

На правах рукописи



Замниус Екатерина Анатольевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Симферополь – 2015

Работа выполнена на кафедре общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шульгин Виктор Федорович,
заведующий кафедрой общей и физической химии
Таврической академии ФГАОУ ВО «Крымский
федеральный университет им. В.И. Вернадского»
(г. Симферополь)

Официальные оппоненты: Кискин Михаил Александрович,
доктор химических наук, главный научный
сотрудник лаборатории химии координационных
полиядерных соединений
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Соколов Михаил Евгеньевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры
радиофизики и нанотехнологий
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
университет» (г. Краснодар)

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Южный федеральный
университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «25» ноября 2015 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, [http:// www.kubsu.ru](http://www.kubsu.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный этап развития координационной химии характеризуется переходом от традиционного алгоритма исследования по схеме "состав–структура–свойство" 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. 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 малоизученным. 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).

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 спейсерированными гидразонами и диациламидразонами.
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 спейсерированных 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 спейсерированные биядерные комплексы, содержащие катионы меди(II), связанные двумя алифатическими мостиками.

Впервые для спейсерированных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в твердом состоянии межмолекулярных фенолятных 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, разделенными 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 (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Методы исследования: элементный и термогравиметрический анализы, спектральные методы (ИКС, УФ, ЭПР), рентгеноструктурный анализ, методы магнетохимического эксперимента.

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 д.х.н., профессором В.В. Мининым (ИОНХ РАН, г. Москва). Рентгеноструктурные исследования выполнены совместно с к.х.н. Г.Г. Александровым (ИОНХ РАН, г. Москва). Магнетохимические исследования выполнены в университете Палаского совместно с доктором И. Немецем, а также в ИОНХ 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. В.Ф. 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 5 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.

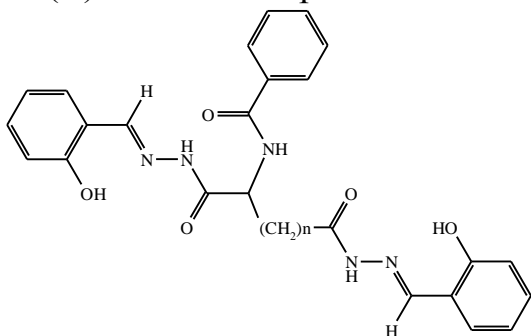
Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

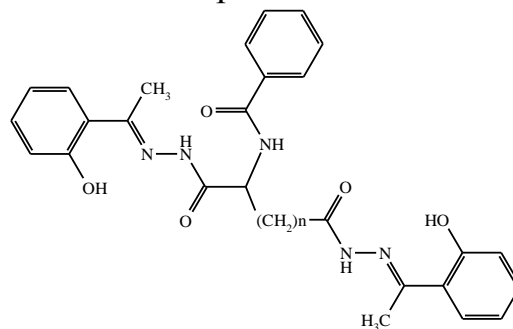
В первой главе проведен анализ литературных данных об особенностях координационной химии ацилгидразонов.

Во второй главе описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также методики физико-химических методов исследования синтезированных соединений.

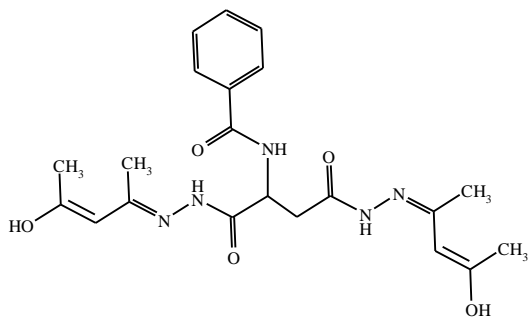
Третья глава посвящена исследованию координационных соединений меди(II) с ацилгидразами N-замещенных аминокислот.



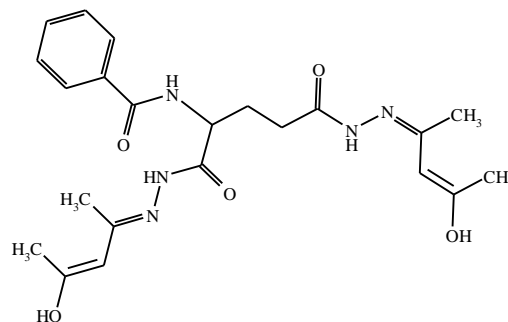
Гидразоны салицилового альдегида и N-бензоил-L-аспарагиновой (H_4L^1) и глутаминовой (H_4L^2) кислот



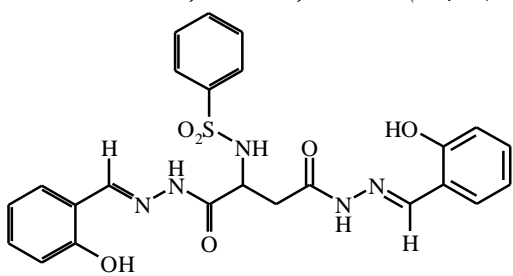
Гидразоны 2-гидроксиацетофенона и N-бензоил-L-аспарагиновой (H_4L^3) и глутаминовой (H_4L^4) кислот



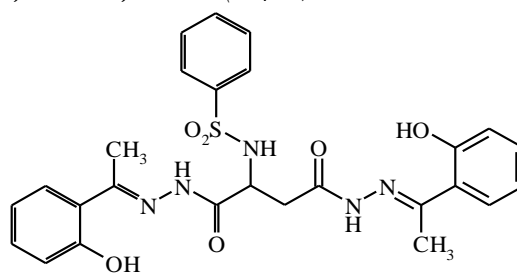
Гидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и ацетилацетона (H_4L^5)



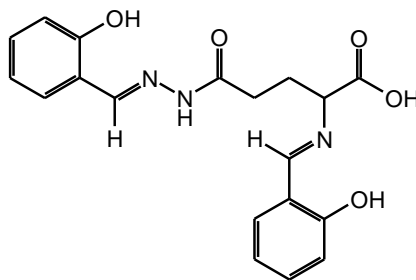
Гидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и ацетилацетона (H_4L^6)



Бис(салицилиденгидразон) N-бензол-сульфонил-L-аспарагиновой кислоты (H_4L^7)



Гидразон 2-гидроксиацетофенона и N-бензол-сульфонил-L-аспарагиновой кислоты (H_4L^8)



γ -Салицилиденгидразон 2-салицилидениминоглутаровой кислоты (H_4L^9)

Исследуемые координационные соединения синтезированы взаимодействием соответствующих ацилгидразонов с ацетатом меди(II) в спиртовом растворе в присутствии пиридина. Полученные комплексы охарактеризованы методами элементного и термогравиметрического анализа, колебательной и электронной спектроскопии поглощения. По данным ИК-спектроскопии координация лигандов сопровождается переходом в четырехкратно депротонированную имидольную форму. Строение комплексов меди(II) на основе бис(салицилиден)гидразона N-бензоиласпарагиновой и N-фенилсульфоаспарагиновой кислот установлено по данным рентгеноструктурного эксперимента. Комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет биядерное строение и содержит два катиона меди, расположенные на расстоянии 8,939 Å друг от друга. Координационные полиэдры образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина. Особенностью кристаллической структуры комплекса является связывание биядерных фрагментов в полимерные цепи за счет дополнительного взаимодействия катионов меди с феноксидными атомами кислорода соседних молекул, которые дополняют координационный полиэдр до тетрагональной пирамиды (рисунок 1).

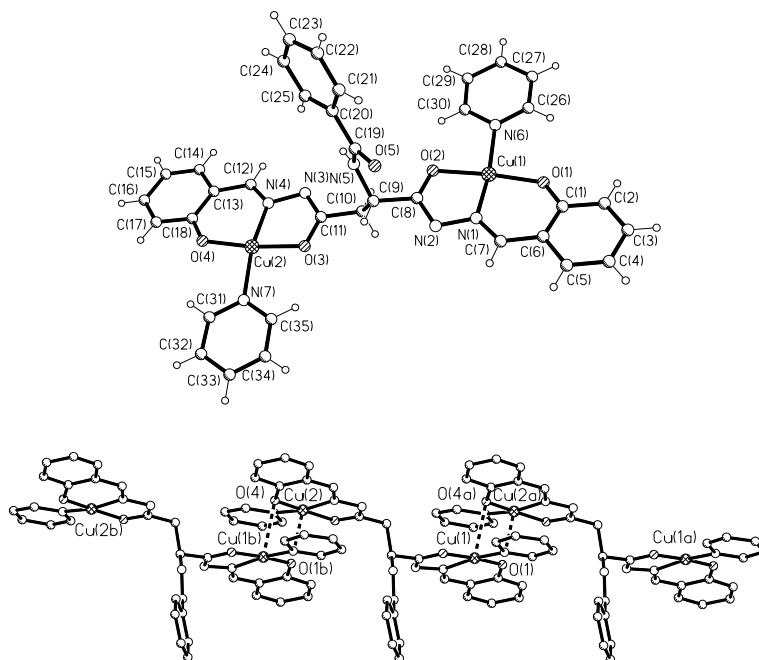


Рисунок 1. Молекулярное строение и фрагмент кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Биядерный комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ также содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 8,669 Å друг от друга (рисунок 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. Особенностью структуры комплекса 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. В димерном фрагменте Cu₂O₂ атомы меди расположены на расстоянии 3,398 Å друг от друга.

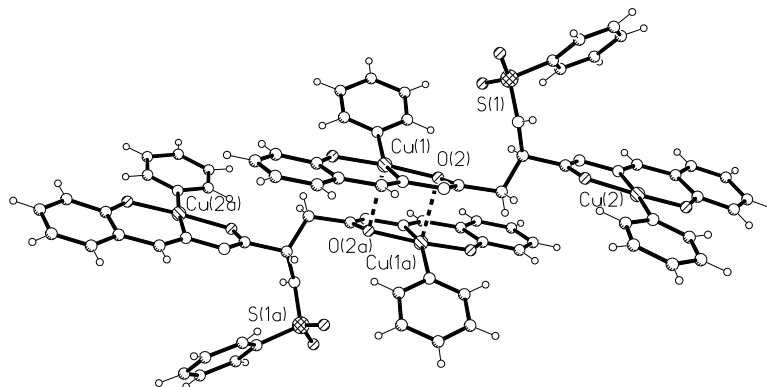


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса $[Cu_2L^7 \cdot 2Py] \cdot 1,5H_2O$.

Спектры ЭПР спейсированных 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. В спектрах ЭПР растворов комплексов с бис(салицилиден)гидразами N-бензоил- и N-фенилсульфоаспарагиновой кислоты при комнатной температуре регистрируется плохо разрешенный сигнал со сверхтонкой структурой, в которой сложно однозначно определить число компонент. Увеличение температуры до 350 К приводит к улучшения разрешения спектра и в нем четко проявляются семь линий СТС.

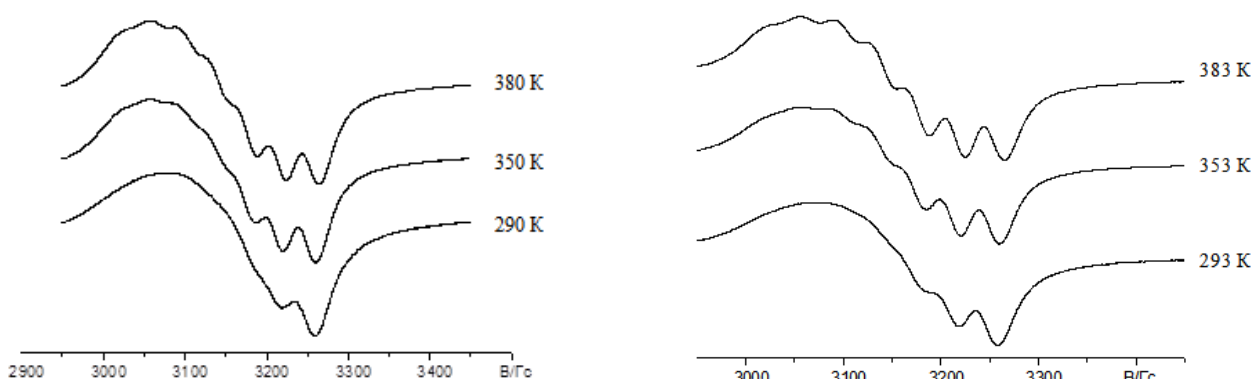


Рисунок 3. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов меди(II) с H_4L^1 и H_4L^7 при разных температурах.

Наблюдаемые спектры были интерпретированы как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди (рисунок 4).

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона и ацетилацетона при комнатной температуре содержат сложный набор сигналов с линиями разной интенсивности.

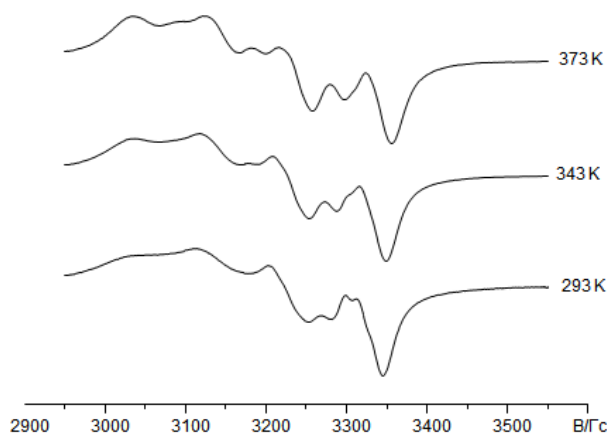


Рисунок 4. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов меди(II) с H_4L^5 при разных температурах.

Подобный вид спектра может наблюдаться при соотношении $|-2J| \sim a_{Cu}$. В этом случае близкое значение параметра обменного взаимодействия и константы СТВ приводит к проявлению запрещенных переходов и усложнению структуры спектра. Увеличение температуры приводит к увеличению интенсивности запрещенных переходов и спектр превращается в семилинейный с неправильным соотношением интенсивностей компонент СТС. Это указывает на важную роль динамических эффектов в реализации механизмов сверхобмена через алифатический мостик.

Теоретический анализ показывает, что для появления семи линий СТС необходимо достижение значения параметра обменного взаимодействия $|-2J| \sim 1 \text{ см}^{-1}$. Для точного определения значения параметра $-2J$ была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического образца $[Cu_2L^7 \cdot 2Py] \cdot 1,5H_2O$. Графики зависимостей χ и $\mu_{эфф.}$ от T представлены на рисунке 5.

Магнитное поведение комплекса было интерпретировано с использованием классического уравнения Блани-Бауэrsa.

$$\chi = 2x \frac{N_A M_B^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + \exp(-2J / kT)} + N\beta$$

где $-2J$ – параметр обменного взаимодействия, $N\alpha$ - температурно-независимый парамагнетизм.

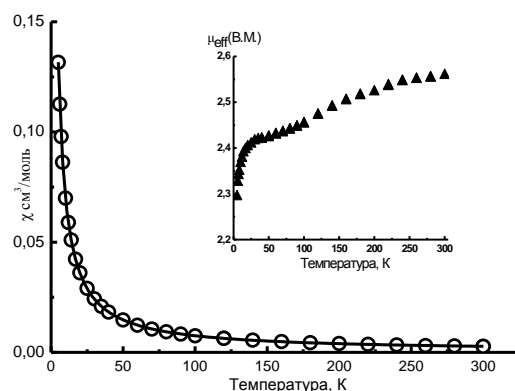


Рисунок 5. График зависимости χ от T (вставка $\mu_{\text{эфф.}}$ от T) для соединения $[\text{Cu}_2\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (сплошная линия – теоретическая кривая).

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

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

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

где zJ' – параметр обменного взаимодействия между атомами меди, соединенными феноксимостиком. Аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов приводит к следующим значениям варьируемых параметров: $g = 1,97$; $-2J = 1,22 \text{ см}^{-1}$; $zJ' = 1,98 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, исследование координационных соединений на основе ацилдигидразонов аминокислот 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, возможна реализация двух каналов сверхобмена: через полиметиленовый спейсер и феноксимостик. Для проверки возможности организации других каналов сверхобмена в спейсированных димерах был изучен комплекс меди(II) с γ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты. Исходя из структурной формулы лиганда, можно было ожидать образование спейсированного димера, сохраняющего вакантные донорные центры и способного к дополнительным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям.

В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что в кристаллической структуре исследуемого комплекса реализуются все возможные типы дополнительного внутри- и межмолекулярного взаимодействия (рисунок 6.):

- скорпионатная структура за счет дополнительной внутримолекулярной координации катионом меди амидного атома азота соседнего координационного полиэдра;
- образование межмолекулярных ассоциатов за счет феноксидных мостиков между катионами меди;
- образование межмолекулярных ассоциатов за счет стекинг – взаимодействия между координационными полиэдрами соседних димерных молекул.

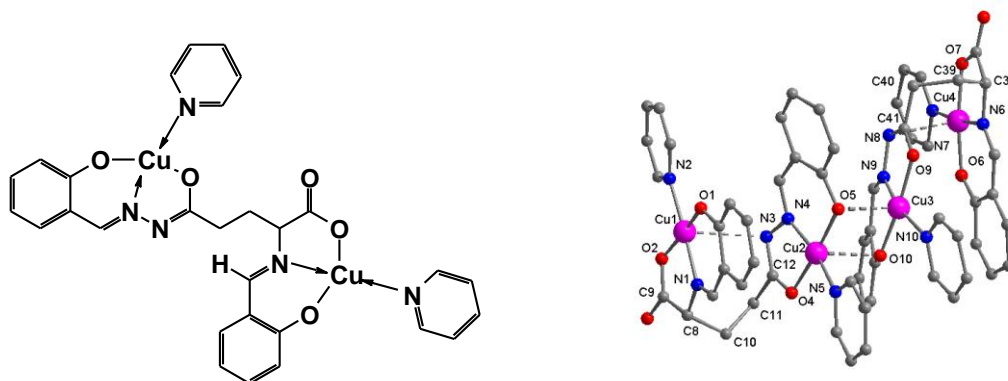
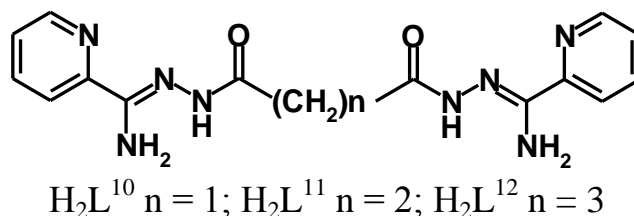


Рисунок 6. Структура комплекса меди(II) с γ -салицилиденгидразоном 2-салицилидениминоглутаровой кислоты.

Очевидно, что если бы хотя бы один из рассмотренных видов дополнительного взаимодействия сохранялся бы при переходе комплекса в раствор и отвечал бы за организацию обменных каналов, то в спектре ЭПР должен был наблюдаться сигнал из семи линий СТС. Однако спектр ЭПР данного соединения представляет собой суперпозицию сигналов от двух неэквивалентных катионов меди. Причем два набора сигналов из четырех линий СТС регистрируются как в спектре жидкого раствора при комнатной температуре, так и в спектре замороженного раствора при 77 К.

В четвертой главе описаны синтез, строение и магнитное поведение биядерных комплексов меди(II) с биспиколиламидами следующего строения.



Синтез исследуемых соединений осуществлялся взаимодействием соответствующего биспиколиламида с перхлоратом меди(II) в соотношении 1 : 1 в смеси метанол - ацетонитрил. По данным элементного анализа комплексы имеют состав $Cu_2(H_{2-x}L^{10-12})_2(ClO_4)_{4-x} \cdot Solv$ где $x = 0$ или 1. По данным РСА комплексы $[Cu_2(HL^{10})(H_2L^{10})](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ и $Cu_2(H_2L^{12})_2(ClO_4)_4 \cdot H_2O$ имеют биядерное строение и содержат два катиона

меди, разделенные двойной цепочкой σ -связей и расположенные на расстоянии 6,168 и 8,086 Å друг от друга соответственно. Координационные сферы катионов меди построены по типу [4+2]-координации и имеют геометрию искаженного октаэдра (рисунок 7).

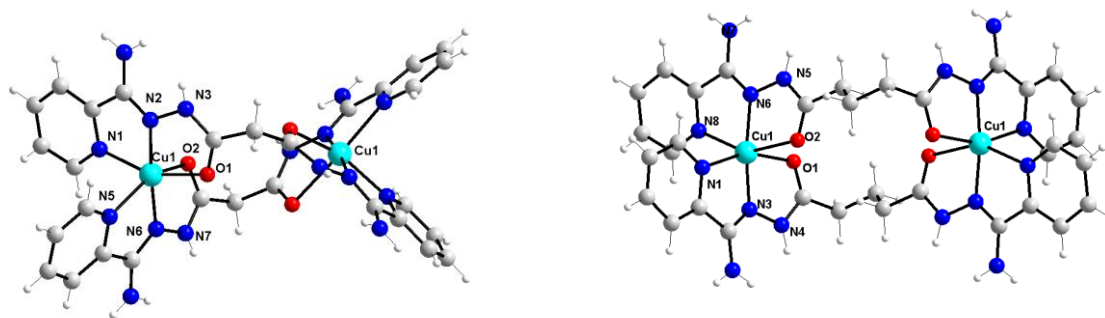


Рисунок 7. Строение комплексов $[Cu_2(HL^{10})(H_2L^{10})](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ и $Cu_2(H_2L^{12})_2(ClO_4)_4 \cdot H_2O$.

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости указывает на реализацию антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами. С увеличением длины полиметиленового спейсера величина параметра обменного взаимодействия ($-2J$) закономерно уменьшается от 5,9 до 1,5 cm^{-1} . Спектры ЭПР поликристаллических образцов, записанные при комнатной температуре, содержат интенсивный практически неразрешенный синглет и слабый запрещенный переход в «половинном» поле, что указывает на реализацию слабых обменных взаимодействий (рисунок 8).

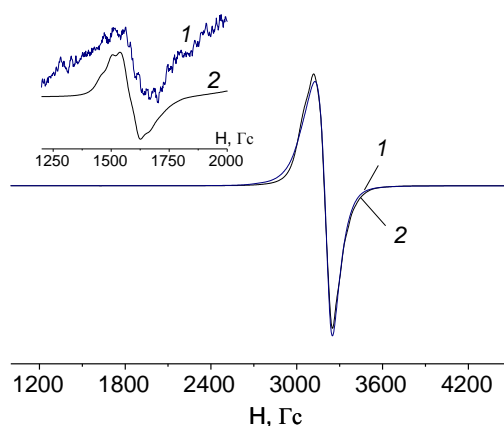
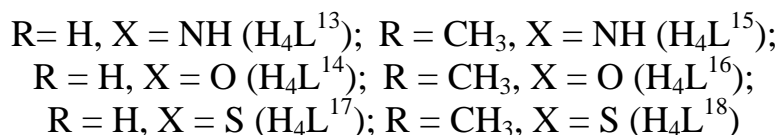
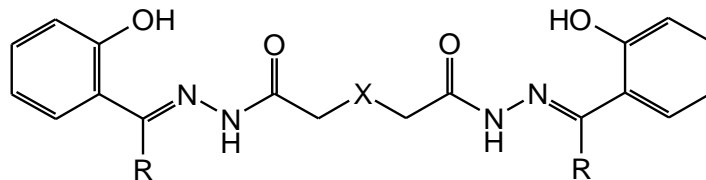


Рисунок 8. Спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса $Cu_2(HL^{10})(H_2L^{10})](ClO_4)_3 \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ при 20 К (1 - экспериментальная кривая, 2 - теоретическая кривая).

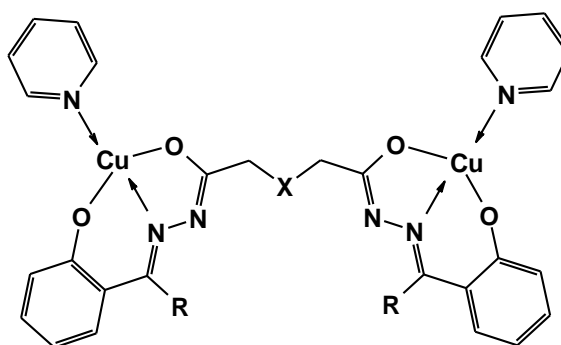
Спектр раствора комплекса с двумя диметиленовыми спейсерами в этаноле содержит сигнал со слабо разрешенной сверхтонкой структурой и константой СТС, равной 76 Гс. Наблюдаемое значение константы свидетельствует об отсутствии обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и подтверждает гипотезу о важной роли динамических эффектов в реализации

механизма сверхобмена через алифатический мостик, поскольку наличие двух полиметиленовых спейсеров придает комплексу более жесткую структуру.

Пятая глава посвящена исследованию координационных соединений меди(II) с ацилдигидразами иминодиуксусной, оксо- и тиодиуксусной кислот.



Комплексы получены взаимодействием ацетата меди(II) с соответствующими гидразами и охарактеризованы методами элементного и термогравиметрического анализа, а так же ИКС и УФ-спектроскопии. По данным анализа исследуемые соединения имеют мономерное биядерное строение.



Биядерное строение комплексов подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается СТС от двух эквивалентных ядер меди. Для комплексов на основе ацилдигидразонов оксодиуксусной кислоты семь линий сверхтонкой структуры отчетливо видны уже при комнатной температуре (рисунок 9). В спектрах комплексов меди на основе ацилдигидразонов иминодиуксусной кислоты СТС при комнатной температуре слабо разрешена и не позволяет сделать однозначный вывод о количестве линий. Повышение температуры растворов 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).

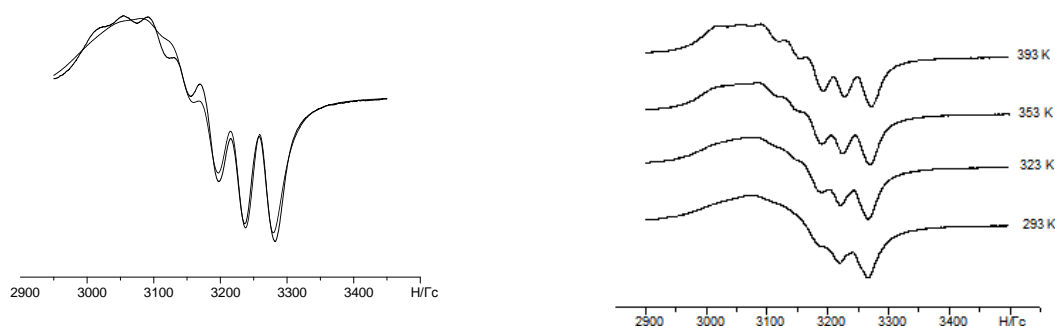


Рисунок 9. Спектры ЭПР растворов комплексов меди(II) с H_4L^{16} и H_4L^{18} .

Отличительной особенностью серии комплексов с исследуемыми гидразонами является наличие несвязанного донорного атома в середине алифатической цепи, что позволяет использовать их как исходные соединения при синтезе трехъядерных координационных соединений. Возможности синтеза трехъядерных комплексов были продемонстрированы на примере салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты.



Для подтверждения строения исследуемой серии комплексов был выполнен рентгеноструктурный анализ комплекса димеди-цинка. Установлено, что комплекс имеет молекулярное трехъядерное строение и содержит катионы меди, расположенные на расстоянии 9,664 Å. Расстояние медь...цинк составляет 4,873 Å (рисунок 10).

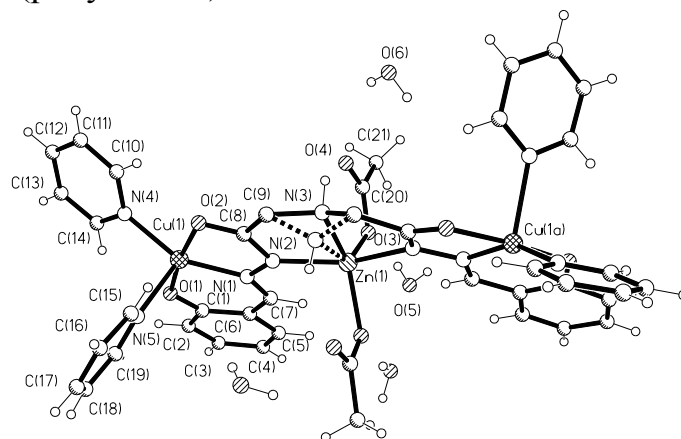


Рисунок 10. Молекулярное строение комплекса $Cu_2L^{13}Zn(OAc)_2 \cdot 4Py \cdot 4H_2O$.

В спектрах ЭПР раствора медно-цинкового комплекса при комнатной температуре регистрируется слабо разрешенная СТС из 7 линий. При 353 К разрешение спектра улучшается и семь линий видны более четко, причем значения g -фактора и константы СТС незначительно отличаются от аналогичных значений для биядерного комплекса. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий, что свидетельствует в пользу сохранения трехъядерного строения.

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости комплексов указывает на наличие обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Эффективный магнитный момент комплекса димеди-цинка при 300 К составляет 2,58 М.Б. и близок к величине 2,45 М.Б., ожидаемой для двух не взаимодействующих катионов меди(II) (рисунок 11). Понижение температуры до 4 К приводит к уменьшению эффективного магнитного момента до 2,1 М.Б. что свидетельствует о реализации антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами. Моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости с использованием уравнения Блани-Бауэрс в рамках модели изолированного димера дает следующие значения варьируемых параметров: $g = 2,14$ и $-2J = 3,00 \text{ см}^{-1}$.

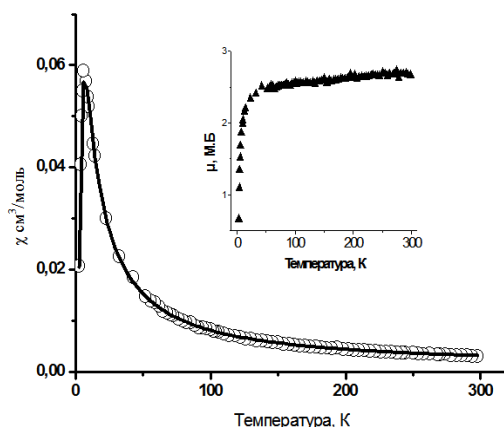


Рисунок 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{Py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Магнитный момент гетероядерного комплекса димеди-никеля при комнатной температуре составляет 3,41 М.Б., что ниже ожидаемого значения для не взаимодействующей системы $\text{Cu}(\text{II})\text{-Ni}(\text{II})\text{-Cu}(\text{II})$. При охлаждении эффективный магнитный момент уменьшается с достижением плато на кривой (рисунок 12). При интерпретации экспериментальных данных была использована модель, описывающая взаимодействие между двумя парами катионов никель(II) - медь(II) с помощью гамильтониана $\hat{H} = -2J(\hat{S}_{\text{Cu1}}\hat{S}_{\text{Ni}} + \hat{S}_{\text{Cu2}}\hat{S}_{\text{Ni}})$ и уравнения

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

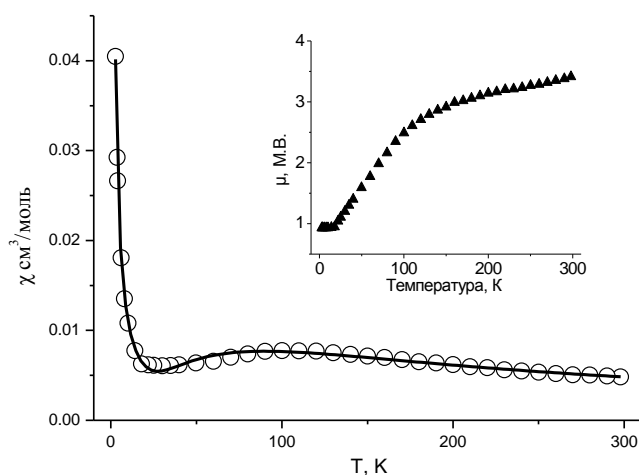


Рисунок 11. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса $Cu_2L^{13}Ni(OAc)_2 \cdot 4Py \cdot CH_3OH$.

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

Для анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости для комплекса тримеди использовали спиновой гамильтониан следующего вида:

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

Взаимодействием между терминальными атомами пренебрегали. Выражение для температурной зависимости магнитной восприимчивости имеет следующий вид:

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

Результаты моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости указывают на сильное антиферромагнитное взаимодействие между катионами меди и дают значения $g = 2,11$ и $-2J = 207 \text{ см}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирована и исследована серия спейсерированных биядерных комплексов меди(II) с диацилгидразонами N-защищенных аминодикарбоновых кислот, а также иминодиуксусной, дигликолевой и тиодигликолевой кислоты, содержащих заместитель или гетероатом в алифатическом спейсере. Изучены также комплексы меди(II) с салицилиденгидразоном γ -салицилиден-иминоглутаровой 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 γ -салицилидениминоглутаровой кислоты;

- образование спейсерированных димеров с двумя алифатическими спейсерами в комплексах меди(II) бис(пиколиламидазолами) 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 ацилдигидразонов 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).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. Шульгин, В.Ф. Спейсерированные бядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразами 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.
3. Шульгин, В.Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразами 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.
4. Гусев, А.Н. Синтез и строение комплекса меди(II) с γ -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.
5. 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.
6. Конник, О.В. Трехядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидраза 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.
7. 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.
8. Патент Украины на полезную модель № 57642. Полімерна комплексна координаційна сполука купруму – катена- μ -[N,N'-біс(2-гідроксибензиліден)-N-бензоїл-L-аспарагімато(-4)]дипрум(+2) біс (піридин) / Шульгін В.Ф., Гусев О.М., **Замніус К.А.**, Коннік О.В. опубл. 10.03.2011, Бюл. № 5.
9. Гусев, А.Н. Координационные соединения меди(II) с гидразами дикарбоновых аминокислот / А.Н. Гусев, **Е.А. Замниус**, О.В. Конник, В.Ф.Шульгин // XXIV Международная Чугаевская конференция по

- координационной химии. 15–19 июля 2009 г., Санкт-Петербург. – Тез. докл. – С. 258.
10. **Замниус, Е.А.** Координационные соединения меди(II) с гидразонами аминокислот: синтез, строение и свойства / Е.А. Замниус, А.Н. Гусев // Одиннадцатая Всеукраинская конференция студентов и аспирантов «Современные проблемы химии», 19-21 мая 2010 г., Киев. Тез. докл. – С. 12.
 11. **Замниус, Е.А.** Координационные соединения меди(II) с новыми спейсерированными лигандами / Е.А. Замниус, А.Н. Гусев // XV конференции молодых ученых и студентов-химиков южного региона Украины. 18-20 апреля 2013 г., Одесса. Тез. докл. – С. 7.
 12. **Замниус, Е.А.** Синтез и свойства спейсерированных комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов / Е.А. Замниус / Материалы XLII научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов «Дни науки ТНУ имени В.И. Вернадского», апрель 2013 г., Симферополь. Тез. докл. – С. 276.
 13. **Замниус, Е.А.** Комплексы меди(II) на основе биспиколиламидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислот / Е.А. Замниус, А.Н. Гусев // Материалы XLIII научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов «Вернадский - 2014» Секция молодых ученых, 22-25 апреля 2014 г., Симферополь. Тез. докл. – С. 20-21.