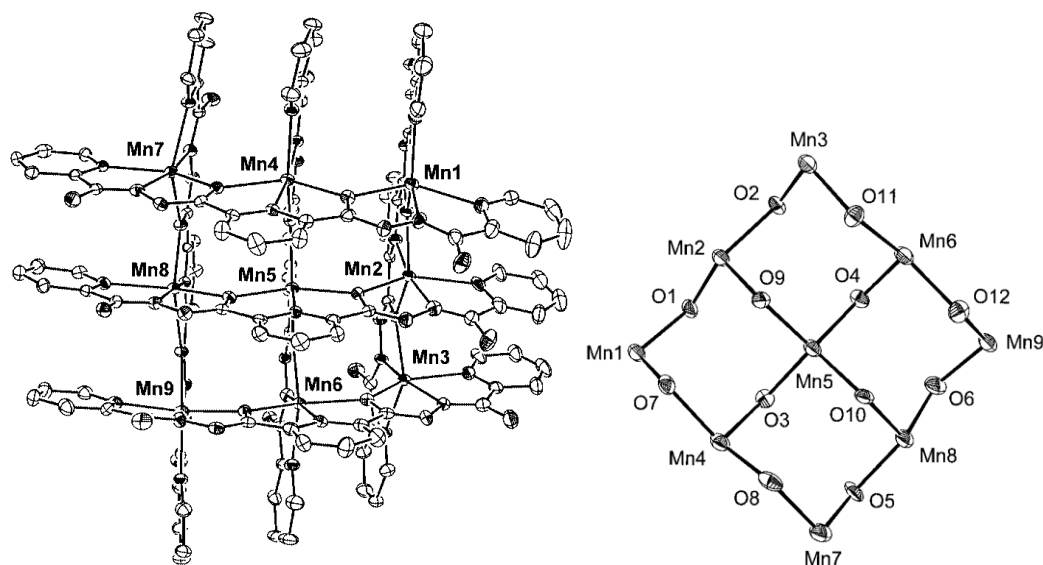


Рис. 1.21 Структура девятиядерного комплекса марганца  $[Mn_9(2роар)_6]^{6+}$ .

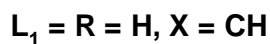
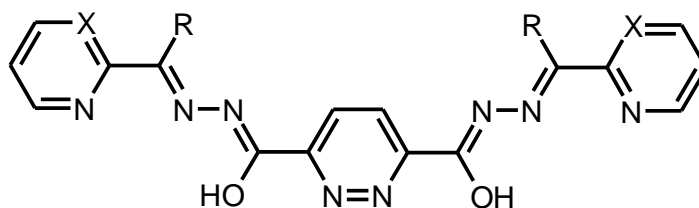
Шесть лигандов образуют псевдооктаэрическое окружение вокруг девяти атомов марганца. Каждый лиганд находится в дважды депротонированной форме. Атомы марганца находятся в ближайшем окружении трех различных типов: *trans*- $MnN_2O_4$  (центральный атом), *cis*- $MnN_4O_2$  (угловые атомы) и *mer*- $MnN_3O_3$  (боковые). Девятиядерный каркас  $Mn_9O_{12}$  образован фрагментами  $Mn_4O_4$ , принимающими конформацию ванны [59]. Общим в строении всех девятиядерных комплексов является то, что каждый лиганд связывается с тремя металлическими ионами, а металлоцентры соединяются между собой феноксимостиками. Большие углы в мостиковом фрагменте М-О-М приводят к антиферромагнитному обменному взаимодействию, которое реализуется в комплексах с  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$  и  $Ni(II)$ . В комплексах с  $Cu(II)$  с данным типом лигандов реализуется ортогональное расположение феноксимостика, что приводит к ферромагнитному обмену во всех случаях [57–63].

Были предприняты попытки синтезировать 3d–4f-гетероядерные комплексы на основе указанных лигандов, для этого была исследована реакция  $Cu(NO_3)_2$  и  $Gd(NO_3)_3$  в  $CH_3OH/CH_3CN$  с 2роар. Однако полученный продукт оказался восьмиядерным комплексом с центральным ядром  $[Cu_4(\mu-O)_4]$ , в ко-

тором атомы меди связаны оксомоستيками. Четыре оставшихся атома меди занимают терминальные положения, координируясь гидразонными фрагментами. Атом гадолиния находится во внешней сфере в виде аниона  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_4^-$ . Таким образом, катион гадолиния проявляет так называемый предкоординационный эффект, способствующий образованию восьмиядерных остовов [64].

Варьирование условий реакции и природы заместителей в центральном пиридиновом кольце позволяет получать комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) меньшей ядерности. Это свидетельствует о динамической природе взаимодействия металл – лиганд и указывает на возможное участие некоторых из этих фрагментов в качестве промежуточных продуктов в процессе формирования сетки [3x3] [65–67]. Конкретный механизм сборки сети [3x3] однозначно не установлен, но пошаговый процесс сборки шести лигандов и девяти металлов кажется маловероятным. На основе изучения различных примеров полиядерных комплексов с лигандами этого класса более вероятным представляется то, что, в первую очередь, образуются простые моно- и полиядерных фрагменты, которые затем собираются в сеть. В связи с этим образование различных олигомерных фрагментов можно ожидать в зависимости от конформации лиганда, металла-комплексобразователя и других условий, например, используемого растворителя, температуры, pH среды, а также природы противоиона.

Расширение координационного потенциала этого класса лигандов требует добавления функциональных групп в центральную часть молекулы. В качестве четырехтопных лигандов могут выступать гидразоны 3,6-пиридазиндикарбоновой кислот (XIX). Подобные лиганды могут связывать четыре катиона металла, с образованием двух пиридазиновых мостиков [68–70].



### XIII

Взаимодействие четырехтопных лигандов подобного типа с солями меди(II) и марганца(II) приводит к образованию шестнадцатиядерных комплексов типа  $[4 \times 4]$ . Комплекс  $[Mn^{2+}(L_1^{2-})_8(OH)_8](NO_3)_8$ , показанный на рисунке 1.22, состоит из восьми лигандов, расположенных в двух примерно параллельных группах, по четыре лиганда выше и ниже металлического ядра. Структуру можно представить как четыре  $[2 \times 2]$   $[Mn_4(\mu-O)_4]$  фрагмента, таких же, как и у простых дитопных лигандов (XVII), соединенные восемью пирадазиновыми мостиками.

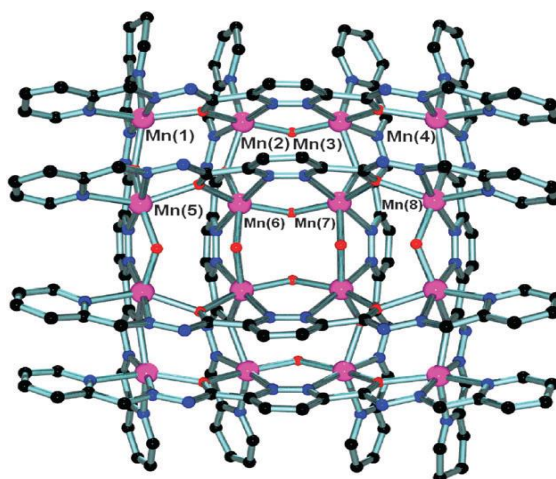


Рисунок 1.22 Структура катиона комплекса  $[Mn(II)_{16}(L)_8(OH)_8](NO_3)_8$ .

В данном случае лиганд может координировать только шесть металлических ионов и поэтому необходимы дополнительные лиганды для завершения шестнадцатиядерного комплекса. Растворитель служит источником до-

полнительных доноров, в данном случае гидроксид-ионов, которые дополняют структуру, образуя вторые мостики в дополнение каждому мостику пирадазина.

Таким образом, проведенный литературный обзор показывает, что ацилгидразоны предоставляют широкие возможности для получения полиядерных соединений. Варьирование заместителей как в спейсере, так и в хелатоформном фрагменте открывает широкие возможности для целенаправленного синтеза координационных соединений заданной ядерности. Обращает на себя внимание, что большинство работ с такими лигандами посвящено системам с низкой конформационной подвижностью. Следует ожидать, что использование дигидразонов аминокислот создаст дополнительные возможности для получения полиядерных кластеров за счет варьирования электронной, геометрической и координирующей способности заместителей в спейсере.

## ГЛАВА 2.

### Материалы и методы исследования

#### 2.1 Исходные соединения и препараты

Используемые при синтезе лигандов и координационных соединений коммерчески доступные растворители - этанол, метанол, хлороформ, пиридин, ацетонитрил, диэтиловый эфир фирм Fluka и Aldrich сушили и очищали с помощью стандартных методик [71].

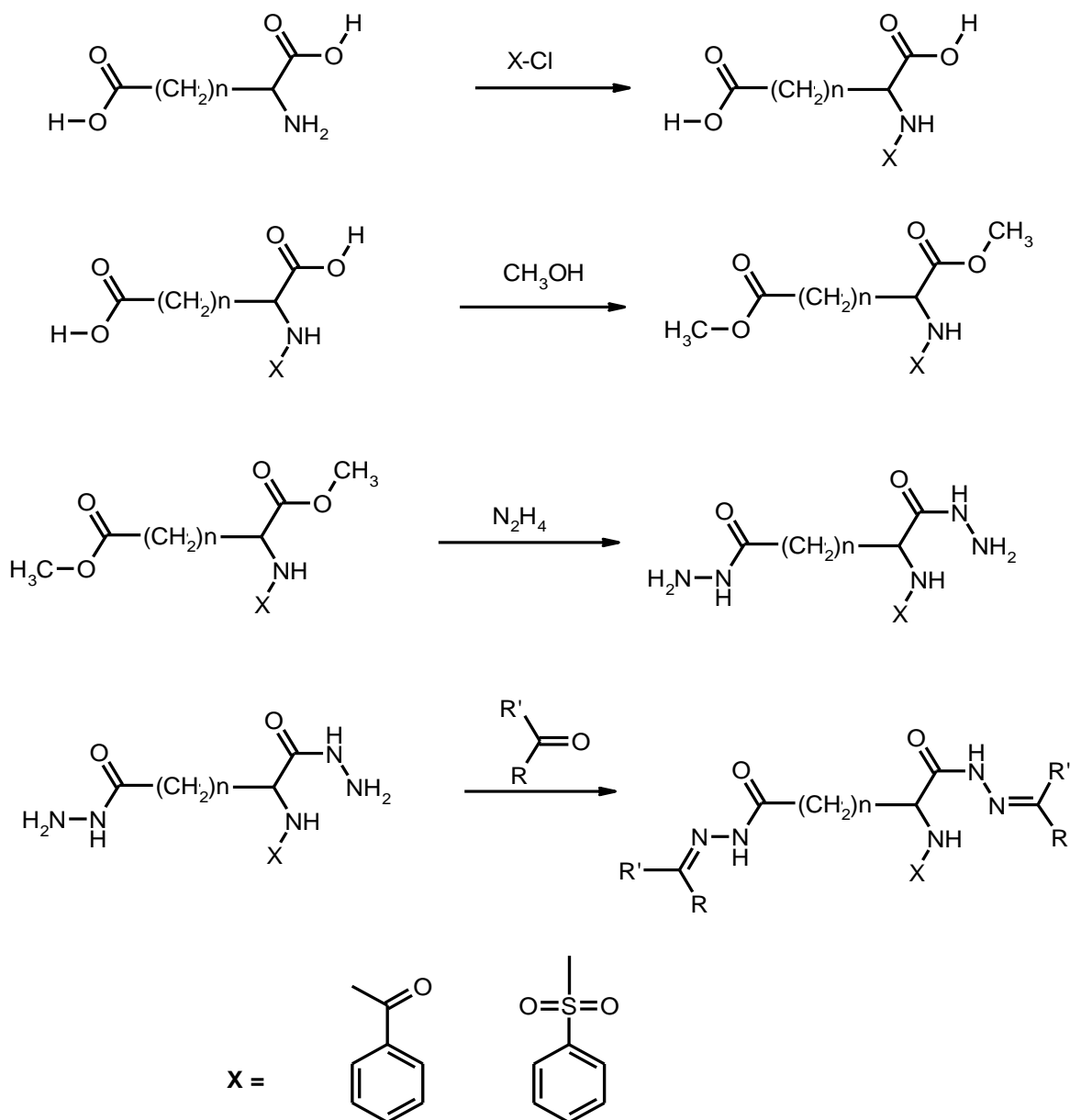
При синтезе лигандов в качестве исходных реактивов использовали 2-цианопиридин, хлорангидрид бензолсульфокислоты, салициловый альдегид, 2-гидроксиацетофенон, имидиуксусную, дигликолевую, тиодигликолевую кислоты, L-аспарагиновую и L-глутаминовую кислоты фирм Merck и Aldrich.

В качестве исходных солей при синтезе координационных соединений использовались:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.). В качестве вспомогательных реактивов при синтезе лигандов и координационных соединений использовали гидроксид натрия, карбонат натрия, металлический натрий и соляную кислоту квалификации не ниже «х.ч.».

#### 2.2 Синтез органических лигандов

##### *N-Ацилированные аминокислоты*

К 0,1 моль соответствующей аминокислоты 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  $\text{pH} = 2$ . Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодной водой и высушили на воздухе.



### *Диметилловые эфиры N-замещенной аминодикарбоновых кислот*

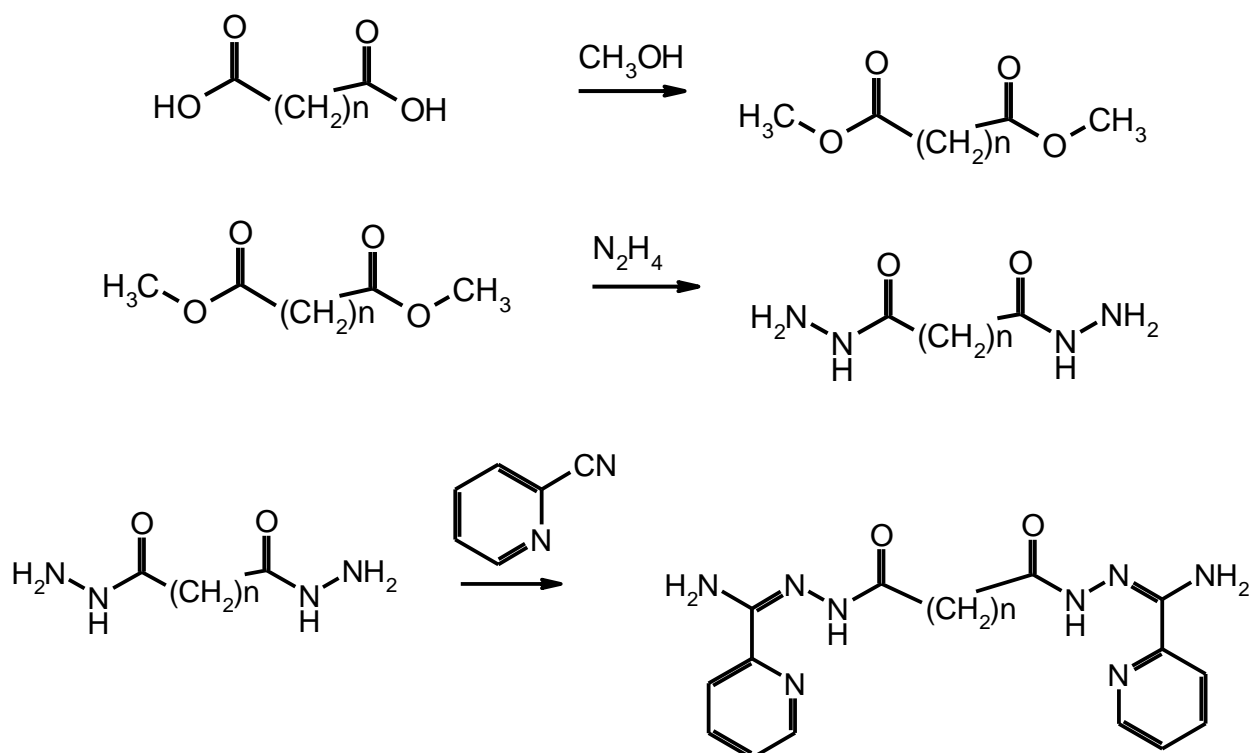
Синтез диметилловых эфиров осуществлен по стандартной методике [72]. К 0,5 моля N-замещенной аминодикарбоновой кислоты добавили 5 молей метанола и 0,2 моля серной кислоты в качестве катализатора. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4-5 часов. Избыток метанола отогнали, остаток после охлаждения вылили в ледяную воду. Серную кислоту нейтрализовали карбонатом натрия. Жидкие

диметилловые эфиры отделили на делительной воронке. Выход продукта составил 80-90 % от теоретического.

### *Гидразиды N-аминодикарбоновых кислот*

Дигидразиды дикарбоновых кислот получены обработкой спиртовых растворов соответствующих диметилловых эфиров гидразин-гидратом. К раствору 0,2 моля диметиллового эфира в 150 мл этанола добавили 0,44 моль гидразин-гидрата. Реакционную смесь кипятили в течение тридцати минут. После охлаждения раствора, выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Полученные дигидразиды представляют собой белые кристаллические вещества, выход которых составил 60-85 % от теоретического в расчете на диметилловый эфир.

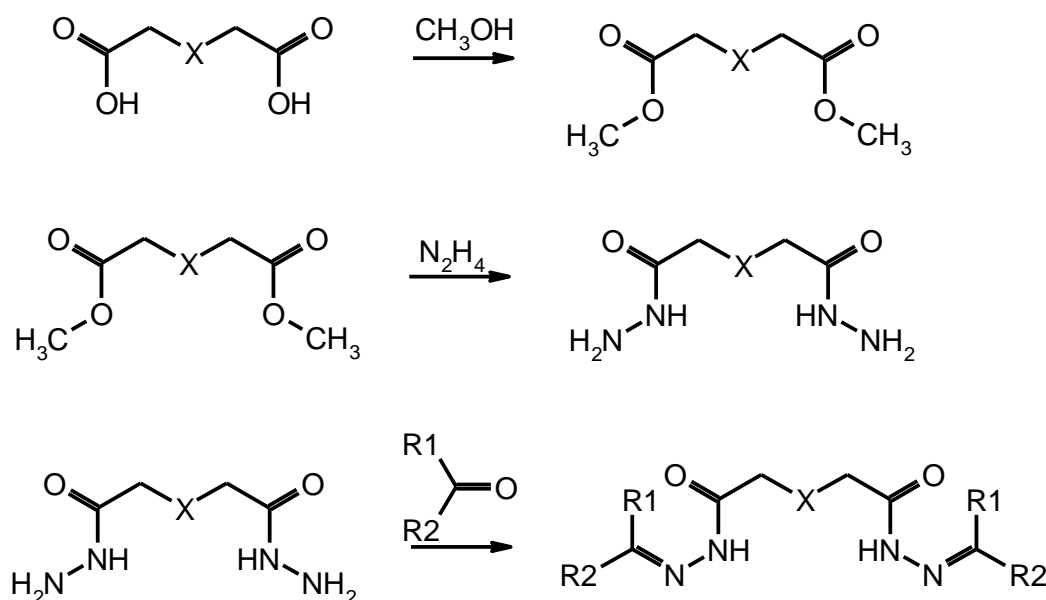
### *Биспиколиламидразоны малоновой, янтарной, глутаровой кислот*



2-Цианопиридин (10,5 г, 0,1 моль) растворили в 50 мл метанола, добавили 0,2 г металлического натрия и выдержали при комнатной температуре 30 минут. Затем к полученному раствору добавили 5 капель уксусной кисло-

ты и 0,04 моль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты. Смесь кипятили при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке 6-8 часов. Полученную реакционную смесь охладили, отфильтровали под вакуумом и тщательно промыли холодным этанолом. Выход амидразона составляет 65-86%.

*Диацилгидразоны иминоуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот  $H_4L$ <sup>13-16</sup>*



*Диметилловый эфир иминодиуксусной кислоты*

Иминодиуксусную кислоту массой 10,0 г (0,075 моль) растворили в 400 мл метанола. К раствору при охлаждении на ледяной бане по каплям добавили 20 мл хлористого тионила. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 7 часов. Избыток метанола отогнали, остаток после охлаждения нейтрализовали карбонатом натрия. Целевой эфир экстрагировали из водной фазы хлороформом, после чего хлороформ отогнали. Конечный продукт (светлая маслянистая жидкость) выделен с выходом 69% (8,36 г).



Эфиры дигликолевой и тиодигликолевой кислот были получены по методике, аналогичной для N-замещенной аминокислот [72] с выходом 65–75%. Гидразиды иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот были получены гидразинолизом диметиловых эфиров.

### **2.3 Синтез исследуемых координационных соединений**

#### ***Координационные соединения меди(II) с дигидразонами аминодикарбоновых кислот***

К суспензии, содержащей 5 ммоль дигидразида соответствующей N-замещенной аминокислоты 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 осадок 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 $\gamma$ - аминоглутаровой кислоты***

К раствору 805 мг (5 ммоль)  $\gamma$ -глутамилгидразида, полученного по стандартной методике [73] 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 отфильтровали. Фильтрат оставили при комнатной температуре. Через неделю образовались темно-зеленые кристаллы. Полученный комплекс отфильтровали, 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  $\gamma$ -глутамилгидразид.

### ***Координационные соединения меди(II) с биспиколил-амидразонами***

Биспиколиламидразон (0,001 моль) смешали с 20 мл смеси метанол-ацетонитрил (1:1 по объему). К полученной суспензии добавили раствор перхлората меди(II) в 10 мл смеси метанол-ацетонитрил. Реакция сопровождается растворением исходных соединений. Через 30 минут наблюдалось образование объемного осадка, который растворяется при добавлении 5 мл воды. Прозрачный раствор оставляли кристаллизоваться на воздухе. Через 1–2 дня целевые комплексы образовывали мелкие кристаллы, которые фильтровали, промывали метанолом и сушили на воздухе. Выход составил 48–64%.

### ***Координационные соединения меди(II) с дигидразидами имидиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой 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 2,2 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 темно-зеленого цвета растворили в минимально количестве пиридина, целевой комплекс выделили высаживанием водой или метанолом. Спустя 24 часа выделившийся осадок отфильтровали, промыли последовательно небольшим количеством, воды, спирта и

диэтилового эфира. Выход продуктов составил от 60–85 % от теоретического в пересчете на гидразид.

***Гетерометалльные координационные соединения  $2Cu^{2+}/Met^{2+}$  ( $Met^{2+} = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ ) с биссалицилиденгидразоном иминодиуксусной кислоты***

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

## **2.4 Методы исследования синтезированных соединений**

***Элементный анализ.*** Содержание металлов установлено на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [74]. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили с использованием анализатора Perkin–Elmer 240 C при сжигании навески образца в токе кислорода с последующим хроматографированием газообразных продуктов сгорания в токе гелия. Точность определения содержания элементов составила 0,1 %.

***Инфракрасная спектроскопия.*** ИК-спектры твердых образцов были записаны в интервале 4000–400  $cm^{-1}$  в таблетках KBr на Фурье-спектрометре *Nicolet Nexus 470*. Бромид калия для приготовления таблеток был предварительно высушен и хранился в эксикаторе над хлоридом кальция. Положения полос определялись точностью  $\pm 1 cm^{-1}$ . Отнесение полос проводили с помощью литературных данных [75–79].

**Термогравиметрический анализ.** Термогравиграммы получали на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания  $10^{\circ}$  С/мин, держатель образца - керамический тигель без крышки, эталон - прокаленный оксид алюминия.

**Электронная спектроскопия.** Спектры диффузного отражения поликристаллических образцов, а также спектры поглощения растворов исследуемых соединений в УФ и видимом диапазонах записывали на приборе *Perkin-Elmer Lambda-9*. Интенсивность сигналов измеряли относительно сульфата бария.

**Магнетохимические исследования.** Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения АС и DC-намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design» в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН, а также магнетометре MPMS-XL-5 фирмы "Quantum Design" в Университете Палаского (Чехия). Измерения зависимости намагниченности от температуры проводили при напряженности внешнего магнитного поля  $H = 5000$  Э в процессе охлаждения (интервал температур  $T = 2-300$  К). При введении поправки на диамагнетизм использована схема Паскаля [80]. Образцы были спрессованы с целью предотвращения ориентации отдельных монокристаллов во внешнем магнитном поле. Обработка данных магнетохимического эксперимента осуществлялась с помощью решения соответствующих спиновых гамильтонианов по методикам, описанным в [80, 81] или использования известных уравнений.

**Рентгеноструктурный анализ.** РСТА монокристаллических образцов проводился на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Smart Apex II или Oxford diffraction Xcalibur2 (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\lambda = 0,71073$  Å), оборудованных ССД камерой. В общие массивы

рефлексов вводили поправки на ослабление и поглощение рентгеновского излучения. Расшифровку проводили прямыми методами с помощью программного пакета SHELXL-97 и уточняли с помощью метода наименьших квадратов с использованием программы SHELXL-97 [82–84].

Кристаллографические параметры и детали расшифровки и уточнения кристаллических структур приведены в таблице 2.1. Все описанные структуры задепонированы в Кембриджском банке данных.

**Спектроскопия ЭПР.** 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. В качестве стандарта использовался ДФПГ.

Теоретическое моделирование спектров выполняли с помощью комплекса программ, описанного в монографии [85]. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением

$$\Delta H_p = \alpha + \beta m_I + \gamma m_I^2 \quad (2.1)$$

где  $m_I$  – проекция ядерного спина;  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – параметры ширины линии. При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{I1} - m_{I2})^2 \quad (2.2)$$

Параметры  $g_o$ ,  $a_{Cu}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  варьировали до достижения минимума функционала ошибки.

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_i^E - Y_i^T)^2 \quad (2.3)$$

Таблица 2.1

Кристаллографические параметры и детали расшифровки и уточнения кристаллической структуры.

Параметр	<b>1a</b>	<b>7a</b>	<b>9a</b>
Брутто-формула	$C_{37}H_{39}Cu_2N_7O_8$	$C_{35}H_{33}Cu_2N_6O_{7.5}S$	$C_{29}H_{33}Cu_2N_5O_9$
$M_r$	836,83	816,81	722,68
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Простр. группа	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a$ (Å)	10,3316(7)	10,4714(4)	13,0663(9)
$b$ (Å)	16,7552(9)	12,9702(5)	16,5553(11)
$c$ (Å)	11,0137(6)	14,6187(9)	17,7650(12)
$\alpha$ (град.)	90,00	104,763(2)	90,00
$\beta$ (град.)	105,758(3)	93,082(2)	97,9420(10)
$\gamma$ (град.)	90,00	111,4240(10)	90,00
$Z$	2	2	4
$V(\text{Å}^3)$	1834,91(19)	1763,31(14)	3806,0
Температура (К)	296(2)	293(2)	120(2)
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1,222	1,324	1,171
$d(\text{выч.}) (\text{г/см}^3)$	1,515	1,538	1,26
$\lambda$ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
варьирование $\theta$ (град.)	1,92–26,54	1,77–26,54	1,69–25,68
Измерено рефлексов	12706	20957	20275
Число независимых отражений	4128	6818	11963
$R$	0,0489	0,0426	0,0658
$R_w$	0,0755	0,1139	0,1725
GOOF	0,974	1,043	1,006
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,659/-0,703	0,344/-0,324	1,461/-1,065

Параметр	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>18a</b>
Брутто-формула	$C_{32}H_{33}Cu_2Cl_3N_{17}O_{17}$	$C_{34}H_{48}Cl_4Cu_2N_{16}O_{24}$	$C_{42}H_{45}Cu_2N_9O_{12}Zn$
$M_r$	1161,18	1333,76	1060,32
Сингония	ромбическая	триклинная	моноклинная
Простр. группа	$Ccca$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a$ (Å)	18,643(5)	10,0432(9)	31,6974(12)
$b$ (Å)	25,135(5)	11,2908(10)	10,3023(4)
$c$ (Å)	19,003(5)	12,8540(12)	16,4714(7)
$\alpha$ (град.)	90,000(5)	104,8300(10)	90,00
$\beta$ (град.)	90,000(5)	105,0470(10)	119,7460(10)
$\gamma$ (град.)	90,000(5)	97,0130(10)	90,00
$Z$	8	1	4
$V$ (Å <sup>3</sup> )	8904,7(4)	1332,7(2)	4670,1(3)
Температура (К)	293(2)	120(2)	296(2)
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1,228	1,095	1,482
$d$ (выч.) (г/см <sup>3</sup> )	1,732	1,662	1,543
$\lambda$ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
варьирование $\theta$ (град)	1,73–25,50	2,56–27,21	2,11–26,50
Измерено рефлексов	19968	11774	22499
Число независимых отражений	4142	5041	4832
$R$	0,0653	0,0817	0,0382
$R_w$	0,1668	0,2219	0,1010
GOF	1,081	0,991	1,060
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1,223/-1,133	4,47/-1,00	0,723/-0,523

## ГЛАВА 3.

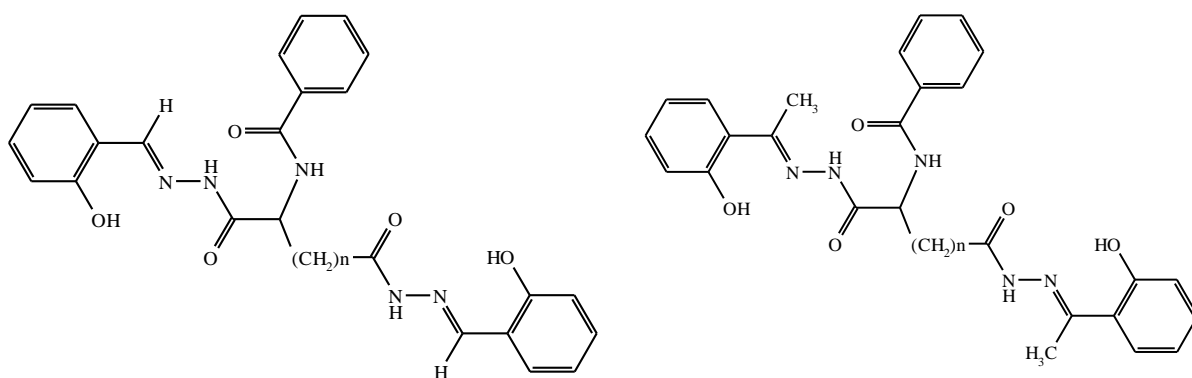
### Биядерные координационные соединения меди(II) с диацилгидразонами аминодикарбоновых кислот

#### 3.1 Обоснование выбора объекта исследования

Наиболее простыми объектами при изучении эффектов коллективного магнетизма являются биядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразонов алифатических дикарбоновых кислот. Интерес к данным соединениям вызван возможностью постепенного увеличения расстояния между парамагнитными центрами за счет увеличения длины полиметиленовой цепочки. Молекулярная природа координационных соединений данного типа позволяет изучать обменные взаимодействия не только в кристаллах методом магнетохимии, но и в растворах методом ЭПР. На примерах ранее изученных комплексов было установлено, что при коротких спейсерах (1 – 4 метиленовых звена) в спектрах ЭПР наблюдаются семь линий СТС от двух эквивалентных ядер атомов меди, имеющих ядерных спин  $3/2$ . Дальнейшее увеличение длины спейсера приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР наблюдается четыре линии от одного ядра. Было показано, что варьирование заместителей в ароматическом кольце альдегидного фрагмента позволяет уменьшить расстояние, при котором реализуется обмен, в то время как переход к жирно-ароматическим кетонам не сказывается на границе проводимости. Было предложено несколько каналов реализации обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в данных соединениях. Среди прочих наиболее вероятным представляется организация канала сверхобмена по цепочке  $\sigma$ -связей алифатического спейсера. Конформационная подвижность полиметиленовой цепочки способствует динамическим процессам, благодаря которым может нарушаться ортогональность АО орбиталей и образовываться единые молекулярные орбитали, содержащие неспаренные электроны. Однако для однозначного решения вопроса о влиянии ди-

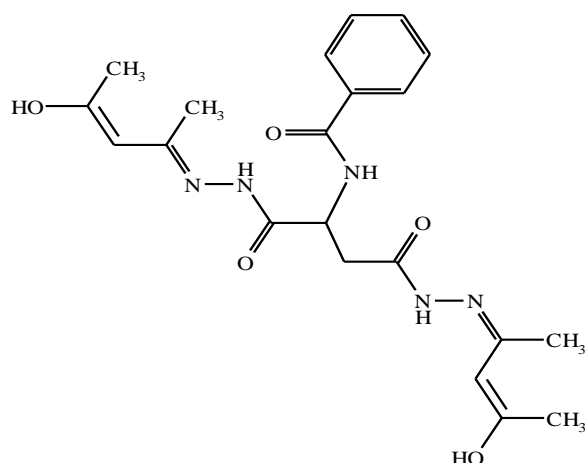


намических эффектов на спиновой обмен необходимо было изучить комплексы, содержащие заместители в спейсере. Данные предпосылки были основополагающими при выборе объектов исследования, которыми стали координационные соединения меди(II) с ацилгидразами аминокислот. На стадии синтеза эфиров аминокислот возможна димеризация приводящая к образованию дикетопиперазинов, поэтому в качестве исходных веществ использовались N-защищенные аминокислоты. В качестве защитных групп использовались бензоильная и бензолсульфонильная группы.

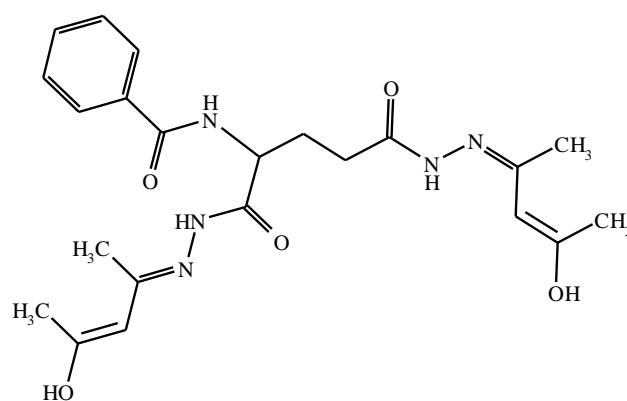


*Гидразоны салицилового альдегида и N-бензоил-L-аспарагиновой ( $H_4L^1$ ) и глутаминовой ( $H_4L^2$ ) кислот*

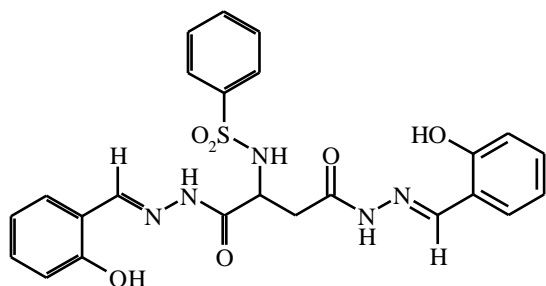
*Гидразоны 2-гидроксиацетофенона и N-бензоил-L-аспарагиновой ( $H_4L^3$ ) и глутаминовой ( $H_4L^4$ ) кислот*



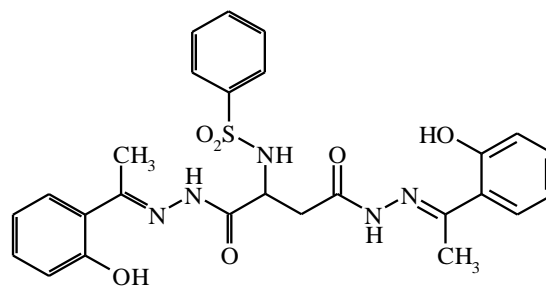
*Гидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и ацетилacetона ( $H_4L^5$ )*



*Гидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и ацетилacetона ( $H_4L^6$ )*

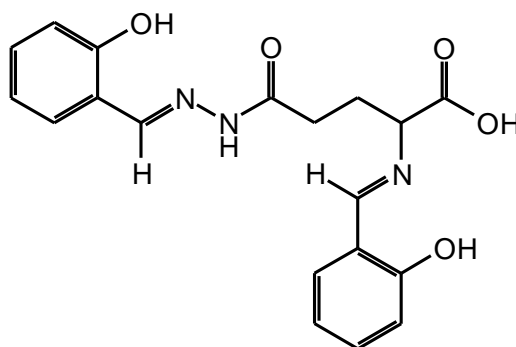


*Бис(салицилиденгидразон) N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты ( $H_4L^7$ )*



*Бис(2-гидроксиацетофенон) N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты ( $H_4L^8$ )*

С целью изучения возможностей синтеза комплексов с более высокой ядерностью было изучено взаимодействие солей меди(II) с салицилиденгидразоном салицилальдимида глутаминовой кислоты, а также иминодиуксусной, дигликолевой и тиодиглеколевой кислот.



*$\gamma$ -Салицилиденгидразон 2-салицилидениминоглутаровой кислоты ( $H_4L^9$ )*

### 3.2 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения биядерных комплексов меди с ацилгидразонами аминокислот

Синтез спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов салицилового альдегида, 2-гидроксиацетофенона или ацетилацетона и гидразидов N-защищенных аминокислот был осуществлен пу-

тем взаимодействия дигидразида аминокислоты, соответствующего карбонильного соединения и ацетата меди(II). Промежуточным продуктом реакции, являются полимерные комплексы, содержащие димерные фрагменты  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ , характерные для фенолятов меди(II). Обработка полимерных комплексов пиридином приводит к разрушению феноксимости-ков и образованию мономерных биядерных комплексов, в структуре которых два координационных полиэдра, связаны полиметиленовыми мостиками. Поскольку целевыми продуктами являлись спейсерированные молекулярные биядерные комплексы, промежуточные полимерные комплексы использовали на дальнейших стадиях синтеза без очистки и исследования. Исследуемые комплексы были выделены в виде мелкокристаллических комплексов серо-зеленого цвета, практически не растворимые в воде и спиртах, но растворимые в пиридине и морфолине.

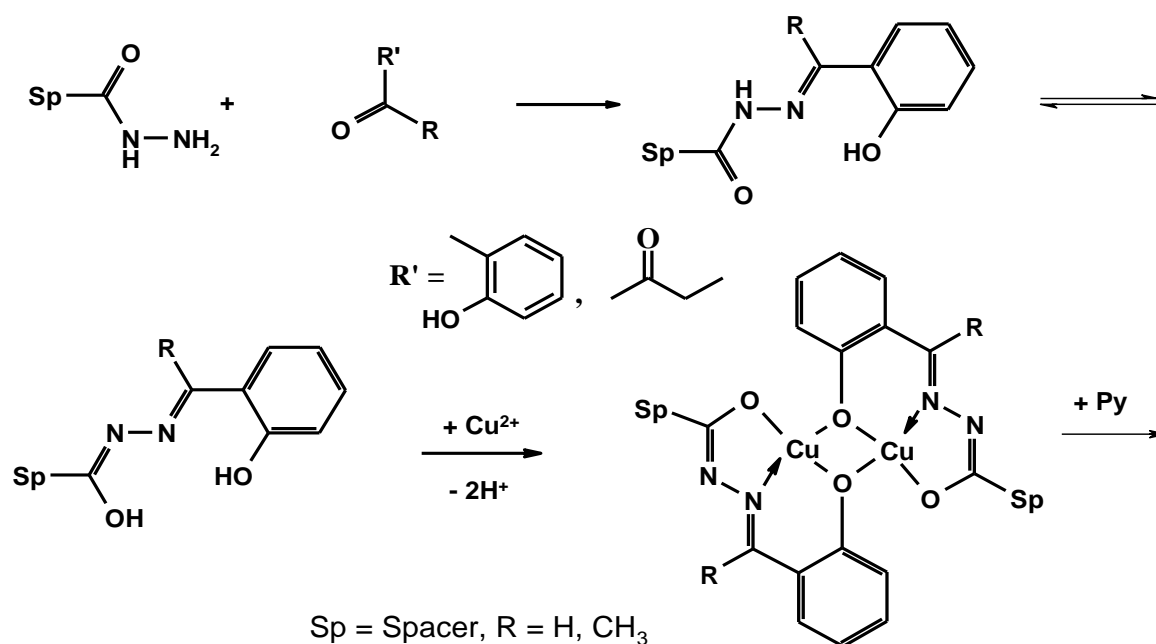


Схема 3.1 Схема синтеза исследуемых спейсерированных биядерных комплексов меди(II).

Координационные соединения охарактеризованы методами элементного и термического анализа, по данным которых состав комплексов отвечает

формулам  $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}\cdot x\text{Solv}$  и  $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}$  где  $\text{H}_4\text{L}$  – соответствующий ацилди- гидразон (таблица 3.1). Способ координации лиганда установлен по данным ИК-спектроскопии (таблица 3.2).

Таблица 3.1

Состав и данные элементного анализа биядерных комплексов на основе ацилгидразонов аминокислот.

Соединение (№)	Найдено, %:			Брутто-формула	Вычислено, %:		
	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>Cu</b>		<b>C</b>	<b>H</b>	<b>Cu</b>
$\text{Cu}_2\text{L}^1\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	53,85	4,23	16,23	$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7$	53,16	4,18	16,09
$\text{Cu}_2\text{L}^2\cdot 2\text{Py}\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2)	55,84	4,14	15,92	$\text{C}_{38}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_6$	56,01	4,54	15,61
$\text{Cu}_2\text{L}^3\cdot 4\text{Py}$ (3)	59,42	4,02	13,75	$\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_5$	60,00	4,57	13,51
$\text{Cu}_2\text{L}^4\cdot 4\text{Py}$ (4)	59,89	4,38	13,87	$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_5$	60,37	4,72	13,31
$\text{Cu}_2\text{L}^5\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	50,35	4,05	17,77	$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7$	50,27	4,73	17,16
$\text{Cu}_2\text{L}^6\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6)	50,36	4,65	17,07	$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7$	50,93	4,91	16,84
$\text{Cu}_2\text{L}^9\cdot 2\text{Py}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (9)	37,36	5,98	13,12	$\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_{21}$	37,10	6,08	13,55
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>Cu</b>		<b>C</b>	<b>N</b>	<b>Cu</b>
$\text{Cu}_2\text{L}^7\cdot 2\text{Py}$ (7)		12,05	16,05	$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{S}$		12,33	15,98
$\text{Cu}_2\text{L}^8\cdot 2\text{Py}$ (8)		12,47	16,24	$\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{S}$		11,90	15,43

Таблица 3.2

Положение максимумов поглощения наиболее информативных полос в ИК-спектрах соединений **1–9**.

Соединение (№)	Амид-I	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$	$\nu(\text{C}-\text{O}^-)$
$\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>1</b> )	1632	1614	1511	1339
$\text{Cu}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ( <b>2</b> )	1660	1614	1533	1337
$\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 4\text{Py}$ ( <b>3</b> )	1642	1602	1532	1350
$\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 4\text{Py}$ ( <b>4</b> )	1644	1600	1532	1336
$\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>5</b> )	1650	1592	1550	1366
$\text{Cu}_2\text{L}^6 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>6</b> )	1652	1594	1538	1366
$\text{Cu}_2\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}$ ( <b>7</b> )		1612	1532	1366
$\text{Cu}_2\text{L}^8 \cdot 2\text{Py}$ ( <b>8</b> )		1600	1536	1366
$\text{Cu}_2\text{L}^9 \cdot 2\text{Py} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ( <b>9</b> )		1627	1534	1368

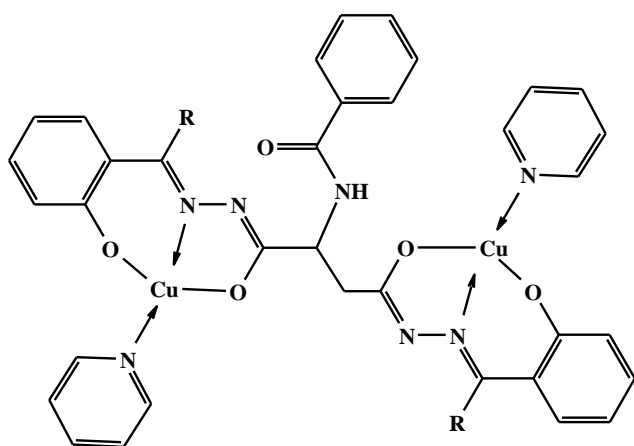
По данным термогравиметрического анализа удаление молекул воды или этанола, входящих в состав комплексов **1**, **2** и **5**, **6** соответственно, происходит в довольно широком интервале температур (50 – 140 °С) и сопровождается слабыми эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 100 – 120 °С. Молекулы пиридина соединений **1 – 6** удаляются при более высоких температурах (150 – 240 °С), что указывает на их внутрисферное положение. Процесс сопровождается слабым эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 230 – 250 °С. При температуре 250 – 300 °С 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 °С.

Термогравиграммы комплексов **7** и **8** малоинформативны, медленная потеря массы начинается при температуре порядка 50 °С, характерные полочки на кривой ТГ, отвечающие области стабильности десольватированного

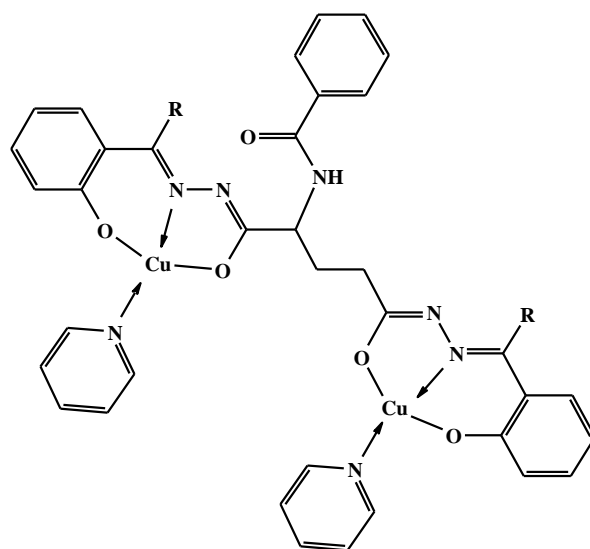
комплекса, отсутствуют. При температуре порядка 250 °С начинается термоокислительная деструкция молекулы ацилдигидразона, переходящая в процесс выгорания органического остатка. Последний сопровождается серией мощных экзотермических эффектов с максимумами на кривой ДТА при 400-450 °С.

ИК-спектры координационных соединений **1–6** подтверждают предположение о переходе лигандов в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1614 – 1600 и 1511 – 1536 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями группировок >C=N-N=C< и -O-C=N- соответственно. Полоса «амид-I» в области 1660 – 1644 см<sup>-1</sup> не смещается по сравнению со свободным лигандом, что указывает на сохранение бензоильной защиты в ходе реакции.

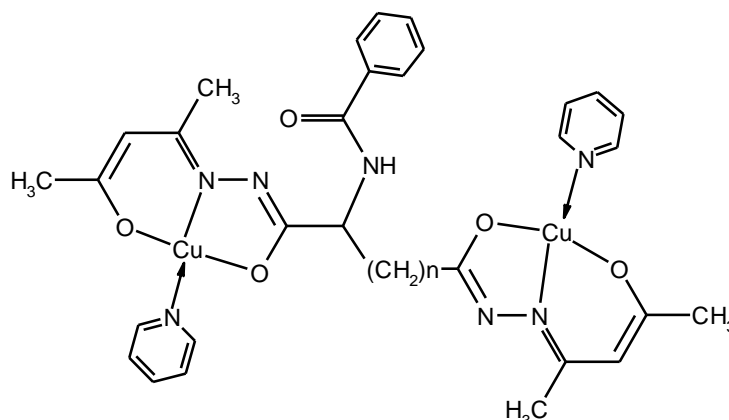
Результаты проведенных исследований позволяют приписать продуктам реакции гидразонов N-бензоиламинодикарбоновых кислот с ацетатом меди(II) следующее строение.



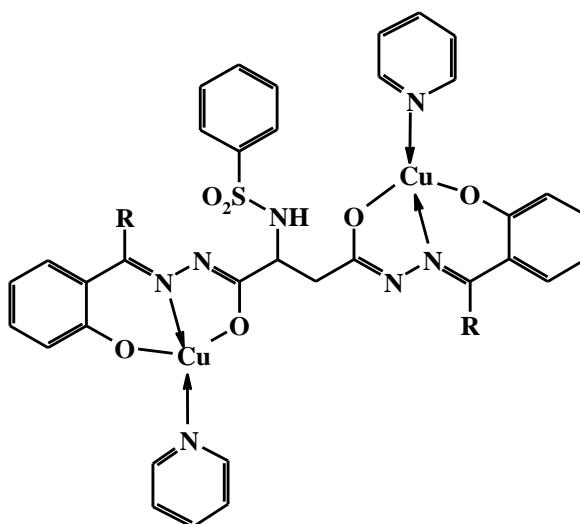
Комплекс **1** R – H,  
Комплекс **3** R – CH<sub>3</sub>



Комплекс **2** R – H,  
Комплекс **4** R – CH<sub>3</sub>

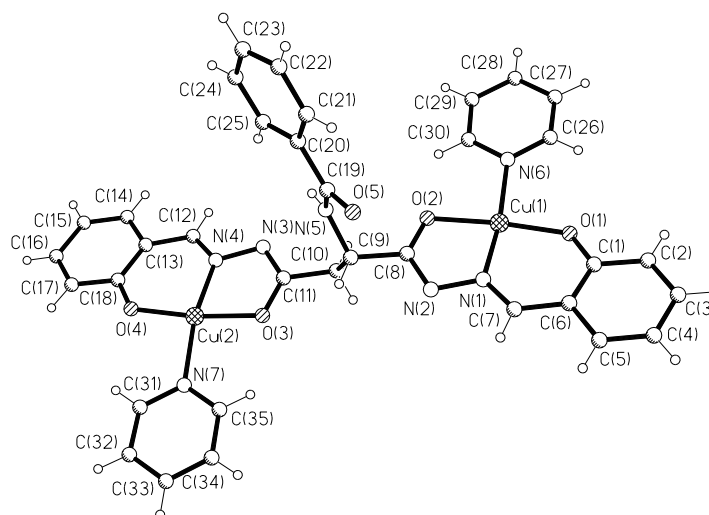
Комплекс **5** ( $n = 1$ ), комплекс **6** ( $n = 2$ )

Аналогичное строение приписано биядерным комплексам ацилдигидразонов *N*-бензолсульфониласпарагиновой кислоты.

**7** ( $R = H$ ), **8** ( $R = CH_3$ )

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов состава  $[Cu_2L^1 \cdot 2Py] \cdot 2CH_3OH \cdot H_2O$  (соединение **1a**) и  $[Cu_2L^7 \cdot 2Py] \cdot 1,5H_2O$  (соединение **7a**). Монокристаллы для РСА были получены перекристаллизацией соответствующих комплексов из смеси пиридин-метанол. При хранении на воздухе кристаллы выветриваются, что объясняет различия в сольватном составе монокристаллов и поликристаллических образцов. Для предотвращения разрушения кристаллов последние хранились под маточным раствором.

Общий вид молекулы комплекса **1a** и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 3.1. Молекула комплекса **1a** 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 положение. Координационные полиэдры катионов меди(II) образованы с участием двух атомов кислорода и атома 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).



*Рисунок 3.1 Молекулярное строение комплекса 1a. Наиболее важные длины связей (Å): 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).*

Длины связей C(7)-N(1) и C(12)-N(4) (1,283(7) и 1,290(7) 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 одинарной связи азот–азот в плоских системах [86]. Интересно отметить, что связи C(11)-N(3) 1,289(8) и C(8)-N(2) 1,326(7) Å заметно укорочены 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(7) и 1,292(7) Å соответственно) заметно длиннее связи C(19)-O(5), длина которой равна 1,225(7) и приближаются по абсолютному значению к длинам связей C(1)-O(1) и C(18)-O(4), находящимся в диапазоне 1,328 – 1,331 Å. Это указывает на заметную локализацию двойных связей в хелатных циклах координационных полиэдров 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 значительную концентрацию электронной плотности в области атомов кислорода и азота, которые участвуют в образовании координационных связей с атомами меди. Пятичленные хелатные циклы практически плоские, шестичленные 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 (без учета атомов O(1) и O(4)) составляют 4,93 и 3,57° соответственно для координационных полиэдров атомов Cu(1) и Cu(2).

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 катионов меди до тетрагональной пирамиды (рисунок 3.2). Расстояние Cu(1)-O(4a) равно 2,763 Å, расстояние Cu(2)-O(1b) составляет 2,610 Å). В несимметричном димерном фрагменте Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> атомы меди расположены на расстоянии 3,471 Å, которое сильно превосходит обычное расстояние между катионами меди(II) в димерах данного типа ( $\approx 3,0$  Å) [87]. 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 [4].

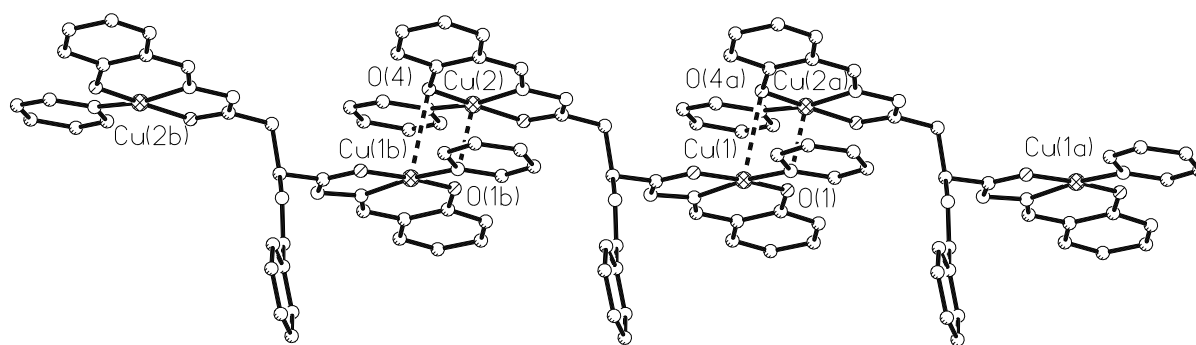


Рисунок 3.2 Фрагмент кристаллической структуры комплекса **1a**. Расстояния Cu(1)-Cu(2) 8,939, Cu(1)-Cu(2a) 3,471 Å. Длины связей (Å): Cu(1)-O(4a) 2,763(5), Cu(2)-O(1b) 2,610(5). Валентные углы (°): O(4a)Cu(1)O(1) 81,00(2), Cu(1)O(1)Cu(2a) 99,28(2), O(4a)Cu(2a)O(1) 85,34(2), Cu(1)O(4a)Cu(2) 94,36(2).

Биядерный комплекс **7a** также содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 8,669(2) Å друг от друга (рисунок 3.3).

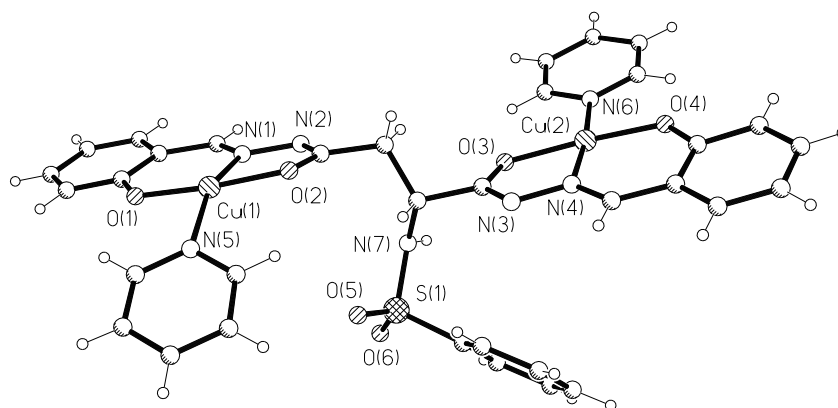


Рисунок 3.3 Молекулярное строение комплекса **7a**. Наиболее важные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1,888(2), Cu(1)-N(1) 1,919(2), Cu(1)-O(2) 1,950(2), Cu(1)-N(5) 2,015(2), Cu(2)-O(4) 1,888(2), Cu(2)-N(4) 1,933(2), Cu(2)-O(3) 1,948(2), Cu(2)-N(6) 2,001(2).

Координационный полиэдр каждого атома меди 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). Длины связей C–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 [86]. 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 **7a** является связывание молекул в centrosymmetric 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 3.4). В димерном фрагменте Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> атомы меди расположены на расстоянии 3,398(2) 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).

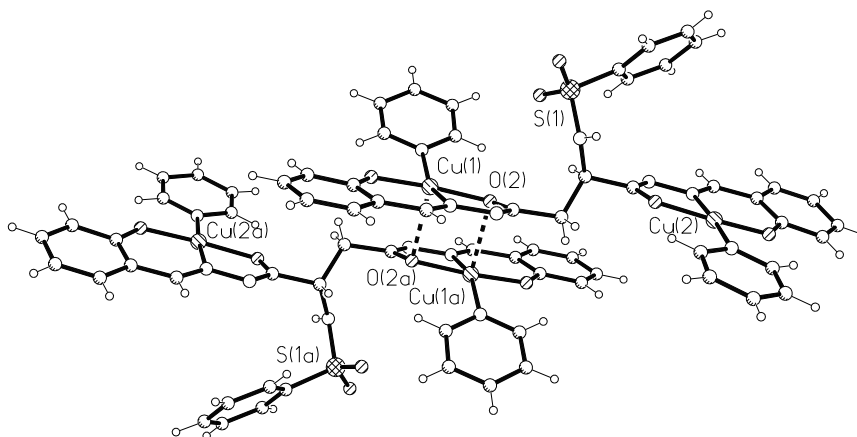


Рисунок 3.4 Фрагмент кристаллической структуры комплекса **7a**. Длина связи Cu(1)–O(2a) 2,616(5) Å, валентные углы (°): O(2)Cu(1)O(2a) 84,91(2), Cu(1)O(2)Cu(1a) 95,06(2).

### 3.3 Спектры ЭПР и магнетохимия спейсерированных координационных соединений меди(II) с ацилгидразами аминокислот

Спектры ЭПР спейсерированных биядерных комплексов меди(II) имеют ряд интересных особенностей, обусловленных тем, что, несмотря на значительное расстояние между ионами меди(II), неспаренные электроны последних связаны обменными взаимодействиями. Это приводит к появлению на энергетической диаграмме двух состояний с  $S = 0$  и  $1$  и разностью энергий  $-2J$  (рисунок 3.5). В случае антиферромагнитного взаимодействия состояние с  $S = 0$  имеет более низкую энергию. Приведенная схема расщепления энергетических уровней позволяет предсказать появление дополнительных полос в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) при реализации обменных взаимодействий, а именно:

- сигнал "запрещенного" перехода в области слабых полей ( $\Delta M = 2$ );
- тонкая структура, за счет расщепления триплетного уровня в кристаллическом поле.

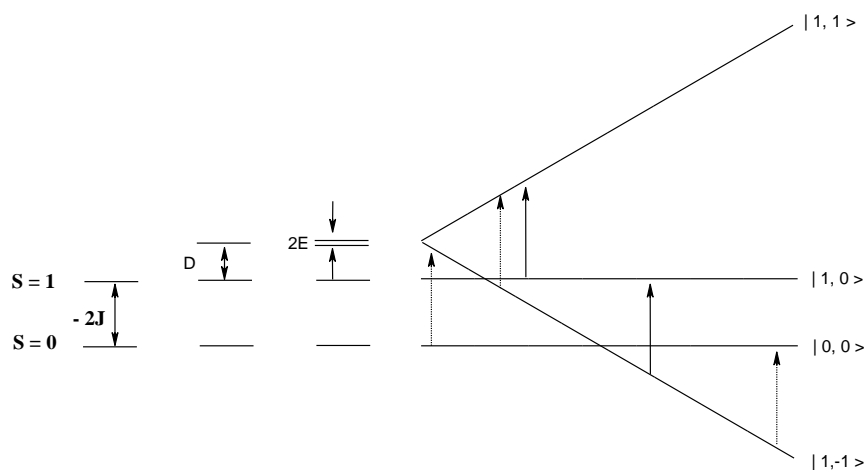


Рисунок 3.5 Энергетическая диаграмма димера, содержащего два спин-связанных катиона меди(II) (без учета СТС).

Следует также учитывать возможность дополнительного расщепления энергетических уровней за счет эффектов анизотропии и исчезновения части

сигналов, энергия переходов которых не попадает в диапазон, доступный прибору.

Дополнительным признаком реализации обменного взаимодействия является взаимодействие неспаренного электрона не только с магнитным ядром «своего» центрального атома, но и обменно-связанного с ним, что приводит к появлению сверхтонкой структуры из семи линий. Схема расщепления сигнала на одном и двух ядрах меди, ядерный спин обоих природных изотопов которой равен  $3/2$ , представлена ниже.

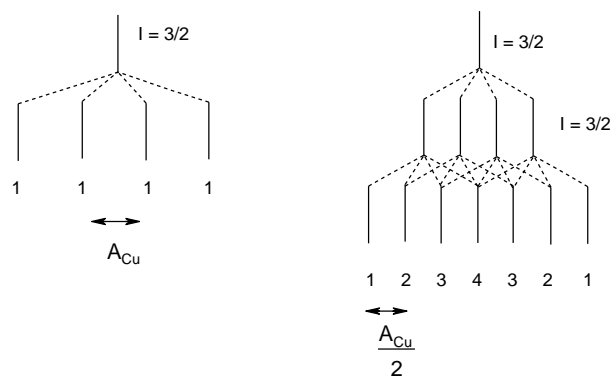


Схема 3.2 Расщепления сигнала на одном и двух ядрах меди.

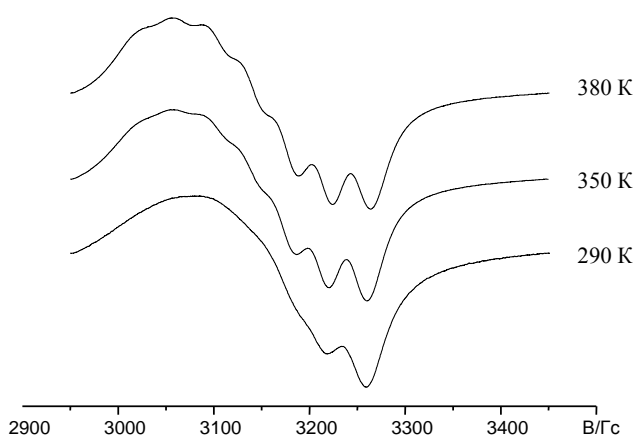
Из приведенной схемы видно, что сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона с одним ядром меди приводит к расщеплению сигнала на четыре компоненты равной интенсивности, расстояние между которыми называется константой сверхтонкой структуры. При взаимодействии электрона с двумя эквивалентными ядрами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

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + \frac{A}{2}(\mathbf{S}_1\mathbf{I}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{I}_2) \quad (3.1)$$

показывает, что константа сверхтонкой структуры для димера равна половине константы СТС для мономерного комплекса [87].

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **1** и **2** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий (рисунок 3.6). Величина g-фактора имеет

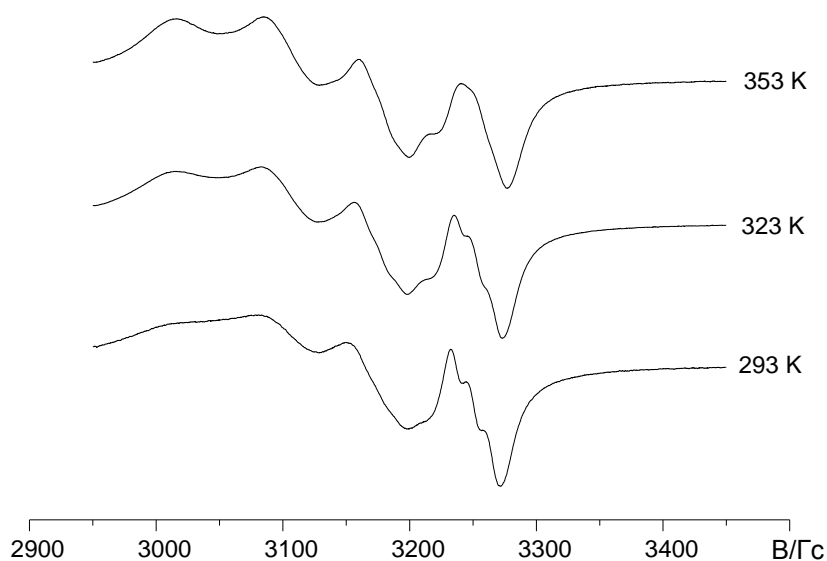
значения обычные для комплексов меди(II) в азотно-кислородном окружении (таблица 3.3) [88-90]. В то же время, константа сверхтонкой структуры имеет значение, вдвое меньшее по сравнению с величиной данного параметра для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразами алифатических карбоновых кислот [91].



*Рисунок 3.6 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 1.*

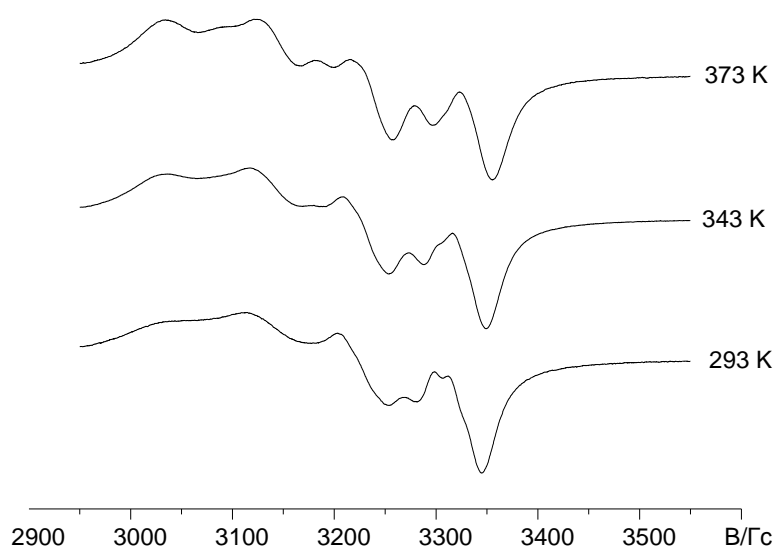
Параметры ширины линий имеют обычное для комплексов меди(II) соотношение ( $\alpha \gg \beta > \gamma$ ). Повышение температуры раствора до 350 – 380 К увеличивает разрешение, и в спектре четко проявляется СТС из семи линий. При этом величины параметров ширины  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  заметно уменьшаются, а параметр  $\delta$ , обусловленный конформационной нежесткостью полиметиленового спейсера, закономерно увеличивается.

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона (соединения **3** и **4**) при комнатной температуре содержат набор сигналов с линиями разной интенсивности (рисунок 3.7). Подобный вид спектра, согласно имеющимся литературным данным, может наблюдаться при соотношении  $-2J \sim a_{Cu}$  [92]. В этом случае близкое значение параметра обменного взаимодействия и константы СТВ приводит к проявлению запрещенных переходов и усложнению структуры спектра.



*Рисунок 3.7 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 4.*

Более отчетливо незавершенная перестройка сигнала СТС из четырех линий в СТС из семи линий наблюдается в спектрах ЭПР комплексов на основе ацилдигидразонов N-замещенных аминокислот и ацетилацетона (рисунок 3.8).



*Рисунок 3.8 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 6.*

К сожалению, подобный вид спектра не позволяет однозначно определить параметры спинового гамильтониана и требует специального моделирования [89]. Неэквидистантное расположение линий не позволяет точно рассчитать параметры спинового гамильтониана, но среднее расстояние между линиями (40 Гс) показывает на близость константы СТВ к величине, наблюдаемой ранее в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами ацетилацетона и предельных дикарбоновых кислот [4, 5]. По-видимому, введение в алифатический спейсер биядерного комплекса массивного заместителя замедляет колебания полиметиленовой цепи и подавляет обменные взаимодействия. Однако у комплексов на основе салицилиденгидразонов этот эффект не еще наблюдается и начинает реализовываться у комплексов на основе ацилгидразонов 2-гидроксиацетофенона, достигая максимального проявления у комплексов на основе ацилгидразонов ацетилацетона. Это свидетельствует о заметном влиянии на механизм сверхобмена через алифатический спейсер ближайшего окружения катиона меди(II).

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **7** и **8** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с константой порядка  $36-38 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.9). Полученные данные свидетельствуют о реализации обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Результаты теоретического моделирования в рамках модели димера подтверждают данное предположение (таблица 3.3). Установлено, что величина  $g$ -фактора имеет значения, обычные для комплексов меди(II) в азот-кислородном окружении. При этом константа сверхтонкой структуры имеет вдвое меньшее значение по сравнению с величиной, типичной для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических карбоновых кислот [13].



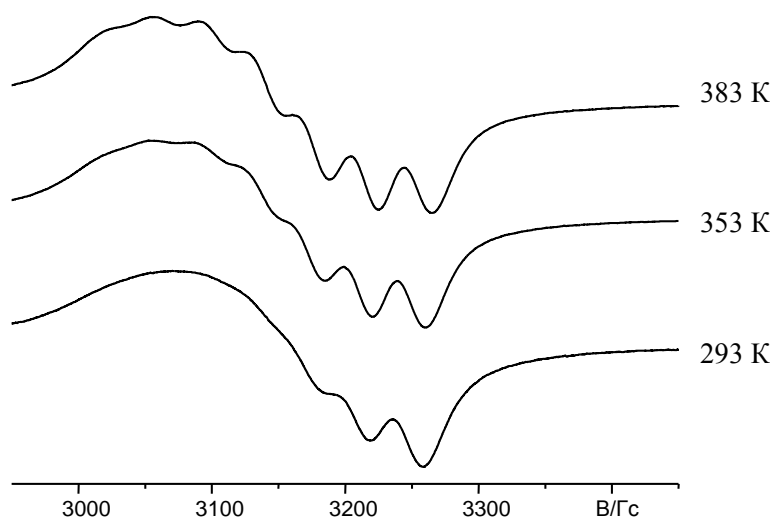


Рисунок 3.9 Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 7.

Таблица 3.3

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов **1, 2, 7 и 8**

Соединение	Т, К	$g_o$	$a_{Cu} \cdot 10^4$ , см <sup>-1</sup>	Параметры ширины линий, Гс				$\sigma^*$ (%)
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
<b>1</b>	290	2,122	36,9	43,0	18,5	4,6	0,0	4,2
<b>1</b>	350	2,118	36,1	31,5	7,6	0,7	2,8	1,9
<b>1</b>	380	2,116	36,2	29,1	5,0	0,0	3,1	1,9
<b>2</b>	290	2,117	36,1	40,7	16,3	1,9	2,8	2,7
<b>2</b>	350	2,117	36,3	30,3	8,0	0,4	3,8	2,5
<b>2</b>	380	2,115	36,5	28,4	6,1	0,4	3,2	4,4
<b>7</b>	293	2,120	36,3	38,9	14,4	2,6	0,0	4,00
<b>7</b>	353	2,117	35,5	31,8	7,5	0,1	2,16	1,50
<b>7</b>	383	2,115	36,1	29,6	5,5	-0,3	2,5	1,45
<b>8</b>	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,0	3,2
<b>8</b>	353	2,116	37,8	31,7	8,4	-0,1	2,7	2,4
<b>8</b>	383	2,115	38,0	28,5	6,2	0,0	3,2	2,6

\*) Ошибка, характеризующая отклонение теоретического спектра от экспериментального.

Повышение температуры раствора увеличивает разрешение, и в спектре отчетливо проявляется СТС из семи линий. При этом величины параметров ширины  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  уменьшаются, а параметр  $\delta$ , обусловленный конформационной нежесткостью полиметиленового спейсера, заметно увеличивается.

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) [85, 87, 92]. 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. 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 спейсерированных 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 [5]. Кроме этого, известно, что образование межмолекулярных ассоциатов с участием моноядерных комплексов меди(II) обычно приводит к сильной зависимости общего спектра ЭПР от концентрации [93]. В то же время, спектры ЭПР комплексов **1**, **2**, **7** и **8** инвариантны в широком интервале концентраций (от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Теоретический анализ показывает, что для появления семи линий СТС необходимо достижение значения параметра обменного взаимодействия  $|-2J| \sim 1 \text{ см}^{-1}$  [5]. Для точного определения значения параметра  $-2J$  была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического образца **7a**. График зависимостей  $\chi$  и  $\mu_{\text{эфф.}}$  от  $T$  представлены на рисунке 3.10.

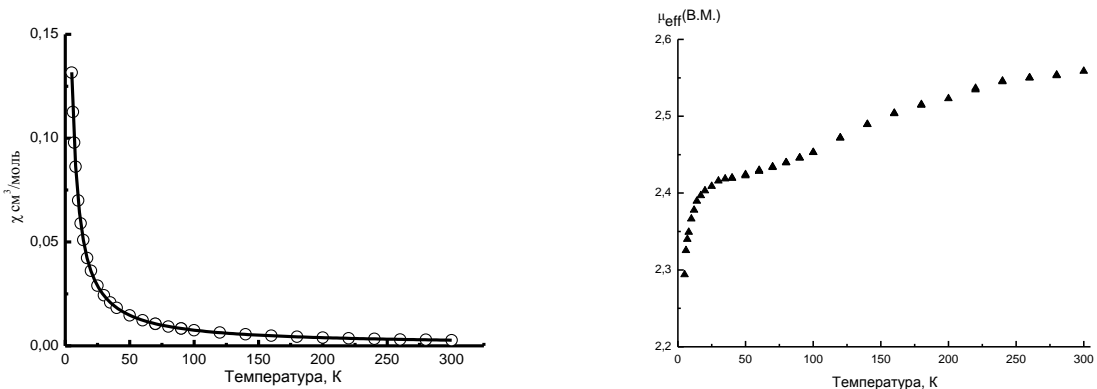


Рисунок 3.10 График зависимости  $\chi$  и  $\mu_{\text{эфф.}}$  от  $T$  для соединения **7a** (сплошная линия – теоретическая кривая).

При комнатной температуре значение магнитного момента имеет значение, близкое к чисто спиновому значению для двух изолированных ионов меди(II). При уменьшении температуры от 300 К до 60 К значение  $\mu_{\text{эфф.}}$  плавно уменьшается, что указывает на антиферромагнитное взаимодействие между катионами меди. Ниже температуры 24 К происходит быстрое уменьшение магнитного момента, однако даже при 5 К полное спаривание электронов не достигается, что указывает на реализацию очень слабых взаимодействий между парамагнитными центрами. Магнитное поведение **7a** было интерпретировано с использованием классического уравнения Блинни-Бауэrsa.

$$\chi = 2x \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} + Na \quad (3.2)$$

где  $-2J$  – параметр обменного взаимодействия,  $Na$  – температурно-независимый парамагнетизм.

Вклад межмолекулярных взаимодействий через феноксимостики учитывали как возмущение молекулярным полем. Выражение для расчета магнитной восприимчивости в рамках данной модели имеют следующий вид [94]:

$$\chi_M = 2 \times \frac{N_A \mu_B^2 g^2 G(J, T)}{kT - \theta} \quad (3.3)$$

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

где  $zJ'$  – параметр обменного взаимодействия между атомами меди, соединенных феноксимостиком. Аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов приводит к следующим значениям варьируемых параметров:  $g = 1,97$ ;  $-2J = 1,22 \text{ см}^{-1}$ ;  $zJ' = 1,98 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из полученных данных порядок интенсивности обмена через алифатический спейсер и феноксимостик сопоставимы друг с другом. Данный результат может показаться несколько неожиданным, поскольку можно было ожидать, что обменное взаимодействие во фрагменте  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  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) [95]. При этом параметр обменного взаимодействия между катионами меди через алифатический спейсер был оценен как  $15,8 \text{ см}^{-1}$ , в то время как величина  $-2J$  для обменного взаимодействия в димерном фрагменте  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  определена как  $3,0 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, исследование координационных соединений **1 – 8** показало, что между неспаренными электронами ионов меди(II) реализуется обменное взаимодействие. В растворах наиболее вероятным механизмом обмена представляется перенос спиновой плотности через алифатический мостик. В кристаллическом состоянии, вследствие особенностей строения, воз-

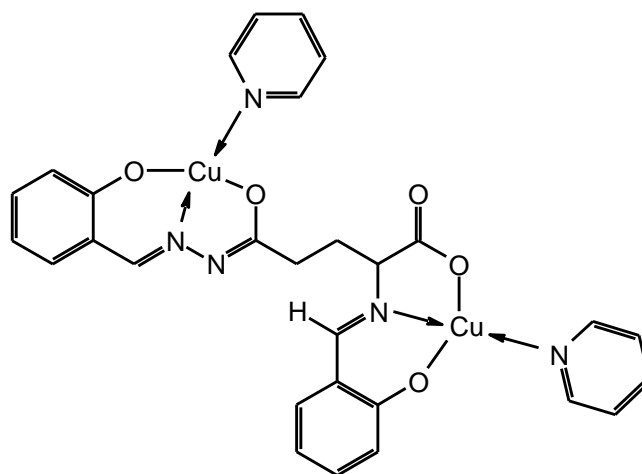
можно реализация двух каналов сверхобмена: через полиметиленовый спейсер и феноксимостик [96–98].

### 3.4 Координационное соединение меди с салицилиденгидразоном салицилидениминоглутаровой кислоты

Как уже отмечалось, 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 [99, 100]. 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 аминокислот 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 аминокислот являются удобными синтонами при конструировании спейсерированных полиядерных координационных соединений. С целью проверки возможности синтеза комплексов более высокой ядерности с использованием лигандов на основе ацилгидразонов аминокислот была изучена реакция ацетата меди(II) с  $\gamma$ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты (пролиганд  $H_4L^9$ ). Исходя из структурной формулы лиганда 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  $H_4L^9$  приводит к образованию

комплекса  $\text{Cu}_2\text{L}^9 \cdot 2\text{Py} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , состав которого подтвержден результатами элементного (таблица 3.1) и термогравиметрического анализа.



9

По данным последнего комплекс 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 °С.

В ИК-спектре комплекса **9** регистрируется полоса с максимумом поглощения при  $1627 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям азометиновой группировки и ассиметричным колебаниям депротонированной карбоксильной группы. Симметричные колебания группы  $\text{COO}^-$  дают полосу с максимумом поглощения при  $1444 \text{ см}^{-1}$  (таблица 3.2).

Поскольку полученные данные не позволяют однозначно установить строение исследуемого комплекса, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла соединения **9a**, полученного перекристаллизацией комплекса **9** из тройной смеси растворителей: вода–этанол–пиридин. Установле-

но, что комплекс **9a** построен по типу "димер димеров", в котором два биядерных спейсерированных координационных соединений соединены феноксимостиками. Кроме этого катионы меди Cu(1) и Cu(4) дополнительно координируют атомы азота второго координационного полиэдра спейсерированного димера, образуя скорпионатные структуры (рисунок 3.11).

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

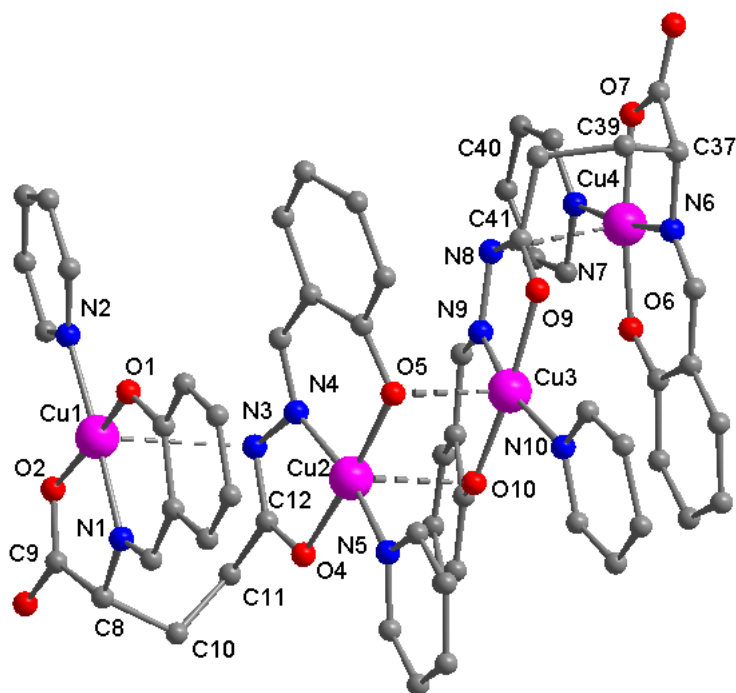


Рисунок 3.11 Молекулярное строение и нумерация атомов комплекса **9a**.

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).

Координационная сфера атома Cu(1) построена по типу [4+1] и имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода депротонированной 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 координированный атом азота N(3), входящий в состав хелатофорной группировки 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 [5]. 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) [86]. Длины связей и валентные углы в пределах органических радикалов лигандов близки к обычным значениям [101].

Двойные связи в хелатофорных группировках координационных полиэдров 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 (1,34 Å). 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 хелатофорной группировки, входящей 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 плоскости координационных полиэдров практически параллельны, угол между ними составляет 0,8°, что свидетельствует о возможности реализации между хелатофорными группировками лигандов невалентных  $\pi/\pi$ -взаимодействий.

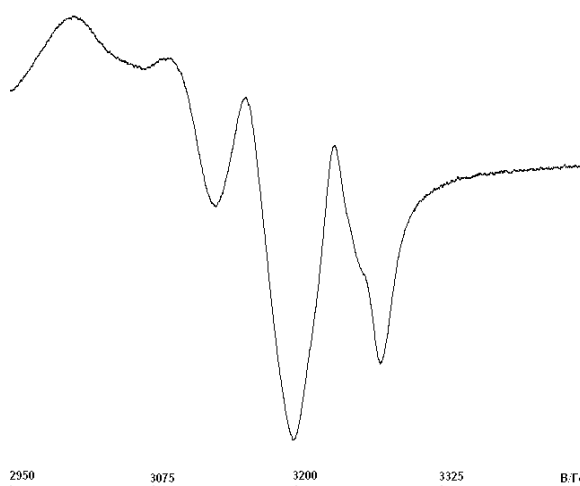
Упаковка комплексных молекул характеризуется разветвленной сетью коротких межмолекулярных контактов. Стабилизация кристалла достигается за счет образования водородных связей с участием молекул воды, занимающих полости кристаллической решетки. Вовлечение некоординированного атома кислорода монодентатной 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<sup>-1</sup>, характерного для бидентного или бидентатно-мостикового карбоксилат-аниона.

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

- образование межмолекулярных димерных фрагментов Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- дополнительная "скорпионатная" координация донорного атома второго координационного полиэдра внутри спейсерированного димера;

- межмолекулярное  $\pi/\pi$ -взаимодействие между координационными полимерами.

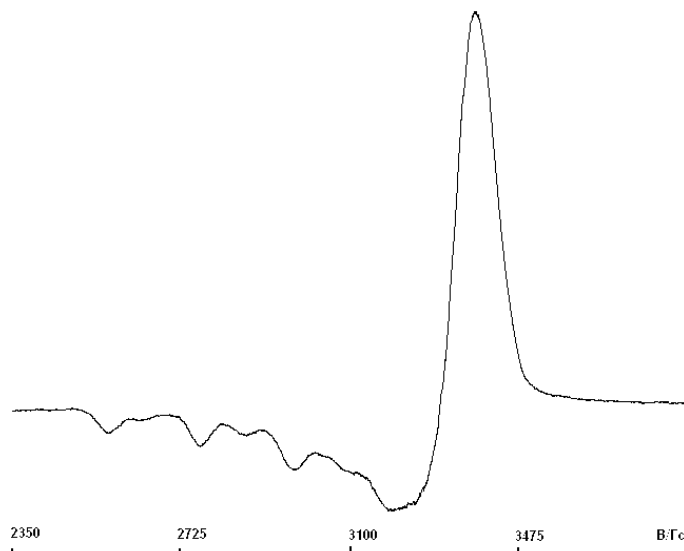
В спектре ЭПР поликристаллического образца комплекса **9** при комнатной температуре наблюдается интенсивный обменно-суженный сигнал с  $g \approx 2$  без признаков тонкой или сверхтонкой структуры. Понижение температуры до 77 К уменьшает интенсивность поглощения, но сигналы запрещенных переходов, характерные для димерных комплексов меди(II), не проявляются. В спектре ЭПР жидкого раствора наблюдаются слабо разделенные сигналы из четырех линий СТС, характерных для моноядерных комплексов меди(II) [85], с близкими значениями спинового гамильтониана (рисунок 3.12).



*Рисунок 3.12 Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса **9** (пиридин – толуол) при комнатной температуре.*

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

бора 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 3.13 Спектр ЭПР комплекса 9 в замороженном растворе (пиридин – толуол) при 77 К.*

Таким образом, результаты исследования комплекса 9 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 молекулы с разделенными парамагнитными центрами.

Температурная зависимость магнитного момента комплекса свидетельствует о реализации очень слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (рисунок 3.14). При комнатной температуре значение магнитного момента имеет значение, немного превышающее чисто спиновое значение для двух изолированных ионов (2,6 М.Б.) При уменьшении температуры значение  $\mu_{\text{эфф}}$  уменьшается незначительно и только при температурах

ниже 40 К кривизна кривой  $\mu_{\text{эфф}}-T$  увеличивается. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости проведено в рамках димерной модели, учитывающей дополнительное взаимодействие между димерами как возмущение. Теоретическое моделирование дает следующие значения спинового гамильтониана:  $g = 2,107$ ;  $-2J = 1,21 \text{ см}^{-1}$ ,  $zJ = 1,92 \text{ см}^{-1}$ .

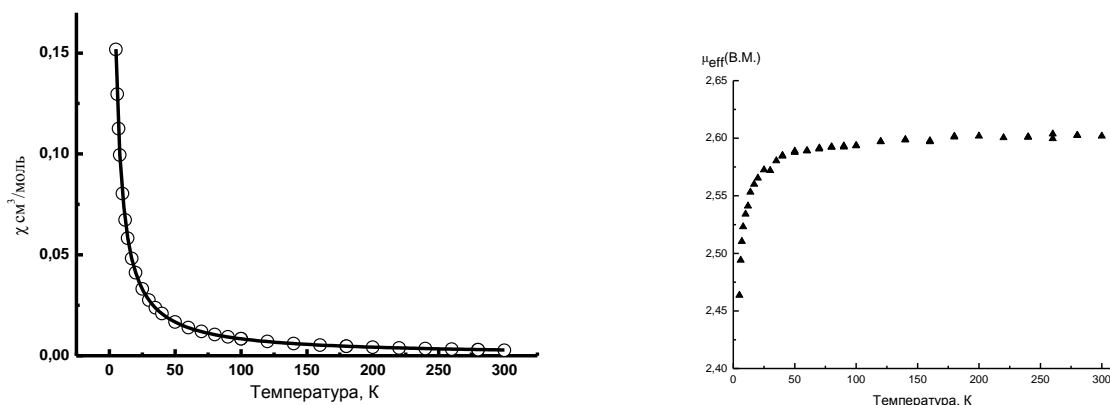


Рисунок 3.14 График зависимость  $\chi$  и  $\mu_{\text{эфф}}$  от  $T$  для комплекса **9a**.  
(сплошная линия – теоретическая кривая).

Проведенные исследования позволяют проанализировать вероятность реализации ряда каналов обменных взаимодействий в спейсерированных биядерных комплексах меди(II):

- образование феноксимостиков между катионами меди соседних молекул;
- стекинг-взаимодействие между плоскими координационными полиэдрами соседних молекул;
- дополнительная координация катионом меди донорного атома второго координационного полиэдра внутри спейсерированного димера.

Возможность появления семи линий в спектрах ЭПР за счет обмена через феноксимостики, образование которых обнаружено при рентгеноструктурном исследовании, маловероятно, поскольку в этом случае аналогичный спектр ЭПР наблюдался бы и для биядерных комплексов моногидразонов с феноксимостиками, чего на практике не наблюдается. Семь линий СТС не

наблюдается также и для комплекса **9**, для которого в твердом состоянии зарегистрировано образование оксомостиков. Наиболее вероятно, что обмен через кислородный атом гидразонного фрагмента реализуется только в поликристаллических образцах. Исследование спектров ЭПР растворов комплекса **9** позволяет также исключить стеккинг-взаимодействие и дополнительную координацию ионом меди(II) донорных атомов соседнего полиэдра как вариант организации каналов сверхобмена.

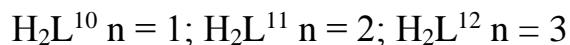
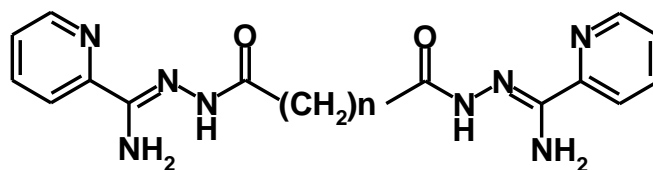
Таким образом, на основании имеющихся данных можно утверждать, что несмотря на наличие в кристаллической структуре исследуемых биядерных комплексов меди(II) нескольких каналов обмена, в растворах наиболее вероятным каналом обмена, приводящим к появлению СТС из семи линий является цепочка  $\sigma$ -связей полиметиленового мостика [102].

## ГЛАВА 4.

### Биядерные комплексы меди(II) с биспиколиламидразонами

#### 4.1 Синтез, установление состава и исследование особенностей строения

Как уже было отмечено в литературном обзоре, перспективным классом лигандов при получении биядерных комплексов являются биспиколиламидразоны. Однако подавляющее число структур, описанных в литературе, построены на основе амидразонов, содержащих жесткий ароматический спейсер. При этом координационные соединения с алифатическим спейсером встречаются лишь в единичных случаях. Между тем комплексы меди(II) с такими лигандами являются перспективными объектами для изучения слабых обменных взаимодействий на большие расстояния. Интерес к ним обусловлен, в первую очередь, возможностью получения спейсированных димеров с двойным алифатическим мостиком. В связи с этим были синтезированы и исследованы биядерные комплексы меди(II) с амидразонами следующего строения.



Синтез исследуемых соединений осуществлялся взаимодействием соответствующего биспиколиламидразона с перхлоратом меди(II) в соотношении 1 : 1 в смеси метанол - ацетонитрил. Выход целевых соединений составил 48-64%. Комплексы представляют собой темно-зеленые вещества, плохо растворимые в малополярных растворителях и хорошо растворимые в воде.

Состав и способ координации лигандов были установлены по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии.

По данным элементного анализа состав комплексов отвечает формуле  $\text{Cu}_2(\text{H}_{2-x}\text{L}^{10-12})_2(\text{ClO}_4)_{4-x}\cdot\text{Solv}$  где  $x = 0$  или  $1$  (таблица 4.1). Состав комплекса **10** отличается от все остальных количеством перхлорат-анионов, что связано с однократным депротонированием одного из лигандов. Исследование комплексов методами термогравиметрического анализа оказалось невозможным, поскольку нагревание выше температуры  $140 - 150$  °С приводит к взрывному разложению соединений.

Выводы о способе координации лигандов были сделаны на основе анализа ИК-спектров (таблица 4.2). В спектрах свободных амидразонов четко регистрируются полоса, отвечающая валентным колебаниям азометиновой группы ( $1583 - 1589$   $\text{cm}^{-1}$ ) и полоса амид-I ( $1652 - 1644$   $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрах синтезированных комплексов наблюдается небольшое смещение полосы амид-I в коротковолновую область до  $1644 - 1642$   $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с положением в спектре амидразонов, что указывает на координацию лиганда в амидной форме. Смещение полосы валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{N})$  в коротковолновую область на  $14 - 20$   $\text{cm}^{-1}$  указывает на координацию атома азота азометиновой группы. Интенсивная полоса с максимумом при  $1096 - 1102$   $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям перхлорат-аниона, свидетельствует о его внешнесферном положении. В длинноволновой области ИК-спектров исследуемых комплексов наблюдаются полосы валентных колебаний групп N-H в области  $3222 - 3218$   $\text{cm}^{-1}$ , слегка уширенные вследствие участия в водородных связях.

В спектрах диффузного отражения исследуемых комплексов наблюдается широкая полоса при  $670-680$  нм, характерная для d-d переходов атома меди в смешанном кислородно-азотном окружении и указывающая на сильно искаженное  $[4+1]$  или  $[4+2]$  окружение центрального атома [103].

Таблица 4.1

Состав и данные элементного анализа биядерных комплексов на основе биспиколиламидразонов.

Соединение (№)	Найдено, %:			Брутто-формула	Вычислено, %:		
	С	Н	Н		С	Н	Н
$\text{Cu}_2\text{HL}^{10}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>10</b> )	33,21	3,14	20,24	$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_{17}\text{O}_{17}$	33,06	2,84	20,49
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}^{11}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>11</b> )	32,57	3,51	19,32	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{18}\text{O}_{20}$	32,83	3,09	19,15
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}^{12}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	30,72	3,97	16,74	$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{16}\text{O}_{24}$	30,58	3,59	16,79



Таблица 4.2

Положение максимумов поглощения наиболее информативных полос в ИК-спектрах соединений **10–12**

Соединение (№)	амид-I	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
$\text{Cu}_2\text{HL}^{10}_2(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>10</b> )	1644	1569	530	1102
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}^{11}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ( <b>11</b> )	1644	1571	525	1100
$\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}^{12}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> )	1642	1566	525	1096

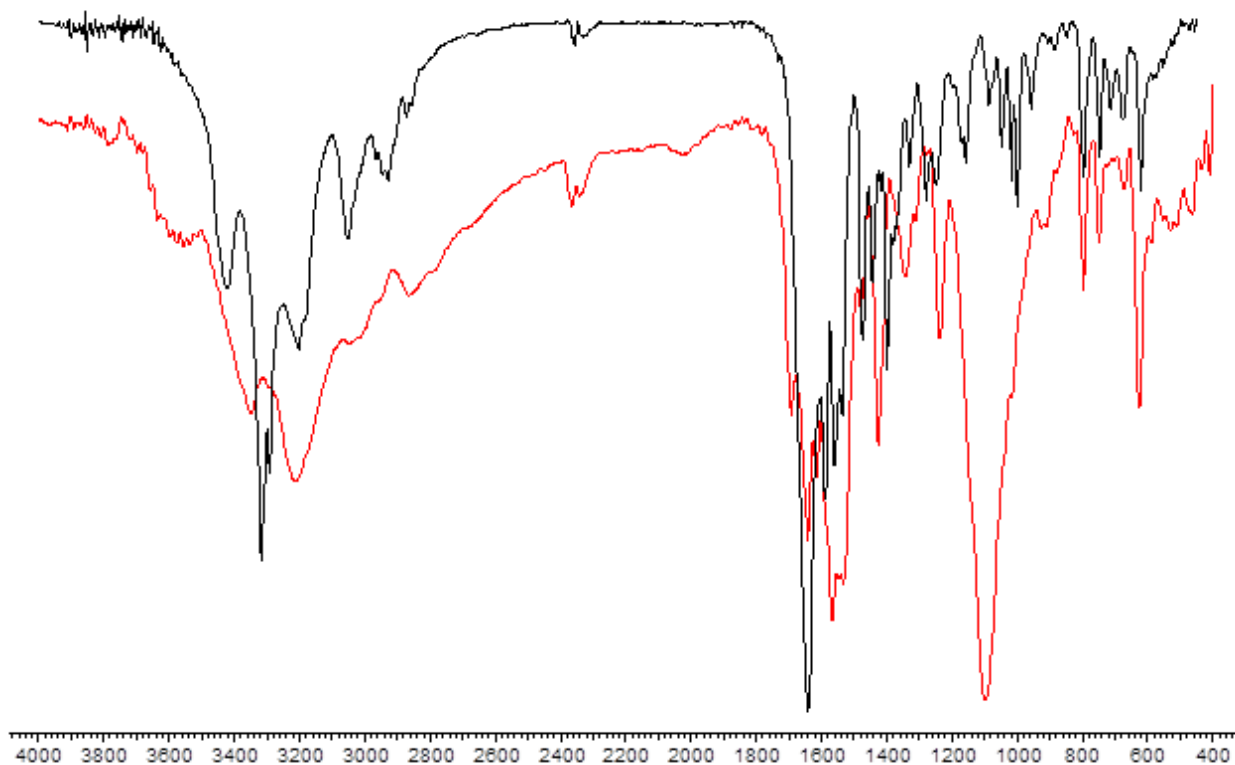


Рисунок 4.1 ИК-спектры  $\text{H}_2\text{L}^{12}$  (верхняя линия) и  $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}^{12}_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (нижняя линия).

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов **10** и **12**. Общий вид молекулы комплекса **10** и наиболее важные длины связей представлены на рисунке 4.2. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая ячейка комплекса состоит из биядерных катионов  $[\text{Cu}_2(\text{HL}^{10})(\text{H}_2\text{L}^{10})]^{3+}$ , трех некоординированных перхлорат-анионов, сольватных молекул воды и ацетонитрила. Комплексный катион имеет биядерное бисгеликатное строение. Расстояние  $\text{Cu}\dots\text{Cu}$  составляет 6,168 Å.

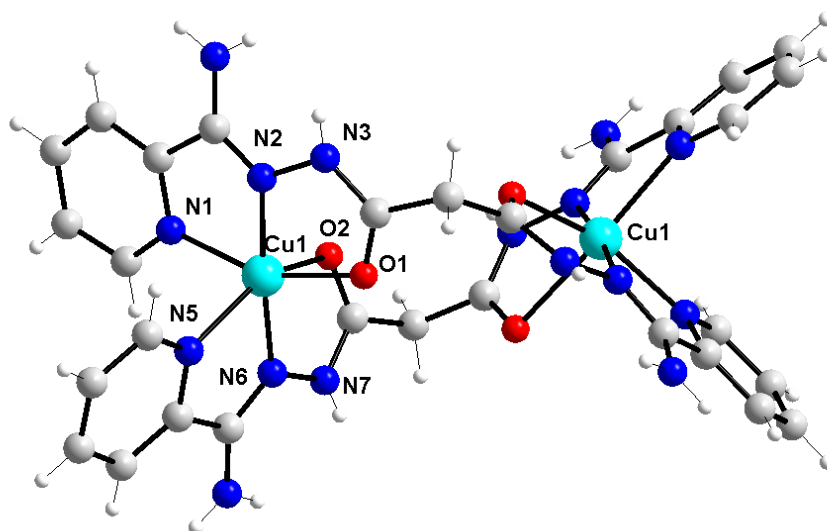


Рисунок 4.2 Молекулярное строение комплекса

$[\text{Cu}_2(\text{HL}^{10})(\text{H}_2\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Длины координационных связей:  
 $\text{Cu1-N2}$  1,912(4),  $\text{Cu1-N6}$  1,974(5),  $\text{Cu1-O1}$  2,029(4),  $\text{Cu1-N1}$  2,073(5),  $\text{Cu1-N5}$  2,227(5),  $\text{Cu1-O2}$  2,331(2).

Координационная сфера атома меди(II) образована двумя атомами азота и атомом кислорода карбонильной группы от каждого из двух лигандов. Координационный полиэдр меди(II) построен по типу [4+2] координации и может быть описан как искаженная тетрагональная бипирамида. Аксиальные положения пирамиды занимают атомы O(2) и N(5), причем связи

Cu1-O2 (2,447 Å) и Cu1-N5 (2,228 Å) заметно длиннее остальных. Экваториальные донорные атомы практически не отклоняются от плоскости, как и центральный атом.

Каждый лиганд принимает участие в хелатировании двух ионов меди, координационные полиэдры которых связаны монометиленовым мостиком. Таким образом, образующиеся комплексные катионы являются центросимметричными димерами. Длины связей C(6)-N(2) и C(14)-N(6) (1,295 и 1,284 Å соответственно) совпадают со стандартным значением длины двойной связи углерод-азот, равной 1,28–1,29 Å. Длины связей N(1)-N(2) и N(3)-N(4) (1,385 и 1,397 Å) также находятся в диапазоне, характерном для стандартных значений одинарной связи азот-азот для планарных систем [86]. Связи C(7)-O(1) и C(15)-O(3) (1,263 и 1,239 Å соответственно) немного больше обычно наблюдаемых для карбоксильных групп значений 1,20–1,22 Å. Приведенные выше данные указывают на координацию амидразонов в амидной форме. Однако для сохранения электронейтральности один из лигандов должен быть однократно депротонирован. Оставшийся атом водорода разупорядочен по двум позициям с вероятностью 0,5 на каждом из хелатофорных фрагментов.

Перхлорат-анионы занимают внешнесферное положение. Один из анионов разупорядочен по двум положениям. Атомы кислорода  $\text{ClO}_4^-$  участвуют в водородных связях с атомами водорода аминогруппы одной молекулы комплекса и иминогруппы второй. Кроме этого соседние комплексные катионы соединены водородными связями с участием молекулы воды. Молекулы ацетонитрила занимают полости кристаллической решетки и не участвуют в образовании системы Н-связей.

Комплекс  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{12})_2(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в триклинной сингонии с двумя кристаллографически независимыми ионами  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{L}^{12})_2]^{4+}$ . Две моноядерные субъединицы биядерного комплексного катиона связаны осью симметрии второго порядка. Общий вид дикатиона приведен на рисунке 4.3.

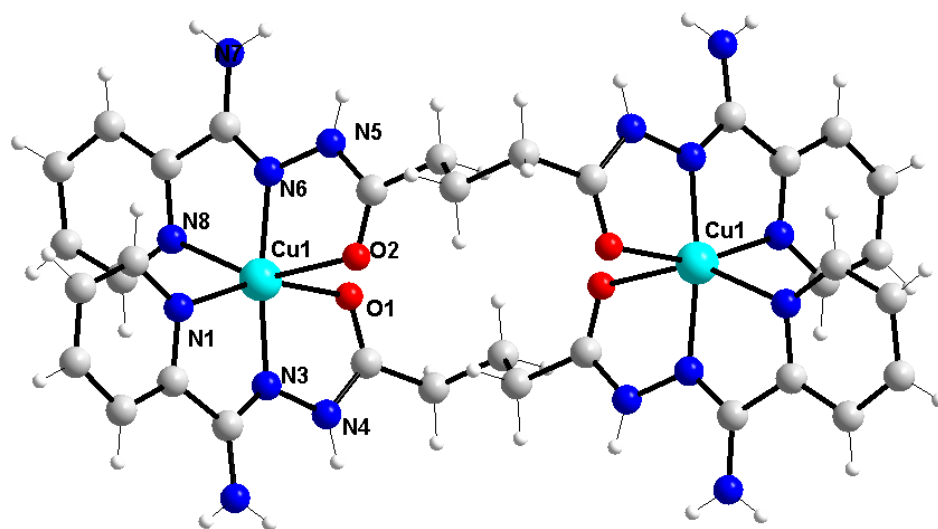


Рисунок 4.3 Молекулярное строение комплекса  $Cu_2(H_2L^{16})_2(ClO_4)_4 \cdot H_2O$ .  
 Длины координационных связей,  $Cu1-N3$  1,912(8),  $Cu1-N6$  1,952(8)  $Cu1-O1$   
 2,060(7)  $Cu1-N1$  2,093(8),  $Cu1-N8i$  2,248(8),  $Cu1-O2i$  2,331(7).

Центральные атомы разделены двумя цепочками из 8  $\sigma$ -связей и расположены на расстоянии 8,086(2) Å друг от друга. Координационная сфера атома меди построена по типу [4+2]-координации и имеет геометрию искаженного октаэдра с атомом азота N8 пиридинового кольца и атомом кислорода O2 в аксиальных положениях. Экваториальная плоскость образована атомами O1, N1, N3, N6 хелатоформных групп амидразонов, координированных в амидной форме. В отличие от предыдущего комплекса, обе молекулы амидразона координированы в молекулярной форме.

Системы связей хелатных циклов  $Cu1O1N3N1$  и  $Cu1O2N6N8$  практически плоские (отклонения от среднеквадратичной плоскости не превышают 0,131 Å). Апикальные связи  $Cu1-N8$  (2,249 Å) и  $Cu1-O2$  (2,331 Å) заметно удлинены по сравнению со связями экваториальной плоскости (1,912–2,093 Å). Диэдрический угол, образованный двумя хелатными циклами, равен 78,64°. Длины связей и значение валентных углов органического лиганда

близки к обычным. Плоское строение хелатирующей группировки лиганда способствует делокализации двойных связей. Кристаллическая решетка комплекса стабилизирована разветвленной сетью водородных связей с участием донорных атомов амидразонов, внешнесферных перхлорат анионов и молекул воды.

#### 4.2 Исследование обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в комплексах меди(II) с биспиколиламидразами

Исследование кристаллической структуры координационных соединений меди(II) с биспиколиламидразами показало, что координационные полиэдры атомов меди расположены на расстоянии 6 – 8 Å и связаны полиметиленовым спейсером. Столь большое расстояние позволяло ожидать независимое поведение парамагнитных центров. Однако исследование магнитного поведения комплексов в твердом состоянии методами магнетохимии и ЭПР, а также в растворах методом ЭПР свидетельствует об обратном.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов **10** – **12** проводили в интервале температур 2 – 300 К в режиме охлаждения (рисунки 4.4 и 4.5). При комнатной температуре  $\chi T$  для рассматриваемых соединений составляет 0,90 – 0,93 см<sup>3</sup>/моль, что немного ниже значения, ожидаемого для двух несвязанных ионов меди(II). Охлаждение образцов приводит к постепенному, а ниже 20 К быстрому увеличению магнитной восприимчивости. Для комплекса **10** при 6 К значение  $\chi$  достигает максимального значения с дальнейшим уменьшением при охлаждении. Подобное поведение указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. Отсутствие максимума на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости для комплексов **11** и **12** свидетельствует о меньшей интенсивности обменного взаимодействия.

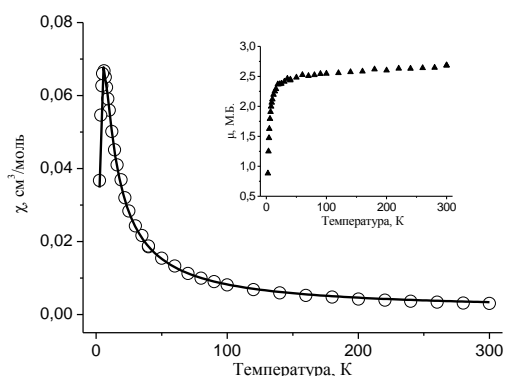


Рисунок 4.4 Температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплекса **10**.

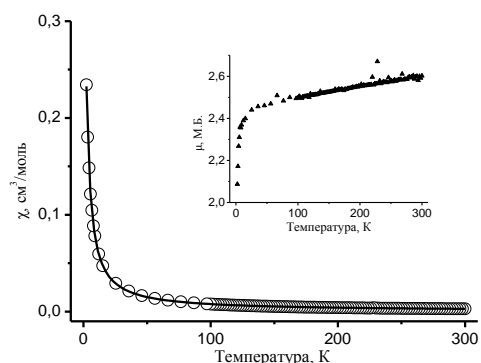


Рисунок 4.5 Температурная зависимость магнитной восприимчивости для комплекса **12**.

Параметры обменного взаимодействия для комплексов **10** – **12** были определены путём теоретического моделирования. Теоретические значения строились с использованием гамильтониана Гейзенберга-Ван-Флека  $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$  и уравнения Блيني-Бауэрса. Значения обменного параметра и  $g$ -фактора приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

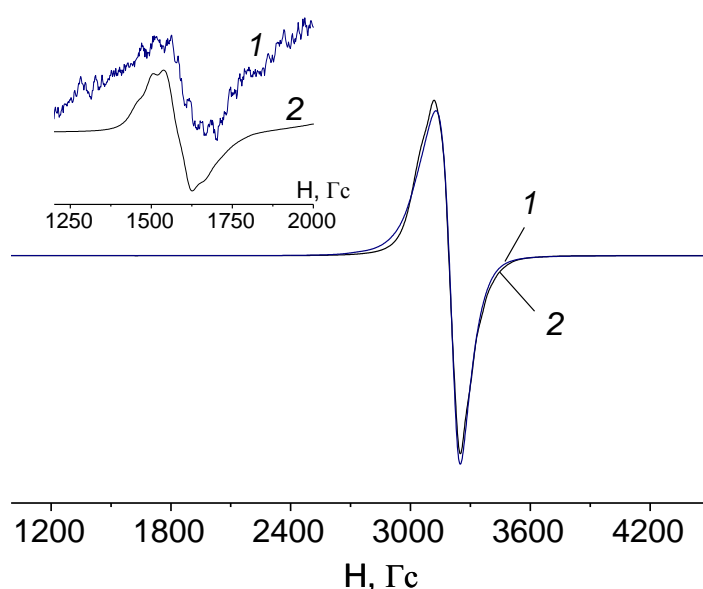
Параметры спинового гамильтониана, полученные при анализе спектров ЭПР и магнетохимического эксперимента.

Комплекс	Магнетохимический эксперимент			Спектры ЭПР поликристаллического образца				
	$g$	$-2J \text{ см}^{-1}$	$R \times 10^4$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$D \times 10^3 \text{ см}^{-1}$	$E \times 10^3 \text{ см}^{-1}$
<b>10</b>	2,108(5)	5,9(1)	6,0	2,178	2,071	2,080	-4,61	2,41
<b>11</b>	2,111(6)	1,67(5)	4,5	2,278	2,087	2,033	6,76	5,39
<b>12</b>	1,987(3)	1,47(1)	2,6	2,197	2,122	2,050	12,7	3,42

Как видно из полученных данных, наибольшее значение синглет-триплетного расщепления достигается для комплекса с монометиленовым

спейсером, что согласуется с наименьшим расстоянием между ионами меди. Дальнейшее увлечение длины полиметиленового мостика приводит к уменьшению значения  $-2J$ .

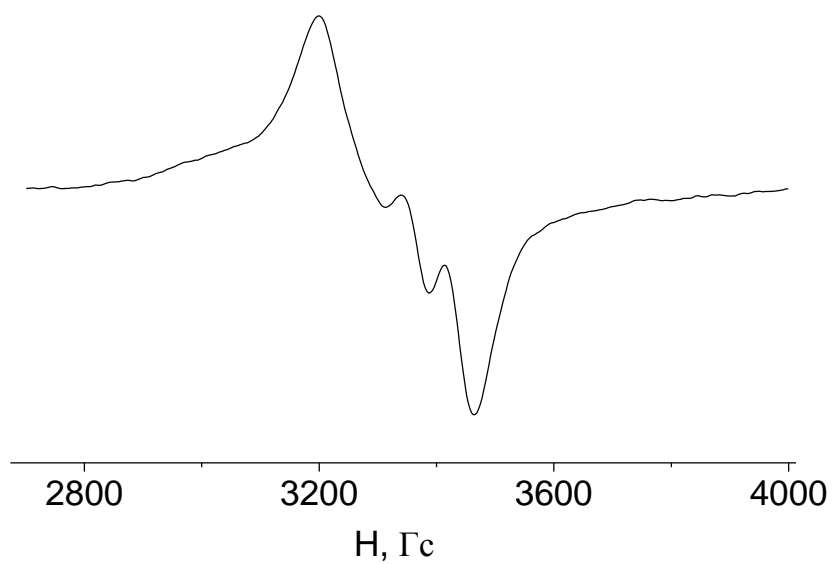
Спектры ЭПР поликристаллических образцов, записанные при температуре 20К, содержат интенсивный практически неразрешенный синглет и слабый запрещённый переход в «половинном» поле, что указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий (рисунок 4.6).



*Рисунок 4.6 Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса 10 при температуре 20 К.*

Исследование спектров ЭПР жидких растворов комплексов **10** и **12** выполнить не удалось по причине низкой растворимости соединений в малополярных растворителях. Однако, удалось исследовать спектр ЭПР этанольного раствора комплекса **11** (рисунок 4.7). Спектр содержит сигнал со слабо разрешенной сверхтонкой структурой, в которой видны три компоненты с константой СТС, равной 76 Э. Наблюдаемое значение константы свидетельствует об отсутствии обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

ми. Полученные данные подтверждают гипотезу об определяющей роли динамических эффектов в реализации механизма сверхобмена в спейсерированных биядерных комплексах меди(II) с алифатическим спейсером [104].



*Рисунок 4.7 Спектр ЭПР раствора комплекса II при комнатной температуре.*



## Глава 5.

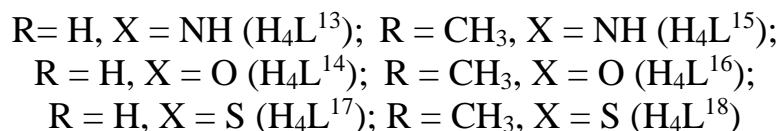
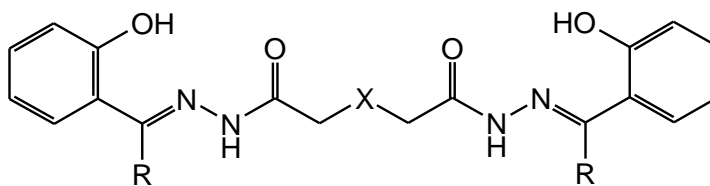
### Спейсерированные координационные соединения на основе дигидразонов иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот

Среди аминокислот 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, сильно расширяет координирующие свойства лигандных систем данного типа.

Согласно литературным данным, салицилиденгидразоны пиридиндикарбоной и иминодиуксусной кислоты являются удобными лигандами при конструировании трехъядерных комплексов меди(II) [42, 44]. Наличие лабильных лигандов, связанных с катионами меди, и доступных донорных атомов координированного лиганда позволяет трехъядерным комплексам ассоциироваться с образованием гексаъядерных структур [45] или координационных полимеров [46]

Отличительной особенностью проанализированных выше работ является то, что авторы сосредоточили внимание исключительно на синтезе трехъядерных комплексов и их ассоциатов, не пытаясь реализовать синтез биъядерных соединений. В данном разделе описан синтез биъядерных комплексов на основе иминодиуксусной кислоты, а также ее аналогов - дигликолевой и тиодигликолевой кислот. Отдельно была изучена возможность получения гетероядерных комплексов на основе биъядерных комплексов меди.



Синтез биядерных комплексов осуществлялся путем взаимодействия дигидразидов иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот с салициловым альдегидом или 2-гидроксиацетофеноном с последующим введением в реакцию двух эквивалентов ацетата меди(II) в присутствии избытка пиридина. Целевые комплексы выделялись путем осаждения водой из пиридиновых растворов. Комплексы представляют собой кристаллические вещества, хорошо растворимые в ДМСО и пиридине, плохо растворимые в спиртах.

Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа (таблица 5.1 и 5.2), состав полученных комплексов соответствует формуле  $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot 2\text{Py} \cdot n\text{Solv}$  (Solv –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Следует отметить, что для некоторых комплексов термогравиграммы малоинформативны вследствие протекания нескольких процессов в одном интервале температур. 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.

Таблица 5.1

Состав и данные элементного анализа комплексов **13 – 21**

Соединение	Найдено, %:				Брутто-формула	Вычислено, %:			
	C	H	N	Cu		C	H	N	Cu
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>13</b> )	45,46	3,92		21,42	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6$	45,39	3,90		20,98
$\text{Cu}_2\text{L}^{14}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>14</b> )	50,27	5,22	11,54		$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_7$	50,27	4,47	11,73	
$\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Py}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>15</b> )	46,60	4,70		16,89	$\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_7$	40,17	4,76		17,34
$\text{Cu}_2\text{L}^{16}\cdot 2\text{Py}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>16</b> )	50,75	5,26	10,51		$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_8$	51,03	5,15	10,82	
$\text{Cu}_2\text{L}^{17}\cdot 2\text{Py}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>17</b> )	47,50	4,34	12,16		$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}$	47,79	4,01	11,94	
$\text{Cu}_2\text{L}^{18}\cdot 3\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>18</b> )	52,79	5,75	11,47		$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_6\text{S}$	52,92	3,92	11,81	
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>19</b> )	50,62	4,22	12,45		$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{ZnN}_9\text{O}_9$	50,42	4,32	12,31	
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>20</b> )	51,01	4,68	12,51		$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{NiN}_9\text{O}_9$	50,74	4,33	12,39	
$\text{Cu}_3\text{L}^{13}\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>21</b> )	50,37	4,95	12,17		$\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_9\text{O}_9\text{Cu}_3$	49,41	4,31	12,34	

Таблица 5.2

Данные термогравиметрического анализа биядерных комплексов **13 – 16**

Соединение №	Температура, К	Потеря массы, (эксп/расчёт) %	Эффект	Процесс
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>13</b> )	110-140	6/5,3		-2H <sub>2</sub> O
	200-250	17/18	230 (-)	-Py
	280-450	73	400(+)	Термоокислительная деструкция
$\text{Cu}_2\text{L}^{14}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>14</b> )	40-90	4/4,5	80 (-)	-CH <sub>3</sub> OH
	90-260	25/24,4	200 (-)	-(2CH <sub>3</sub> OH+ Py)
	260-600	74	290 (+) 450 (+)	Термоокислительная деструкция
$\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Py}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>15</b> )	50-170	4/5	130 (-)	-2H <sub>2</sub> O
	170-210	29/29		-(2Py + H <sub>2</sub> O)
	270-600	72	430 (+)	Термоокислительная деструкция
$\text{Cu}_2\text{L}^{16}\cdot 2\text{Py}\cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>16</b> )	40- 120	4/4,1		-CH <sub>3</sub> OH
	120-280	37/33	280 (-)	-(2CH <sub>3</sub> OH+ Py)
	280-700	78	500 (+)	Термоокислительная деструкция

(-) – эндотермический эффект

(+) – экзотермический эффект

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.

Для комплексов **14** и **16** процесс удаления метанола происходит в интервале температур 40 – 120 °С и не сопровождается заметными термическими эффектами. Координированные молекулы пиридина удаляются при температуре 90 – 260 °С с эндозэффектом при 200 – 220 °С. Нагревание комплексов выше 260 – 280 °С приводит к термическому разложению соединений, переходящему в процесс выгорания органической части. Последний процесс сопровождает серией мощных экзотермических эффектов с максимумом на кривой ДТА при 400 – 500 °С. Процесс выгорания заканчивается при 600 – 700 °С образованием оксида меди(II).

В ИК-спектрах комплексов **13** – **16** исчезает полоса амид-I, наблюдающаяся в спектрах свободных пролигандов, и появляется полоса с максимумом поглощения при 1602 – 1622 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями группировки –C(–O–)=N (рисунок 5.1, таблица 5.3). Образование комплекса сопровождается также появлением интенсивной полосы поглощения с максимумом при 1532 – 1548 см<sup>-1</sup>, отнесенной к колебаниям системы азометиновых связей >C=N-N=C<. Обращает на себя внимание исчезновение полосы при 3200 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям группы ОН салицилиденового фрагмента, что указывает на депротонирование лиганда при координации. Депротонирование фенольной группы сопровождается смещением полос валентных колебаний в ИК спектрах комплексов **13** и **15** от 1355 – 1350 см<sup>-1</sup> (свободные дигидразоны) в область 1310 – 1295 см<sup>-1</sup>, что может служить ве-

сомым аргументом в пользу образования оксомостиков, связывающих катионы меди(II) с образованием полимерных цепочек, характерных для комплексов меди(II) с салицилиденгидразонами аминокислот. Напротив, для комплексов на основе дигликолевой и тиодигликолевой кислот полоса колебаний феноксидной группы наблюдается при  $1318 - 1330 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на разрыв оксомостиков при обработке пиридином.

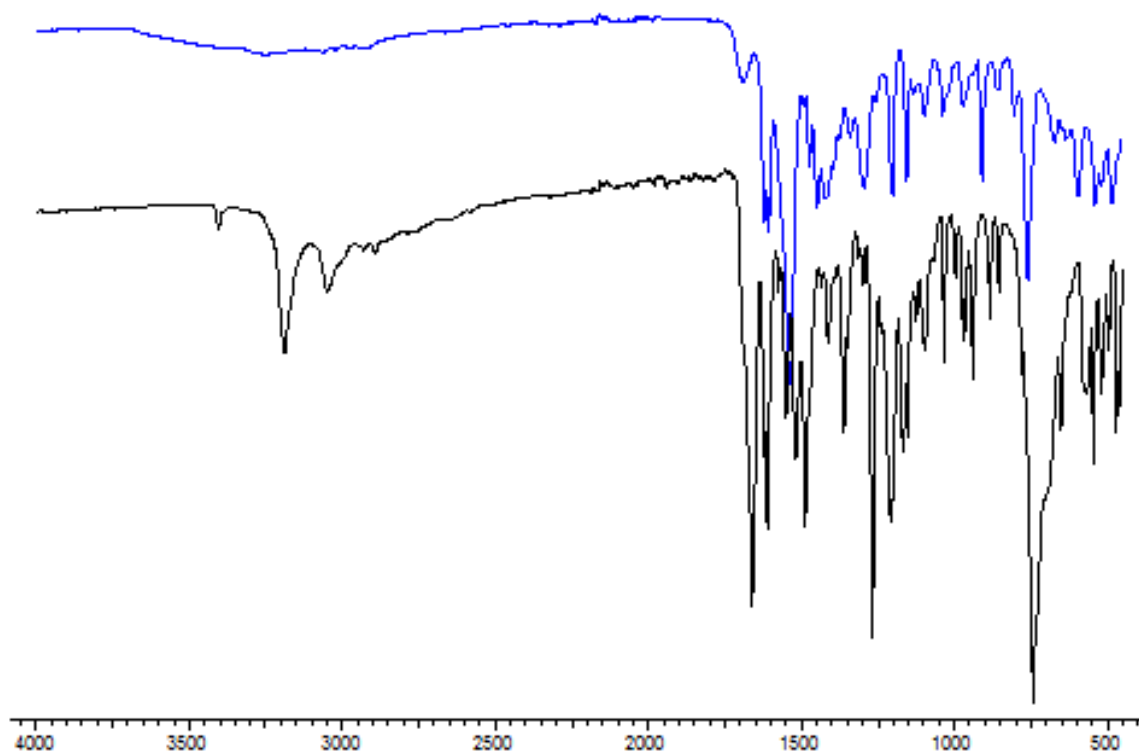


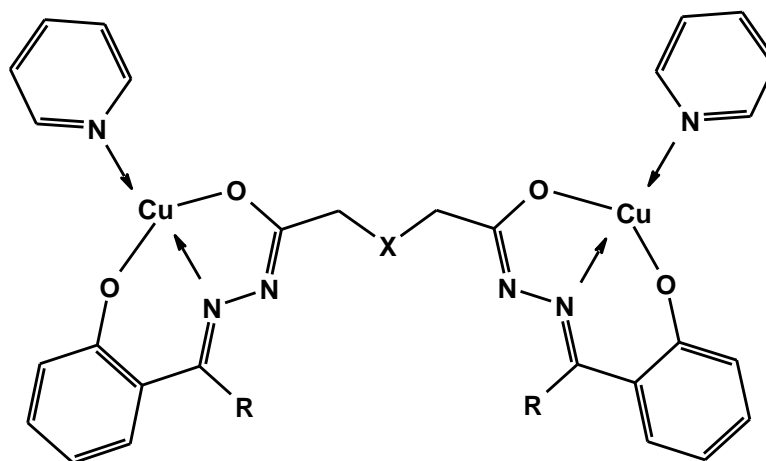
Рисунок 5.1 ИК спектры: нижняя линия – лиганд  $H_4L^{13}$ , верхняя линия – комплекс  $Cu_2L^{13} \cdot Py \cdot 2H_2O$ .

Таблица 5.3

Положение максимумов поглощения наиболее информативных полос в ИК-спектрах соединений **13** – **18**

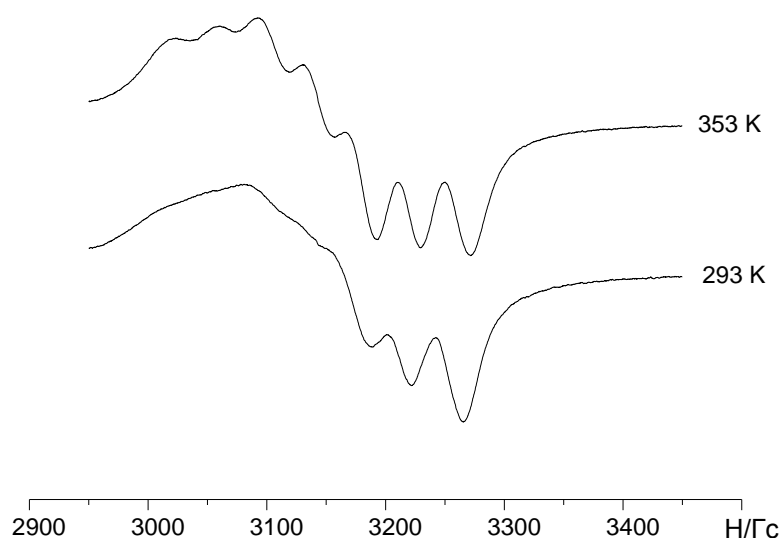
Соединение	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$	$\nu(\text{C}-\text{O}^-)$
$\text{Cu}_2\text{L}^{13} \cdot \text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1602	1548	1295
$\text{Cu}_2\text{L}^{14} \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	1620	1534	1324
$\text{Cu}_2\text{L}^{15} \cdot 2\text{Py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1622	1532	1290
$\text{Cu}_2\text{L}^{16} \cdot 2\text{Py} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	1604	1532	1330
$\text{Cu}_2\text{L}^{17} \cdot \text{Py} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	1606	1536	1327
$\text{Cu}_2\text{L}^{18} \cdot 3\text{Py} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	1609	1538	1323

Анализ полученных данных позволяет предположить следующее строение синтезированных комплексов:



Биядерное строение комплексов подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. При этом в спектре комплекса **13** СТС слабо разрешена и не позволяет сделать однозначный вывод о количестве линий (рисунок 5.2). Повышение температуры раствора улучшает качество спектра, в котором при 353

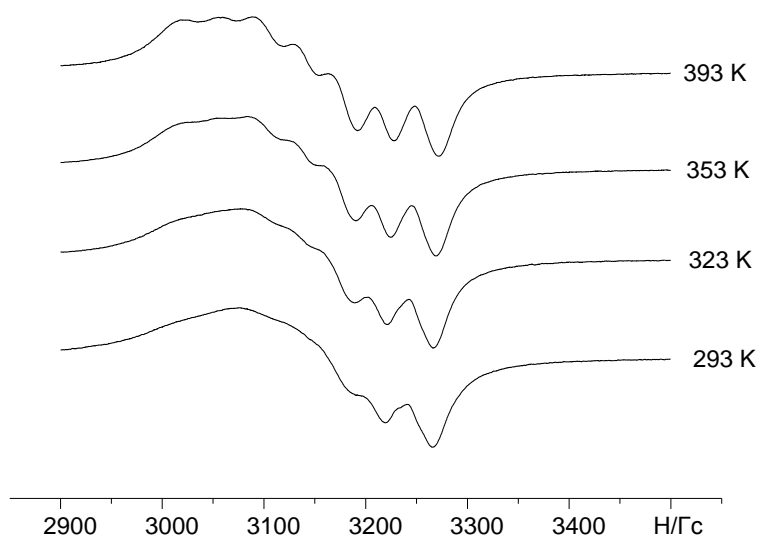
К отчетливо проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, свидетельствующая о наличии двух спин-связанных ядер меди(II). Очевидно, что появление семи линий СТС возможно только при образовании биядерных комплексов, поскольку при образовании моноядерных соединений спектры содержали бы четыре линии СТС, а для комплексов с большей ядерностью спектр ЭПР имел бы более сложный вид.



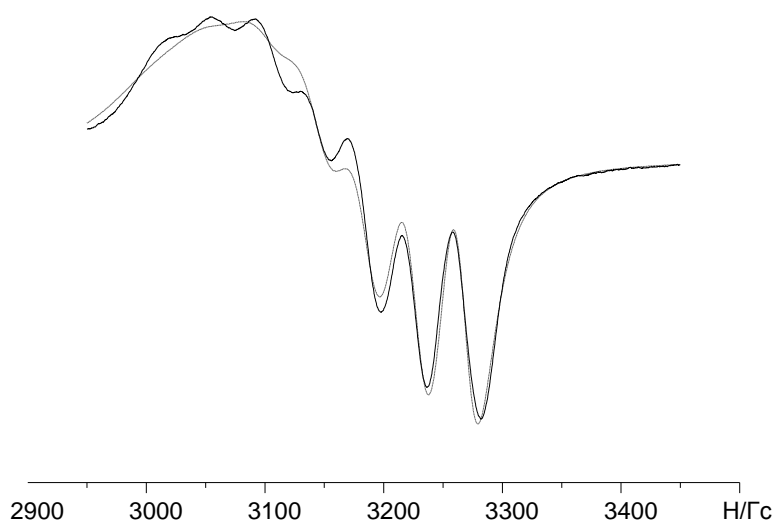
*Рисунок 5.2 Спектр ЭПР комплекса 13 при температурах 293 и 353 К (пиридин – толуол).*

Наиболее сильно температурная зависимость проявляется в спектре ЭПР раствора комплекса **18**, который вплоть до температуры 323 К слабо разрешен и не позволяет вынести суждения о числе компонент СТС. Повышение температуры до 353 К позволяет идентифицировать семь линий СТС, которые становятся еще более четко выраженными при 393 К (рисунок 5.3). Для комплексов **14**, **16** и **17** семь линий сверхтонкой структуры отчетливо видны уже при комнатной температуре (рисунок 5.4).





*Рисунок 5.3 Спектр ЭПР комплекса **18** при температурах 293-393 К (пиридин – толуол).*



*Рисунок 5.4 Спектр ЭПР комплекса **16** при температуре 293 К (пиридин – толуол) (теоретическая и экспериментальная кривая).*

Теоретическое моделирование спектров подтверждает предположение о димерной модели. Параметры наилучшего приближения представлены в таблице 5.4. Величина  $g$ -фактора характерна для кислородно-азотного окружения центрального атома и составляет 2,113–2,119, при этом константа СТВ имеет значение  $37,2\text{--}40,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , что составляет половину величины, характерной для мооядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксиацетофенона ( $\approx 80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ) [28, 105].

Изменение температуры заметно сказывается на параметрах ширины линий. При этом параметр  $\alpha$ , учитывающий эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС, с увеличением температуры монотонно уменьшается. Заметно уменьшается также параметр  $\beta$ , который определяется произведением  $g$ -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. В то же время параметр  $\gamma$ , который определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в растворе, при повышении температуры уменьшается практически до нуля. Напротив, параметр  $\delta$ , учитывающий внутримолекулярные движения координационных полиэдров друг относительно друга, с увеличением температуры заметно увеличивается.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что введение в полиметиленовый спейсер гетероатомов различной природы (азот, кислород, сера) не препятствует проведению спин-спиновых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в спейсерированных би-ядерных комплексах меди(II).

Таблица 5.4

Параметры спектров ЭПР комплексов **13 – 18**

Соединение	T, К	$g_o$	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Параметры ширины линий, Гс				$\sigma^*$ (%)
				$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
<b>13</b>	293	2,119	36,7	43,3	13,1	0,15	0,00	4,6
<b>13</b>	353	2,117	36,6	31,2	3,6	0,83	1,38	4,7
<b>14</b>	293	2,117	35,1	30,2	9,2	1,42	0,00	1,5
<b>14</b>	352	2,117	36,2	30,9	6,3	2,85	0,20	3,4
<b>15</b>	293	2,119	37,6	36,6	12,8	1,23	0,00	4,7
<b>15</b>	353	2,114	37,4	26,6	4,9	0,03	2,13	4,2
<b>16</b>	293	2,113	40,2	30,65	9,8	0,72	1,92	2,7
<b>17</b>	293	2,112	34,8	33,9	8,4	0,01	1,30	1,0
<b>18</b>	293	2,116	36,7	39,1	13,3	0,62	0,06	2,0
<b>18</b>	323	2,116	37,2	35,8	11,5	0,21	0,08	2,8
<b>18</b>	353	2,116	37,9	34,7	8,7	0,00	2,04	2,8
<b>18</b>	393	2,115	38,0	28,1	5,9	0,00	3,21	3,3

Результаты магнетохимического исследования спейсерированных димеров **13-18** показывают, что обменные взаимодействия между катионами меди реализуются и в кристаллическом состоянии. На рисунке 5.5. представлена кривая зависимости  $\chi$  от  $T$  для комплекса **13**. Уменьшение температуры вначале приводит к плавному, а затем резкому увеличению значения магнитной восприимчивости с достижением максимума при 6 К. Дальнейшее уменьшение температуры приводит к быстрому уменьшению  $\chi$ . Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Блини-Бауэрса [106].

$$\chi = 2x \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J/kT)} (1 - p) + \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{4kT} p + N\alpha \quad (5.1)$$

где:  $g$ ,  $-2J$ ,  $p$ ,  $N\alpha$  соответственно,  $g$ -фактор, 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 следующие значения:  $-2J = 6,8 \text{ см}^{-1}$  и  $g = 2,05$ .

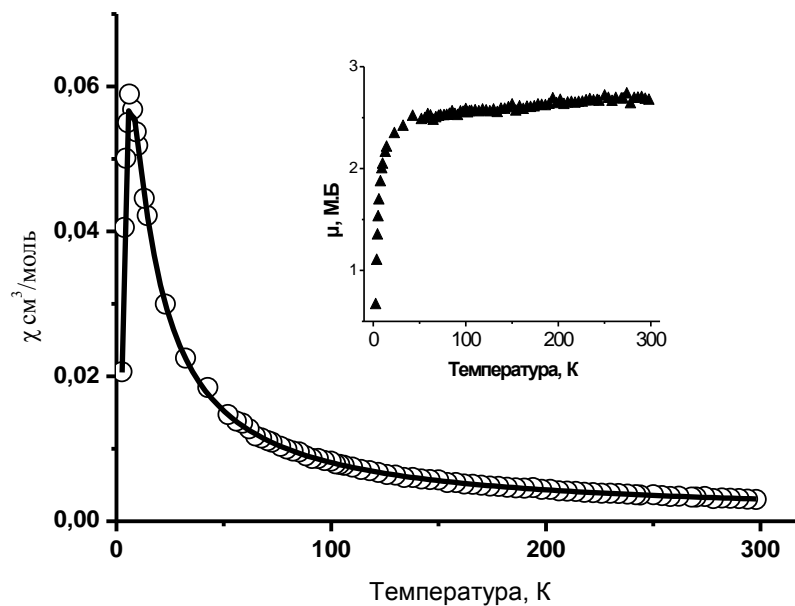
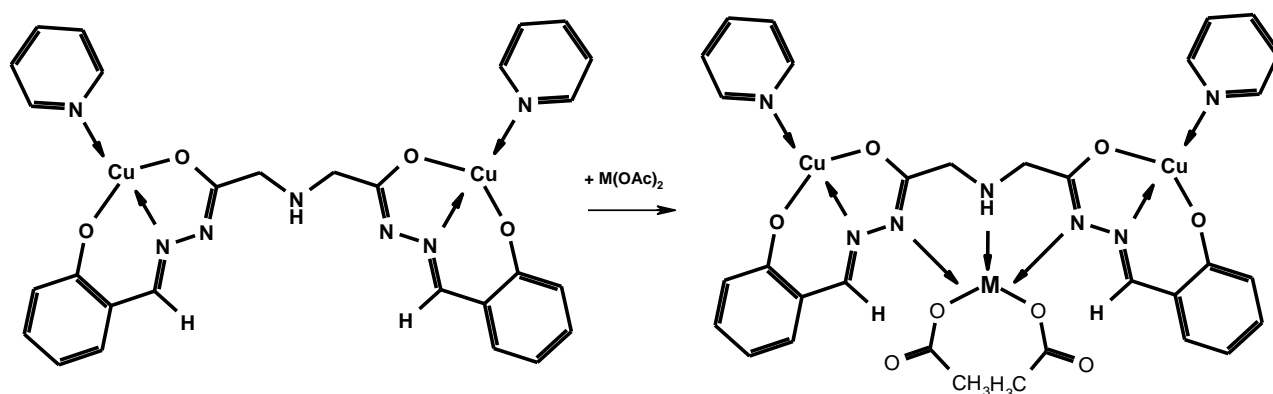


Рисунок 5.5 График зависимости  $\chi$  от  $T$  для комплекса **13** (сплошная линия – теоретическая кривая).

Наличие в комплексе **13** незадействованных донорных центров в центральной части позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии комплекса **13** с ацетатами цинка, никеля и меди были получены трехъядерные комплексы **19–21**, содержащие гетерометальную цепочку медь...цинк(никель)...медь или гомометальную медь...медь...медь.



Полиядерные соединения изучены методами химического и термического анализа, а также ИК-спектроскопии. Присоединение ацетатов металлов к биядерному комплексу **13** приводит к появлению в ИК-спектре двух интенсивных полос при 1539–1544, а также 1378–1384  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп ацетат-анионов (рисунок 5.6).

Сольватные молекулы метанола и координированные молекулы пиридина, входящие в состав комплексов **19 – 21** удаляются в широком интервале температур 20–225 °С. Нагревание выше указанных температур приводит к термическому распаду соединений, а затем выгоранию комплексов.

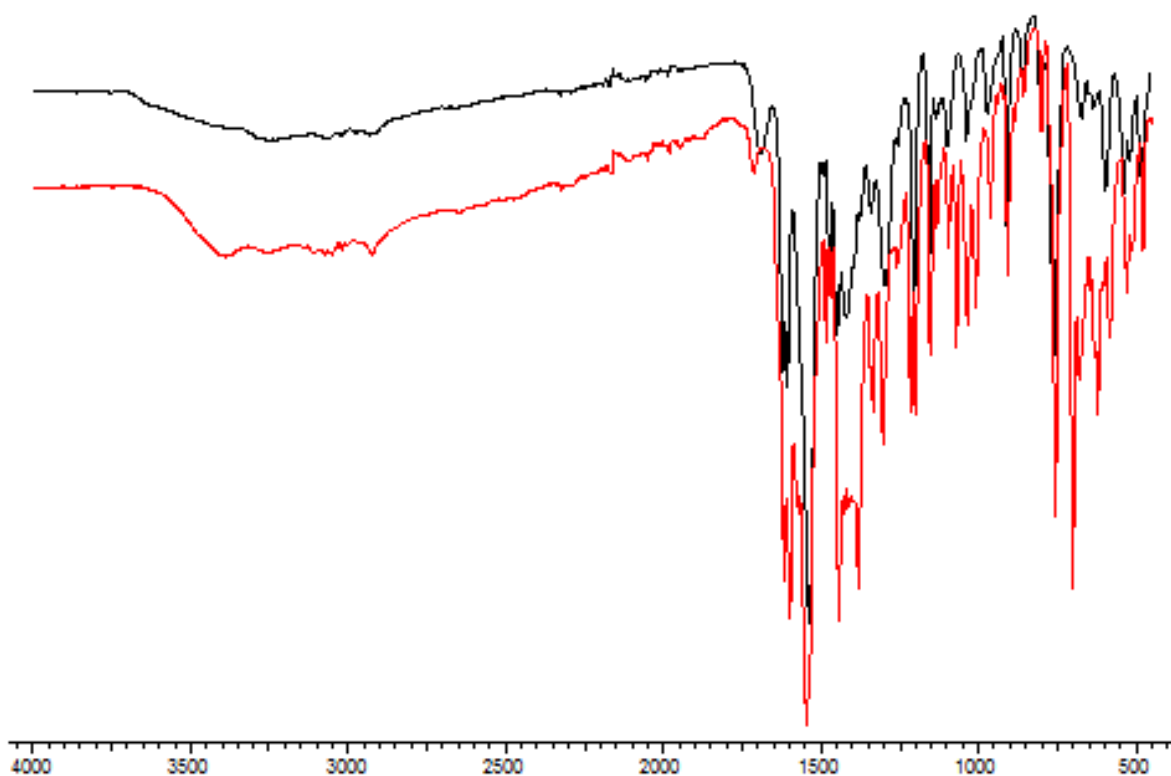


Рисунок 5.6 ИК-спектр: верхняя линия – спектр биядерного комплекса  $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нижняя линия - спектр трехядерного комплекса  $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Таблица 5.5

Положения максимумов поглощения наиболее информативных полос в ИК-спектрах трехядерных комплексов

Соединение (№)	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{acc}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{симм}}$
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>19</b> )	1620	1544	1378
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Ni}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>20</b> )	1616	1539	1384
$\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Cu}(\text{Ac})_2\cdot 4\text{Py}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ( <b>21</b> )	1618	1545	1380

Для однозначного установления строения трехядерных комплексов, был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла комплекса **19a**,

выращенного перекристаллизацией соединения **19** из метанола. Общий вид молекулы и длины наиболее интересных связей представлены на рисунке 5.7. 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. Катионы меди расположены на расстоянии 9,664 Å. Расстояние медь...цинк составляет 4,873 Å.

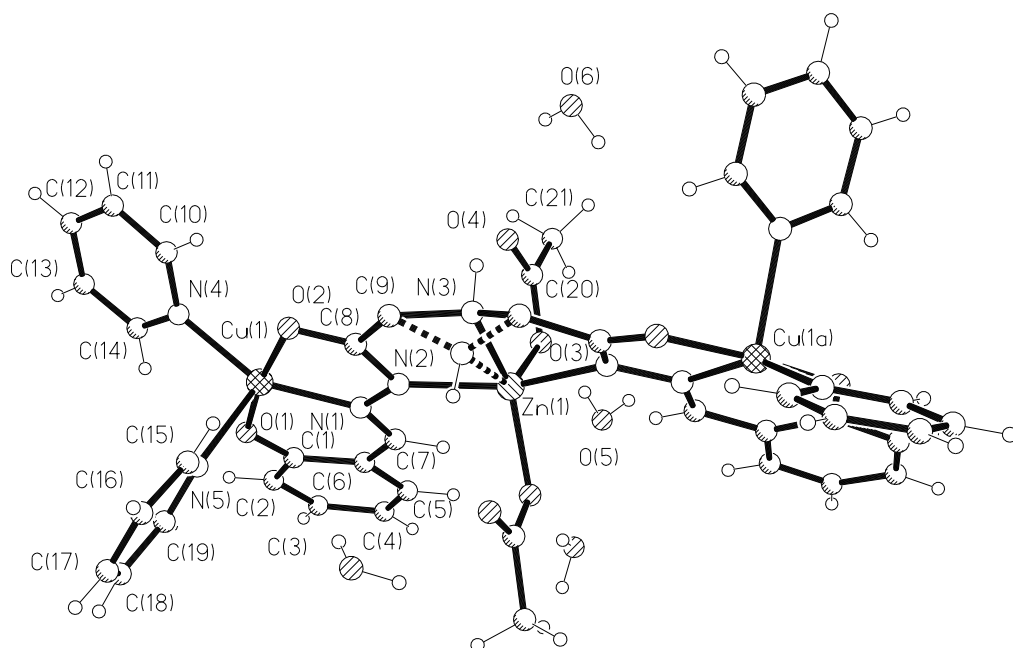


Рисунок 5.7 Молекулярное строение комплекса  $Cu_2L^{13}Zn(Ac)_2 \cdot 4Py \cdot 4H_2O$ . Длины связей, образованных с участием катионов металлов: Zn(1)-O(3) 2,0388(19); Zn(1)-N(2) 2,076(2); Zn(1)-N(3) 2,139(5); Zn(1)-O(3) 2,0388(19); Zn(1)-N(2) 2,076(2); Zn(1)-N(3) 2,139(5); Cu(1)-O(1) 1,903(2); Cu(1)-O(2) 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

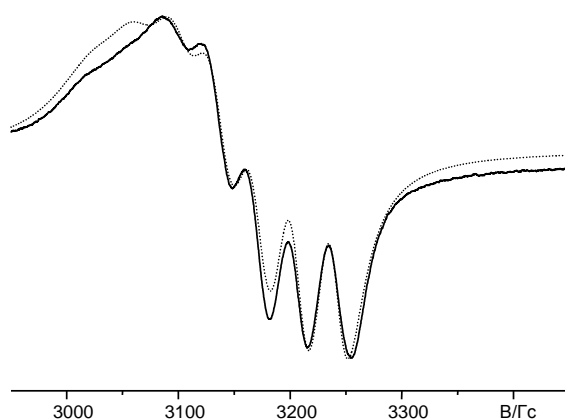
Длины связей, образованных катионами меди(II) и цинка с донорными атомами лигандов, имеют обычные значения [86]. В пределах обычных значений лежат также длины связей и валентные углы бинуклеирующего лиганда и ацетат-аниона диацетилгидразона и ацетат-аниона [101]. Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Атом меди выходит из основания пирамиды на 0,264 Å в сторону атома азота, образующего его вершину. Хелатные циклы несколько изогнуты и некомпланарны, 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. По данным РФА комплексы **20** и **19** изоструктурны медно-цинковому аналогу.

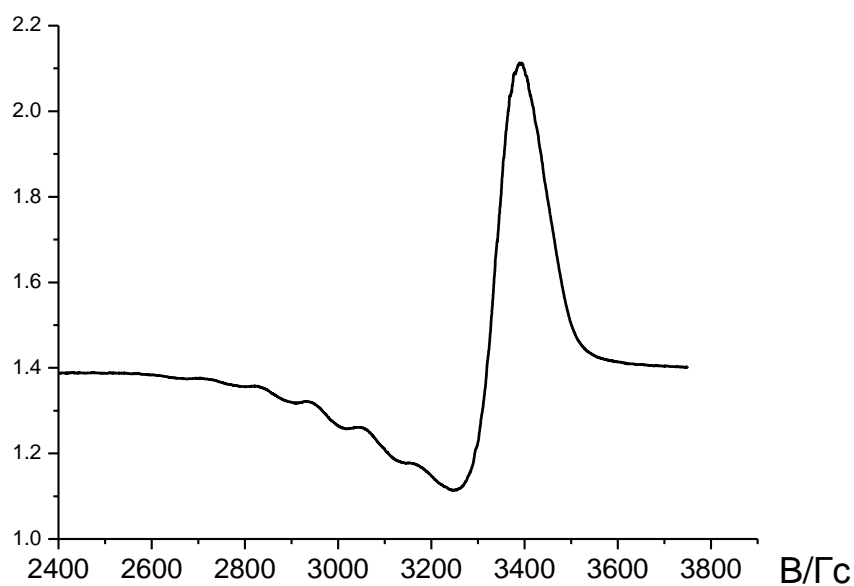
В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса **19** при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами эффективного спинового гамильтониана, очень близкими к таковым для исходного спейсерированного димера меди **13**. Повышение температуры до 353 К повышает разрешение и семь уже видны отчетливо (рисунок 5.8).

Спектр раствора комплекса **19**, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией ( $g_{\parallel} = 2,04$ ;  $g_{\perp} = 2,30$ ). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди с  $A_{\perp} = 120$  Гс (рисунок 5.9).





*Рисунок 5.8 Спектр ЭПР раствора комплекса **19** при температуре 353 К (пиридин – толуол) (сплошная линия – экспериментальный спектр, прерывистая линия – теоретически рассчитанный спектр).*



*Рисунок 5.9 Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **19** при температуре 77 К (пиридин – толуол).*

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости комплекса **19**, подтвердило реализацию обменных взаимодействий между парамагнитными ионами меди. Эффективный магнитный момент комплекса

**19** при 300 К составляет 2,58 М.Б. и близок к величине 2,45 М.Б., ожидаемой для двух невзаимодействующих катионов меди(II). Понижение температуры до 4 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до 2,1 М.Б. (рисунок 5.10). Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием уравнения Блинни-Бауэrsa в рамках модели изолированного димера дает следующие значения варьируемых параметров:  $g = 2,14$  и  $-2J = 3,00 \text{ см}^{-1}$ .

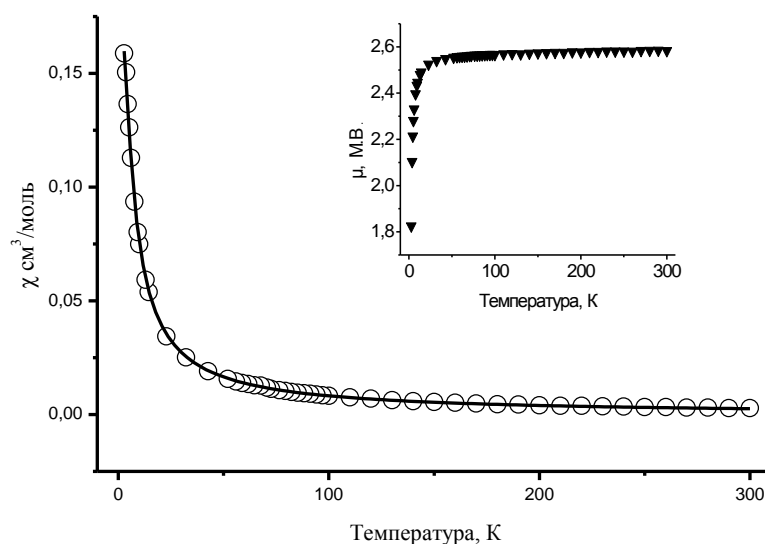


Рисунок 5.10 График зависимости  $\chi$  от  $T$  для комплекса **19**.  $\circ$ - экспериментальные значения, сплошная линия – теоретическая кривая.

Магнитный момент гетероядерного комплекса **20** при комнатной температуре составляет 3,41 М.Б., что ниже ожидаемого значения для невзаимодействующей системы  $\text{Cu(II)-Ni(II)-Cu(II)}$  (4,11 М.Б.). При охлаждении эффективный магнитный момент уменьшается с достижением плато на кривой зависимости  $\mu_{\text{эфф}}-T$  с  $\mu_{\text{эфф}} \approx 1$  М.Б ниже 21 К. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости указывает, что ион никеля с  $S = 1$  антиферромагнитно связан с терминальными ионами меди(II)  $S = 1/2$ . При умень-

шении температуры  $\chi$  незначительно увеличивается, достигая максимума при 100 К с дальнейшим уменьшением до 30 К и резким увеличением ниже 17 К (рисунок 5.11).

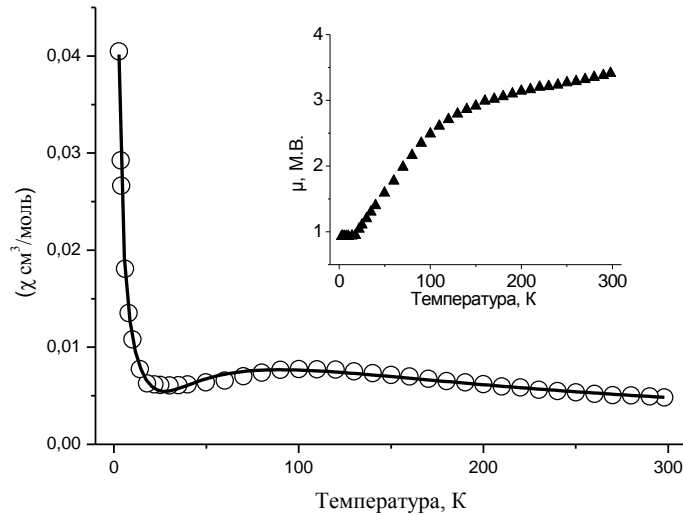


Рисунок 5.11 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **20**.

При интерпретации экспериментальных данных была использована модель, описывающая взаимодействие между двумя парами катионов никеля(II) и меди(II) с помощью гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Ni} + \hat{S}_{Cu2}\hat{S}_{Ni}) \quad (5.2)$$

и уравнения [107]

$$\chi = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left( \frac{1 + 5e^{4J/kT} + e^{2J/kT}}{3 + 5e^{4J/kT} + e^{-2J/kT} + 3e^{2J/kT}} \right) \quad (5.3)$$

Теоретическое моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием полученного уравнения приводит к следующим значениям варьируемых параметров:  $g = 1,91$  и  $-2J = 42 \text{ см}^{-1}$ .

Температурная зависимость магнитной восприимчивости для трехядерного комплекса **21** представлена на рисунке 5.12. При комнатной температуре значение эффективного магнитного момента составляет 2,54 М.Б. что существенно меньше, чем ожидается для трех невзаимодействующих ионов меди. Уменьшение значения магнитного момента при уменьшении температуры указывает на реализацию довольно сильного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Ниже 70 К значение магнитного момента практически не уменьшается и равно 1,83 М.Б., что указывает на основное состояние с  $S = 1/2$ .

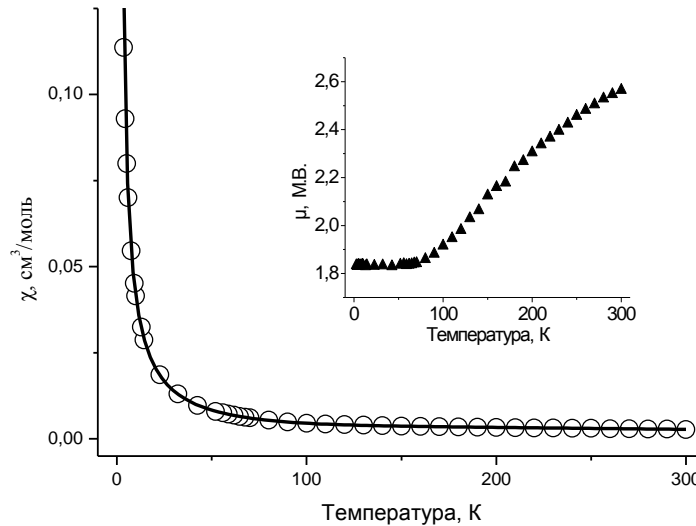


Рисунок 5.12 Температурная зависимость магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента для комплекса **21**.

При анализе экспериментальных данных использовали спиновой гамильтониан следующего вида:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu2} + \hat{S}_{Cu1}\hat{S}_{Cu2}) \quad (5.4)$$

Взаимодействием между терминальными атомами пренебрегали.

Выражение для  $\chi$  полученное при решении гамильтониана имеет следующий вид [108]:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2}{4kT} \left( \frac{1 + e^{-J/kT} + 10e^{-3J/kT}}{1 + e^{J/kT} + 2e^{-3J/kT}} \right) \quad (5.5)$$

Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости, выполненное в рамках описанной модели, дает значения  $g = 2,11$  и  $-2J = 207 \text{ см}^{-1}$ . Полученное значение обменного параметра указывает на сильное антиферромагнитное взаимодействие через N-N мостик. Ранее было установлена угловая зависимость параметра обмена, в соответствии с которой величина  $-2J$  хорошо коррелирует со значением торсионного угла Cu-N-N-Cu согласно выражению  $-2J = 2,233\alpha - 183,7$  [43]. Учитывая, что по данным РФА комплексы **19** и **21** изоструктурны, можно предположить, что данный угол примерно равен для двух комплексов. Подстановка  $\alpha$  в приведенное корреляционное уравнение дает величину  $-2J = 203 \text{ см}^{-1}$ , которая практически совпадает с экспериментально найденным значением обменного параметра.

Таким образом, проведенные исследования показали, что дигидразоны иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислот с салициловым альдегидом или 2-гидроксиацетофеноном являются перспективной матрицей для получения би- и трехядерных координационных соединений. Изучение обменного взаимодействия в биядерных комплексах показало, что варьирование гетероатома в спейсере практически не сказывается на интенсивности обмена. Для трехядерных комплексов, содержащих парамагнитный центральный атом реализуется довольно сильные обменные взаимодействия через N-N мостик гидразонного фрагмента [109, 110].

## ВЫВОДЫ

1. Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с диацилгидразонами N-защищенных аминокислот, а также иминодиуксной, дигликолевой и тиодигликолевой кислоты, содержащих заместитель или гетероатом в алифатическом спейсере. Изучены также комплексы меди(II) с салицилиденгидразоном  $\gamma$ -салицилидениминоглутаровой кислоты и бис(пиколил)амидразонами предельных дикарбоновых кислот.

2. В результате рентгеноструктурного исследования шести спейсерированных биядерных комплексов меди(II) обнаружено:

- образование феноксидных мостиков, связывающих катионы меди(II) и приводящих к организации димерных или полимерных кристаллических структур в комплексах на основе салицилиденгидразонов N-замещенных аминокислот;
- дополнительное стекинг-взаимодействие координационных полиэдров и образование скорпионатных структур, сближающих парамагнитные центры, в комплексе меди(II) с салицилиденгидразоном  $\gamma$ -салицилидениминоглутаровой кислоты;
- образование спейсерированных димеров с двумя алифатическим спейсерами в комплексах меди(II) бис(пиколоиламидразонами) предельных дикарбоновых кислот.

3. В спектрах ЭПР жидких растворов ряда исследуемых спейсерированных биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий за счет обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя магнитноэквивалентными ядрами меди. Повышение температуры

растворов позволяет наблюдать семь линий СТС в спектрах ЭПР соединений с плохо разрешенной при комнатной температуре сверхтонкой структурой.

4. Проанализированы возможные каналы обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в спейсерированных димерах. Показано, что наиболее вероятным является механизм сверхобмена через углеводородный мостик, связывающий координационные полиэдры. Изменение сверхтонкой структуры, которое наблюдается в спектрах ЭПР спейсерированных димеров на основе диацилгидразонов N-замещенных аминокислот и ацетилацетона при повышении температуры, указывает на определяющую роль динамических эффектов в реализации механизма сверхобмена через алифатический спейсер.

5. Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости показывает, что энергия обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в спейсерированных комплексах меди(II) сопоставима с энергией межмолекулярного взаимодействия и составляет  $0,2-2,0 \text{ см}^{-1}$ .

6. Показано, что биядерные координационные соединения меди с диацилгидразонами иминодиуксусной кислоты являются удобными реагентами для целенаправленного синтеза линейных гетеротриядерных комплексов, в которых парамагнитный ион, занимающий центральное положение, связан сильным антиферромагнитным взаимодействием с терминальными катионами меди(II).

### Список литературы

1. Jiang, H.-L. Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications / H.-L. Jiang, T.A. Makal, H.-C. Zhou // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257, No 15-16. – P. 2232–2249
2. Zhang, J.-P. Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials / J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 1001–1033.
3. Zou, R. Storage and separation applications of nanoporous metal–organic frameworks / R. Zou, A. I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao, D. D. Hickmott // *CrystEngComm.* – 2010. – V. 12. – P. 1337–1353.
4. Larin, G.M. Weak Spin-Spin Exchange Coupling in Copper(II) Dimers with Long Copper-Copper Distances / G.M. Larin, V.F. Shul'gin // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 51. – Suppl.1. – P. S28–S48.
5. Ларин, Г.М. Обменные взаимодействия в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.Ф. Шульгин // *Успехи химии.* – 2008. – Т. 77. – № 5. – С. 477–491.
6. Murray, K.S. Advances in Polynuclear Iron(II), Iron(III) and Cobalt(II) Spin Crossover Compounds / K.S. Murray // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. –2008. – № 20. – P. 3101–3121.
7. Woodruff, D. N. Lanthanide Single-Molecule Magnets / D.N. Woodruff, R.E.P. Winpenny, R.A. Layfield // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5110–5148.
8. Christou, G. Singlemolecule magnets: a molecular approach to nanoscale magnetic materials / G. Christou // *Polyhedron.* – 2005. – V. 24. – P. 2065–2075.
9. Kreno, L. E. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors / L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 1105–1125.



10. Минкин, В.И. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники / В.И. Минкин. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – Т. 57, № 4. – С. 673–703.
11. Алдошин, С.М. На пути к фотопереключаемым магнитам / С.М. Алдошин // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – Т. 57, № 4. – С. 704–721.
12. Иванов, В.А. Спинтроника и спинтронные материалы / В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – Т. 53, № 11. – С. 2255–2303.
13. Коган, В. А. Комплексы переходных металлов с гидразонами / В. А. Коган, В. В. Зеленцов, Г. М. Ларин, В. В. Луков – М.: Наука, 1990. – 112 с.
14. Vigato, P. A. The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives / P. A. Vigato, S. Tamburini. // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248, № 17–20. – P. 1717–2128.
15. Stadler, A.-M. Bis-acyl-/aroyl-hydrazones as multidentate ligands / A.-M. Stadler, J. Harrowfield // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 362, № 12. – P. 4298–4314.
16. Iskander, M. F. Synthesis, characterization and magnetochemical studies of some copper(II) complexes derived from n-salicylidenenalkanoylhydrazins: X-ray crystal and molecular structure of bis [monochloro-(1-N-salicylidene-myristoylhydrazine)ono(-1)] dicopper(II) / M. F. Iskander, L. El-Sayed, N. M. H. Salem, W. Haase, H. J. Linder, S. Foro // *Polyhedron.* – 2004. – V. 23. – P. 23–31.
17. Chen, X.-H. (2-{[2-(4-Chlorophenoxy)-1-oxidoethylidene-[kappa]O1] hydrazonomethyl}-phenolato[kappa]2N1,O)(1H-imidazole-[kappa]N3)nickel(II) / X.-H. Chen // *Acta Cryst.* – 2008. – E64. – m1253.
18. Massoud, S. S. Nickel(II) chelates of unsaturated aroylhydrazones and their reactions with pyridines / S. S. Massoud, L. Labib, M. F. Iskander // *Polyhedron.* – 1994. – V. 13. – P. 517–524.

19. 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.
20. Iskander, M.F Synthesis, reactivity and magnetochemical studies on copper(II) complexes derived from N-salicylidenearylhydrazines. X-ray structure of [mononitratoOO(-1)(N-salicylidenatobenzoylhydrazine)ONO(-1)]copper(II) monohydrate / M. F Iskander, T. E Khalil, R Werner, W Haase, I Svoboda, H Fuess // Polyhedron. – 2000. – V. 19. – P. 949–958.
21. Huo, L.-H. Bis-[ $\mu$ -3-methoxysalicylaldehyde (4-methoxybenzoyl) hydrazonato] bis[pyridine copper(II)] methanol disolvate / L.-H. Huo, Z.-Z. Lu, S. Gao, H. Zhao and J.-G. Zhao // Acta Cryst. – 2004. – V. E60. – P. m1636–m1638.
22. Guo, Y.-N. Modulating Magnetic Dynamics of Three  $Dy_2$  Complexes through Keto-Enol Tautomerism of the o-Vanillin Picolinoylhydrazone Ligand / Y.-N. Guo, X.-H. Chen, S. Xue and J.i Tang // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 9705–9713.
23. Tian, H. Hexanuclear Dysprosium(III) Compound Incorporating Vertex- and Edge-Sharing  $Dy_3$  Triangles Exhibiting Single-Molecule-Magnet Behavior / H. Tian, Y.-N. Guo, L. Zhao, J. Tang, and Z. Liu // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 8688–8690.
24. Zou, L. Phenoxido and alkoxido-bridged dinuclear dysprosium complexes showing single-molecule magnet behavior / L. Zou, L. Zhao, P. Chen, Y.-N. Guo, Y. Guo, Y.-H. Lib and J. Tang // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 2966–2971.
25. Guo, Y.-N. Two-Step Relaxation in a Linear Tetranuclear Dysprosium(III) Aggregate Showing Single-Molecule Magnet Behavior / Y.-N. Guo, G.-F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S.-Y. Lin, R. Deng, J. Tang, H.-J. Zhang // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – P. 9705–9713.
26. Ranford, J. D. Dicopper(II) Complexes of the Antitumor Analogues Acylbis(salicylaldehyde hydrazones) and Crystal Structures of Monomeric [Cu<sub>2</sub>(1,3-propanedioyl bis(salicylaldehyde hydrazone))(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O and

Polymeric [ $\{Cu_2(1,6\text{-hexanedioyl bis(salicylaldehyde hydrazone)) (C_2H_5OH)_2\}m (ClO_4)_2m m(C_2H_5OH) / J. D. Ranford, J. J. Vittal, and Y. M. Wang // Inorg. Chem. - 1998. - V.37. - P.1226-1231.$

27. Шульгин, В.Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега, Г.М. Ларин // Известия АН. Сер. хим. - 2007, № 2. - С. 229 - 233.

28. Ларин, Г.М. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, А.Н. Чернега // Доклады АН. - 2003. - Т. 390, № 5. - С. 627-630.

29. Ларин, Г.М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами фторированных  $\beta$ -дикетонатов / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова и др. // Известия АН. Сер. хим. - 2002, № 4. - С. 585-589.

30. Ларин, Г.М. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразами ацетилацетона и дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Ю.В. Ракитин // Координац. химия - 1999. - Т.25, № 5. - С. 356-358.

31. Ларин, Г.М. Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, А.Н. Гусев, Ю.В. Труш, К.В. Работягов, В.Ф. Шульгин, Г.Г. Александров, И.Л. Ерёменко // Известия АН. Сер. хим. - 2007, № 10. - С. 1898-1905.

32. Henderson, W. Clusters in bis-tridentate tethered domains of an iron chelating drug / W. Henderson, L.L. Koh, J.D. Ranford, W.T. Robinson, J.O. Svensson, J.J. Vittal, Y.M. Wang and Y. Xu // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1999. - P. 3341-3343.

33. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила с ацилдигидразами салицилового альдегида и дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, С.М. Златогорский, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин // Известия АН. Сер. хим. - 2002, № 12. - С. 2112-2114.

34. Iskander, M.F. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. XII. Nickel(II) and copper(II) chelates of bis(*n*-salicylidene)dicarboxylic acid dihydrazides / M.F. Iskander, L. El Sayed, A.F. M. Hefny, S.E. Zayan // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* – 1976. – V. 38, № 12. – P. 2209–2216.
35. Degaonkar, M.P. Synthesis and Spectroscopic Investigations of Some Binuclear Organotin(IV) Complexes of Malono-bis(salicylidenehydrazide) and Crystal Structure Study of  $[(C_2H_5)_2Sn]_2[OC_6H_4CH=NNCO]_2CH_2$  / M.P. Degaonkar, V.G. Puranik, S.S. Tavale, S. Gopinathan, C. Gopinathan // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1994. – V. 67, № 7. – P. 1797–1801.
36. Wang, X. Synthesis, characterization and the crystal structure of binuclear cis-dioxo molybdenum(VI) complex of the Schiff base salicylaldehyde dihydrazide (SADH) / X. Wang, X.M. Zhang, H.X. Liu // *Polyhedron.* – 1994. – V. 13. – P. 2611–2614.
37. He, Z. Self-assembly of molecular squares based on easy-to-prepare multi-dentate Schiff base ligands / Z. He, C. He, Z.-M. Wang, E.-Q. Gao, Y. Liua, C.-H. Yan // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 502–504.
38. Han, L. Synthesis and Characterization of a Novel Lead Complexes with Isophthalyl Bishydrazones / L. Han, L. Li, C.G. Yan // *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* – 2007. – V. 37. – P. 597–600.
39. Todorovic, T.R. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Ni(II) and Zn(II) complexes with *N,N'*-bis[(1*E*)-1-(2-pyridyl)ethylidene]-propanedihydrazide. Crystal structures of two highly solvated bimetallic complexes of Ni(II) / T.R. Todorovic, U. Rychlewska, B. Warzajtis, D.D. Radanovic, N.R. Filipovic, I.A. Pajic, D.M. Sladic, K.K. Anđelkovic // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28. – P. 2397–2402.
40. Filipovic, N. R. Synthesis, structure and cytotoxic activity evaluation of a dinuclear complex of Cd(II) with *N,N'*-bis[(1*E*)-1-(2-pyridyl)ethylidene]-propanedihydrazide / N.R. Filipovic, A. Bacchi, M. Lazic, G. Pelizzi, S. Radu-

- lovic, D.M. Sladic, T.R. Todorovic, K.K. An-delkovic // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11. – P. 47–50.
41. Eshkourfu, R. Synthesis, characterization, cytotoxic activity and DNA binding properties of the novel dinuclear cobalt(III) complex with the condensation product of 2-acetylpyridine and malonic acid dihydrazide / R. Eshkourfu, B. Čobeljić, M. Vujčić, I. Turel, A. Pevec, K. Sepčić, M. Zec, S. Radulović, T. Srdić-Radić, D. Mitić, K. Andjelković, D. Sladić // *Journal of Inorganic Biochemistry.* – 2011. – V. 105. – P. 1196–1203.
42. Zhao, L. Self-assembled polynuclear clusters derived from some flexible polydentate dihydrazide ligands / L. Zhao, V. Niel, L. K. Thompson, Z. Xu, V.A. Milway, R. G. Harvey, D. O. Miller, C. Wilson, M. Leech, J. A. K. Howard, S. L. Heath // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1445–1455.
43. Bacchi, A. Trinuclear copper(II) complexes of bis(acylhydrazone) ligands. Structural analysis and magnetic properties of a sulfato-bridged hexanuclear dimer / A. Bacchi, M. Carcelli, G. Pelizzi, C. Solinas, L. Sorace // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – P. 2275–2280.
44. Adams, H. A coordination polymer derived from the copper(II) complex of a bis-(salicylhydrazone) derived from iminodiacetic acid diethyl ester / H. Adams, D. E. Fenton, G. Minardi, E. Mura, A. M Pistuddi, C. Solina // *Inorg. Chem. Commun.* – 2000. – V. 3. – P. 24–28.
45. Milway, V.A. Trinuclear complexes of a series of ‘tritopic’ hydrazide ligands-structural and magnetic properties / V.A. Milway, L. Zhao, T.S.M. Abedin, L.K. Thompson, Z. Xu // *Polyhedron* – 2003. – V. 22. – P. 1271–1279.
46. Chen, X. Synthesis, electrochemical and magnetic properties of Cu<sub>3</sub> complexes of a series of new compartmental trinucleating ligands H<sub>4</sub>L / X. Chen, S. Zhan, C. Hu, Q. Meng, Y. Liu // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1997. – P. 245–250.
47. Cook, T.R. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design,

Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials / T.R. Cook, Y.-R. Zheng, P.J. Stang // *Chem. Rev.* – 2013 – V. 113. – P. 734–777.

48. Dawe, L. N. Polytopic ligand directed self-assembly polymetallic [n x n] grids versus non-grid oligomers / L.N. Dawe, K.V. Shuvaev and L.K. Thompson // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P.2334–2359.

49. Swiegers, G.F. New Self-Assembled Structural Motifs in Coordination Chemistry / G.F. Swiegers and T.J. Malefetse // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100. – P. 3483–3538.

50. Chakrabarty, R. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles / R. Chakrabarty, P.S. Mukherjee, P.J. Stang // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 6810–6918.

51. Matthews, C.J. Tetranuclear Copper(II) and Nickel(II) Cluster Complexes Derived by Self-Assembly from a Series of Tetradentate Diazine Ligands: Structural and Magnetic Studies / C.J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, L.K. Thompson, L. Zhao, D.O. Miller, K. Biradha, K. Poirier, M.J. Zaworotko, C. Wilson, A.E. Goeta and J. A. K. Howard // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – 5266–5276.

52. Xu, Z. Synthesis of a Spin-Coupled, Mixed-Metal Double Square Grid Complex [(poap-H)<sub>4</sub>Cu(II)<sub>3</sub>Fe(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O (poap = N<sup>3</sup>-(2-pyridoyl)-2-pyridinecarboxamidrazone) with an S = 3 Ground State, from a Mononuclear Fe(III) Precursor Complex / Z. Xu, L.K. Thompson, C.J. Matthews, D.O. Miller, A.E. Goeta and J.A.K. Howard // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 2446–2449.

53. Dawe, L. N. Self-assembled polymetallic square grids ([2 x 2] M<sub>4</sub>, [3 x 3] M<sub>9</sub>) and trigonal bipyramidal clusters (M<sub>5</sub>) - structural and magnetic properties / L.N. Dawe, T.S.M. Abedin, T.L. Kelly, L.K. Thompson, D.O. Miller, L. Zhao, C. Wilson, M.A. Leech, J.A.K. Howard // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 2645–2659.

54. Anwar, M.U. Complexes of functionally modified hydrazone ligands - square, rectangular (M<sub>4</sub>), trigonal bipyramidal (M<sub>5</sub>) and pinwheel (M<sub>6</sub>) motifs /

M.U. Anwar, A.S. Elliott, L.K. Thompson, L.N. Dawe // Dalton Trans. – 2011. – V. 40. – P. 4623–4635.

55. Xu, Z. A homoleptic, self-assembled  $[2 \times 2]$  square  $\text{Cu}_4$  complex exhibiting intramolecular ferromagnetic exchange / Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 2462–2466.

56. Parsons, S.R. High-Spin  $[2 \times 2]$   $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}_2]$  Heterometallic Square Grid with an  $S = 3$  Ground State / S.R. Parsons, L.K. Thompson, S.K. Dey, C. Wilson, J.A.K. Howard // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – P. 8832–8834.

57. Milway, V.A. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper(II) Complexes with Linear “Tritopic” Ligands: Structural and Magnetic Studies / V. A. Milway, V. Niel, T.S. M. Abedin, Z. Xu, L.K. Thompson, H. Grove, D.O. Miller, S.R. Parsons // Inorg. Chem. – 2004. – V. 43. – P. 1874–1884.

58. Xu, Z. A non-homoleptic  $\text{Cu}_9$   $[3 \times 3]$  mixed ligand grid structural and magnetic properties / Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – P. 1715–1720.

59. Zhao, L. A novel magnetically coupled nonamanganese(II)  $3 \times 3$  portcullis-like grid involving just oxygen bridges, generated by strict self assembly of the metal cation and a single heptadentate ligand / L. Zhao, C.J. Matthews, L.K. Thompson, S.L. Heath // Chem. Commun. – 2000. – P. 265–266.

60. Zhao, L. Synthesis, Structure, and Magnetism of a Novel Alkoxide Bridged Nonacopper(II) ( $\text{Cu}_9\text{O}_{12}$ )  $[3 \times 3]$  Square Grid Generated by a Strict Self-Assembly Process / L. Zhao, Z. Xu, L.K. Thompson, S.L. Heath, D.O. Miller, M. Ohba // Angew. Chem., Int. Ed. – 2000. – V. 39. – P. 3114–3117.

61. Waldmann, O. Field-Dependent Anisotropy Change in a Supramolecular Mn(II)  $[3 \times 3]$  Grid / O. Waldmann, L. Zhao, L.K. Thompson // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 066401.

62. Zhao, L. Self assembled polynuclear  $[3 \times 3]$  grids — structural and magnetic properties of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with  $\text{M}_9(\mu_2-$

- O)12 cores / L. Zhao, Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller // *Polyhedron* – 2001. – V. 20. – P. 1359–1364.
63. Thompson, L.K. Self-Assembled Supramolecular M<sub>9</sub> (Mn(II), Fe(III), Zn(II)), M<sub>5</sub> (Fe(III)), and [M<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Pb(II)) Complexes: Structural, Magnetic, and Mössbauer Properties / L.K. Thompson, L. Zhao, Z. Xu, D.O. Miller, W.M. Reiff // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – P. 128–139.
64. Xu, Z. A self-assembled novel octanuclear Cu(II) ‘pin-wheel’ cluster exhibiting ferromagnetic coupling / Z. Xu, L.K. Thompson, D.O. Miller // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1170–1171.
65. Milway, V.A. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper(II) Complexes with Linear “Tritopic” Ligands: Structural and Magnetic Studies / V. A. Milway, V. Niel, T.S.M. Abedin, Z. Xu, L. K. Thompson, H. Grove, D.O. Miller, S.R. Parsons // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 1874–1884.
66. Campos-Fernandez, C.S. A One-Pot, High-Yield Synthesis of a Paramagnetic Nickel Square from Divergent Precursors by Anion Template Assembly / C.S. Campos-Fernandez, R. Clerac and K.R. Dunbar // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – P. 3477–3479.
67. Campos-Fernandez, C.S. Anion Template Effect on the Self-Assembly and Interconversion of Metallacyclophanes / C.S. Campos-Fernandez, B.L. Schottel, H.T. Chifotides, J.K. Bera, J. Basca, J.M. Koomen, D.H. Russell and K.R. Dunbar // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V.127. P. 12909–12923.
68. Matthews, C.J. Synthesis, structure and magnetism of a unique dodecanuclearcopper(II) ‘picture frame’ held in a 4 × 4 grid-like assembly / C.J. Matthews, S.T. Onions, G. Morata, M. Bosch Salvia, M.R. Elsegood and D.J. Price // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 320–321.
69. Dey, S.K. A self-assembled hexadecanuclear 4×[2×2] Mn(II)<sub>16</sub> square grid from a pyridazine bis(hydrazone) ligand: synthesis, structure and magnetism / S.K. Dey, L.K. Thompson and L.N. Dawe // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4967–4969.



70. Dawe, L.N. A Self-Assembled, Magnetically Coupled Square  $\text{Cu}_{16} 4 \times [2 \times 2]$  Grid / L.N. Dawe and L.K. Thompson // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 7440–7444.
71. Гордон, А. Спутник химика: физико–химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд – Москва.: Мир. – 1976. – 540 с.
72. Беккер Х. Органикум / Х. Беккер. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1992. – Т.1 – 487 с.
73. Kitagawa, S. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers / S. Kitagawa, R. Matsuda // *Coord. Chem. Rev.* – 2007. – V. 251. – P. 2490–2509.
74. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – С. 75.
75. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
76. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
77. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 327 с.
78. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
79. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
80. Ракитин, Ю. В. Современная магнетохимия / Ю. В. Ракитин, В. Т. Калининков. Санкт-Петербург: Наука, 1994. – 276 с.
81. Воџа, R. A Handbook of Magnetochemical Formulae. / R. Воџа. - Elsevier, Amsterdam, 2012. – 991 p.
82. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.

83. Sheldrick, G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
84. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – V. A64. – P. 112–122.
85. Ракитин, Ю.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. / Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. – М.: Наука, 1993. – 399 с.
86. Orpen, A. Guy. Supplement. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 2. Organometallic compounds and coordination complexes of the d- and f-block metals / A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson and R. Taylor // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1989. – P. S1–S83.
87. Smith, T.D. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra / T. D.Smith, Y. R.Pilbrow // *Coord. Chem. Rev.* – 1974. – V. 13, № 2/3. – P. 173–278.
88. Felthouse, T.R. Magnetic Exchange Interaction in Transition-Metal Dimers. 12. Structural and Magnetic Characterization of the Di- $\mu(1,3)$ -azido Complex  $[\text{Cu}_2(\text{Me}_5\text{dien})_2(\text{N}_3)_2](\text{BPh}_4)_2$  and Similar Di- $\mu(1,3)$ -azido Copper(II) Dimers. Unusual Zero-Field Splitting in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra / T.R. Felthouse, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, № 2. – P. 444-456.
89. Hasty, E.F. Copper (II) and Vanadyl complexes of Binucleating Ligands. Magnetic Exchange Interactions Propagated through an Extensive Organic system / E.F. Hasty, T.J. Colburn, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1973. – V 12, № 37. – P. 2414-2421.
90. Hasty, E.F. Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers. 14. Binuclear Copper (II) Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines / E.F. Hasty, L.J. Wilson, D.N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, № 7. – P. 1834–1840.
91. Ларин, Г.М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами салицилового

альдегида / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 5. – С. 777–783.

92. Яблоков, Ю.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров / Ю.В. Яблоков, В.К.Воронкова, Л.В. Мосина – М.: Наука. – 1988. – 181 с.

93. Das, S. A one-dimensional assembly of a square-planar copper(II) complex with alternating short and long Cu...Cu distances. Metal ion spin-exchange via  $\pi$ - $\pi$  interactions / S. Das, G.P. Muthukumaragopal, S. Pal, S. Pal // New.J. Chem. – 2003. – № 27. – P. 1102–1107.

94. Van Albada, G.A. 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 // Inorg. Chim. Acta. – 2002. – V. 331. – P. 208–215.

95. Chiari, B. Exchange Interaction in Multinuclear Transition-Metal Complexes. 3. Synthesis, X-Ray Structure, and Magnetic Properties of  $\text{Cu}_2\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{L}_2 =$  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 / B. Chiari, W. E. Hatfield, O. Piovesana // Inorg. Chem. – 1983. – V. 22, № 10. – P. 1468–1473.

96. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование строения биядерных комплексов меди(II) на основе ацилгидразонов N-замещенных производных аспарагиновой кислоты / В.Ф. Шульгин, Э.Б. Русанов, А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, О.В. Конник // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия». – 2009. – Т. 22 (61), № 4. – С. 338–345.

97. Шульгин, В.Ф. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразонами N-бензоиламинодикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, О.В. Конник, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1678–1682.

98. Шульгин, В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты / В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус, А. Н. Гусев, О. В. Конник, Э. Б. Русанов, В. Я. Зуб, В. В. Минин // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 814–819.
99. Miller, J.S. Organometallic magnets / J.S. Millera, A.J. Epstein // Coordination Chemistry Reviews – 2000. – V. 206–207. – P. 651–660.
100. Brooker, S. Nano-magnetic materials: spin crossover compounds vs. single molecule magnets vs. single chain magnets / S. Brooker, J.A. Kitchen // Dalton Trans. – 2009. – P. 7331–7340.
101. Allen, F.H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – S1–S19.
102. Гусев, А.Н. Синтез и строение комплекса меди(II) с  $\gamma$ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты / А.Н. Гусев, Е.А. Замниус, В.Ф. Шульгин, О.В. Конник, И.Л. Еременко, Г.Г. Александров, В. В. Минин // Журнал неорганической химии. – Т. 56, № 11. – С. 1811–1815.
103. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2 т. – М.: Мир, 1987. – Т.2. – С. 153–160.
104. Gusev, A.N. Copper(II) complexes with flexible polydentate bispicolylamidrazone ligands: Synthesis, structure and magnetic studies / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, E.A. Zamnius, M. Ricci, V.V. Minin, G.G. Aleksandrov, I.L. Eremenko, W. Linert // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – V. 430. – P. 120–124.
105. Шульгин, В.Ф. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксиацетофенона методом ЭПР / В.Ф. Шульгин, А.Н.Гусев, В.Я. Зуб, Г.М. Ларин // Известия РАН. Серия химическая. – 2002, № 12. – С. 2107–2111.

106. Yatani, A. Synthesis, structures and properties of the dinuclear copper(II) complexes triply bridged by two oximato and one pyrazolato or one phthalazine / A. Yatani, M. Fujii, Y. Nakao, S. Kashino, M. Kinoshita, W. Mori, S. Suzuki // *Inorg. Chim. Acta* – 2001. - V 316. – P. 127–131.
107. Tao, R.-J. Synthesis, characterization, crystal structures and magnetic properties of dissymmetrical double schiff base heterotrinnuclear complexes:  $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})\text{CoCuL}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  and  $[(\text{CuL})_2\text{Ni}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / R.-J. Tao, C.-Z. Mei, S.-Q. Zang, Q.-L. Wang, J.-Y. Niu, D.-Z. Liao // *Inorg. Chim. Acta* – 2004. – V. 357, P. 1985–1990.
108. Luo, J. Synthesis and characterization of copper(II) azide complexes containing polyamines as co-ligands / J. Luo, X.-G. Zhou, S. Gao, L.-H. Weng, Z.-H. Shao, C.-M. Zhang, Y.-R. Li, J. Zhang, R.-F. Cai / *Polyhedron* – 2004. – V. 23. – P. 1243–1248.
109. Конник, О.В. Спейсерированные координационные соединения меди(II) на основе салицилиденгидразонов иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. – 2014. – Т. 27 (66), № 3. – С. 194–203.
110. Конник, О.В. Трехядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О.В. Конник, В.Ф. Шульгин, Е.А. Замниус, А.Н. Гусев, В.В. Минин // *Журнал неорганической химии*. – 2015. – Т. 60, № 5. – С. 664–671.