Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского **«Биология, химия».** Том 1 (67). 2015. № 4. С. 119–155

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Конник О. В.

Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Севастополе», Севастополь, Россия E-mail: smpost@gmail.com

На примере ацилгидразонов дикарбоновых кислот проанализированы эффекты спейсерирования в химии координационных соединений. Показано, что разделение координационных полиэдров алифатическим или ароматическим углеводородным мостиком разной природы и длины позволяет управлять рядом свойств координационных соединений меди(II) и лантанидов, среди которых – магнитное поведение и спектры ЭПР, интенсивность люминесценции и биологическая активность. *Ключевые слова:* медь(II), лантаниды, координационные соединения, спейсер, ацилгидразоны, ЭПР, СТС, люминесценция, рентгеноструктурный анализ.

введение

Анализ тематики научных докладов, посвященных проблемам современной координационной химии, свидетельствует о переносе внимания исследователей от классических мономерных комплексов к биядерным И полиядерным координационным соединениям. Повышенный интерес к комплексам данного типа обусловлен, в первую очередь, интенсивными поисками новых оптических и магнитных материалов (преимущественно молекулярных магнитов), биологически активных веществ и препаратов, а также эффективных сорбентов, химических сенсоров, катализаторов технологических и биохимических процессов. Интересны полиядерные соединения и с точки зрения построения микроскопических и феноменологических моделей обменных взаимодействий между конечным числом парамагнитных центров. При решении этих задач явное преимущество отдается полиядерным комплексам с близко расположенными катионами металла. Комплексы, содержащие координационные полиэдры, связанные протяженной группой атомов (спейсером), изучены в меньшей степени. В то же время спейсерированные биядерные и полиядерные комплексы представляют собой удобные объекты для исследования эффектов кооперативного магнетизма, поскольку варьирование длины спейсера позволяет изменять расстояние между парамагнитными центрами в довольно широких пределах. Использование в качестве спейсера гибкого полиметиленового мостика позволяет также исследовать влияние динамических эффектов на обменные взаимодействия.

Разделение отдельных структурных элементов углеводородным мостиком (линкером или спейсером) широко используется в современной биоорганической

химии [5–7], комбинаторной химии [8] и селективной хроматографии [9]. В координационной химии использование эффектов спейсерирования пока еще не нашло широкого применения, хотя описаны удачные попытки использования металлокомплексных коньюгатов, содержащих биотин, для люминесцентного определения некоторых гликопротеинов [10].

В литературе описаны описаны спейсерированные биядерные комплексы меди на основе ацилдигидразонова β-дикетонов [11–14], салицилового альдегида и его замещенных [15–20], 2-гидроксиацетофенона и его замещенных [21–26], 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и пировиноградной кислоты [27, 28]. Изучены координационные соединения как с алифатическим, так и с ароматическим спейсером [29–31].

В настоящем обзоре проанализированы литературные данные и результаты собственных исследований автора и соавторов, посвященные спейсерированным биядерным комплексам меди(II) и лантанидов(III).

1. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот

Изучены особенности строения, спектры ЭПР и магнитные свойства биядерных координационных соединений меди(II) с диацилгидразонами аминодикарбоновых кислот [32, 33]:





Бис(салицилиденгидразон) N-бензоил-Lаспарагиновой кислоты (H₄L1)



Диацилгидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L3)





Диацилгидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L4)



Диацилгидразон N-бензоил-L-аспарагиновой кислоты и ацетилацетона (H₄L5)



Бис(салицилиденгидразон) N-бензолсульфонил-Lаспарагиновой кислоты (H4L7)



Диацилгидразон N-бензоил-L-глутаминовой кислоты и ацетилацетона (H₄L6)



Диацилгидразон 2-гидроксиацетофенона и Nбензолсульфонил-L-аспрагиновой кислоты (H₄L8)

Исследуемые соединения получены взаимодействием соответствующих ацилдигидразонов с ацетатом меди(II) в спиртовом растворе с последующей обработкой продукта избытком пиридина. Реакция идет через промежуточное образование полимерных комплексов, содержащих димерные фрагменты Cu₂O₂. Обработка полимерного комплекса избытком пиридина приводит к разрыву феноксидных мостиков и образованию мономерных биядерных комплексов, в которых координационные полиэдры связаны полиметиленовым спейсером.

Cu₂L1·2Py·2H₂O (1). Cu₂L2·2Py·C₂H₅OH (2). Cu₂L3·4Py (3). Cu₂L4·4Py (4).

Cu₂L5·2Py·2H₂O (**5**). Cu₂L6·2Py·2H₂O (**6**). Cu₂L7·2Py (**7**). Cu₂L8·2Py (**8**).

Состав и строение комплексов установлены по данным элементного и термического анализа. В ИК-спектрах наблюдаются две интенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1614–1600 и 1511–1536 см⁻¹, обусловленные колебаниями группировок >C=N-N=C< и -O-C=N- соответственно. Неизменность полосы «амид-І» в области 1660 – 1644 см⁻¹ указывает на сохранениие бензоильной защиты. Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов состава $[Cu_2L^1 \cdot 2Py]$ 2CH₃OH·H₂O (соединение 1а) и [Cu₂L⁷·2Py]·1,5H₂O (соединение 7а). Общий вид молекулы комплекса 1а представлен на рисунке 1. Комплекс имеет биядерное строение и содержит два атома меди, расположенные на расстоянии 8,94 Å друг от друга. 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.



Рис. 1. Молекулярное строение комплекса 1а.

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 до тетрагональной пирамиды (рисунок 2).



Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры комплекса 1а.

Биядерный комплекс 7а также содержит два структурно эквивалентных атома меди, расположенные на расстоянии 8,67 Å друг от друга (рисунок 3).



Рис. 3. Молекулярное строение комплекса 7а.

Особенностью кристаллической структуры комплекса **7a** является связывание молекул в центросимметричные 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 тетрагональной пирамиды (рисунок 4).



Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры комплекса 7а.

В спектрах ЭПР жидких растворов соединений **1**, **2** и **7**, **8** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий (рисунок 5).



Рис. 5. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 1.

Величина g-фактора имеет значения, обычные для комплексов меди(II) в азотно-кислородном окружении (таблица 1). В то же время константа сверхтонкой структуры вдвое меньше по сравнению с величиной данного параметра для моноядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических карбоновых кислот. Повышение температуры раствора до 350–380 К увеличивает разрешение, и в спектре четко проявляется СТС из семи линий.

Конник О.	В.
-----------	----

Таблица 1

Соединение	тк	g,	$a_{\rm Cu} \cdot 10^4$,	Параметры ширины линий			
	-,	80	CM	α	β	γ	δ
1	290	2,122	36,9	43,0	18,5	4,6	0,0
1	350	2,118	36,1	31,5	7,6	0,7	2,8
1	380	2,116	36,2	29,1	5,0	0,0	3,1
2	290	2,117	36,1	40,7	16,3	1,9	2,8
2	350	2,117	36,3	30,3	8,0	0,4	3,8
2	380	2,115	36,5	28,4	6,1	0,4	3,2
7	293	2,120	36,3	38,9	14,4	2,6	0,0
7	353	2,117	35,5	31,8	7,5	0,1	2,16
7	383	2,115	36,1	29,6	5,5	-0,3	2,5
8	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,0
8	353	2,116	37,8	31,7	8,4	-0,1	2,7
8	383	2,115	38,0	28,5	6,2	0,0	3,2

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 1, 2, 31 и 32.

Теоретическое моделирование спектров ЭПР проведено с использованием эффективного гамильтониана триплетного состояния (1).

$$\mathbf{H} = g\beta H(\mathbf{S_1} + \mathbf{S_2}) + \frac{A}{2} (\mathbf{S_1}\mathbf{I_1} + \mathbf{S_2}\mathbf{I_2}) (1)$$

В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавали выражением:

$$\Delta H_{\rm p} = \alpha + \beta m_{\rm I} + \gamma m_{\rm I}^2, \, (2)$$

где: m_I – проекция ядерного спина; α , β и γ – параметры ширины линии. Член α учитывает эффекты уширения, одинаковые для всех линий СТС. Коэффициент β определяется произведением g-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия. Коэффициент γ определяется анизотропией СТВ и зависит от времени корреляции вращательного движения парамагнитной частицы в жидкости. При моделировании учитывали также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе.

$$\Delta H_{p}(1,2) = \delta (m_{I1} - m_{I2})^{2} (3)$$

ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ...

Спектры ЭПР комплексов на основе гидразонов 2-гидроксиацетофенона (соединения **3** и **4**) содержат набор сигналов с линиями разной интенсивности, соотношение которых зависит от температуры. Подобные спектры наблюдаются для комплексов на основе ацилдигидразонов ацетилацетона (соединения **5** и **6**). При этом повышение температуры приводит к постепенной перестройке четырехлинейного спектра в семилинейный (рисунок 6).



Рис. 6. Температурные вариации спектра ЭПР раствора комплекса 6.

По-видимому, введение в алифатический спейсер биядерного комплекса объемного заместителя замедляет колебания полиметиленовой цепи, что подавляет обменные взаимодействия. Однако у комплексов на основе салицилиденгидразонов этот эффект еще не наблюдается и начинает реализовываться у комплексов на ацилгидразонов 2-гидроксиацетофенона, основе достигая максимального на основе ацилгидразонов проявления y комплексов ацетилацетона. Чувствительность спектров ЭПР к температуре свидетельствует о сильном влиянии на механизмы проведения обменных взаимодействий динамических эффектов в углеводородном спейсере.

Сигнал из семи линий СТС 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 [11–26]. При этом рассматривалось несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий. Среди них особый интерес вызывает канал сверхобмена через феноксимостики, которые были обнаружены в кристаллической структуре исследуемых соединений. Однако образование подобных ассоциатов в растворах представляется маловероятным,

поскольку растворение димерных фенолятов меди(II) в растворителях с высокой координирующей способностью, таких как пиридин, обычно сопровождается разрушением фенкосимостиков и образованием моноядерных комплексов [34]. Кроме того, образование межмолекулярных ассоциатов с участием моноядерных комплексов меди(II) обычно приводит к сильной зависимости общего вида спектра ЭПР от концентрации [35]. Спектры ЭПР исследуемых комплексов инвариантны относительно концентрации. Образование скорпионатных структур для комплексов с моно- и диметиленовым мостиком затруднено. При использовании более гибкого триметиленого мостика взаимодействия данного типа становится возможным. Это было установлено при изучении кристаллической структуры комплекса меди с салицилиденгидразоном γ -салицилидениминоглутаровой кислоты (H₄L5). Исходя из структурной формулы пролиганда 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 продуктом реакции является комплекс Cu₂L·2Py·16H₂O (9), состав которого подтвержден результатами элементного и термогравиметрического анализа. Поскольку косвенные данные не позволяют однозначно установить строение исследуемого был рентгеноструктурный комплекса, выполнен анализ $Cu_2L9 \cdot 2Py \cdot 8H_2O$, монокристалла соединения 9a состава полученного перекристаллизацией комплекса из тройной смеси растворителей: вода – этанол – пиридин [36]. Установлено, что комплекс построен по типу «димер димеров», в котором биядерные спейсерированные соединения соединены феноксимостиками. Кроме этого, катионы меди Cu(1) и Cu(4) дополнительно координируют атомы азота второго координационного полиэдра спейсерированного димера, образуя скорпионатные структуры (рисунок 7). Кроме этого, в кристаллической структуре 9a наблюдается межмолекулярное π/π -взаимодействие между комплекса координационными полиэдрами (стекинг).



Рис. 7. Молекулярное строение комплекса 9а (атомы водорода опущены).

Биядерные субъединицы структурно эквивалентны, расстояния между атомами меди внутри молекул составляют 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.

В спектре ЭПР жидкого раствора комплекса **9** наблюдаются два слабо разделенных сигнала из четырех линий СТС, характерных для моноядерных комплексов меди(II), с близкими значениями спинового гамильтониана. Спектр был симулирован как суперпозиция сигналов от двух неэквивалентных ядер меди(II) со следующими параметрами: $g_1 = 2,111$; $a_1 = 56,8 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ и $g_2 = 2,183$; $a_2 = 71,0 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹. Структурная неэквивалентность катионов меди проявляется также в спектре ЭПР замороженного при 77 К раствора. При этом в области параллельной ориентации наблюдается два набора сигналов из четырех линий СТС ($g_{\parallel} = 2,32$, $A_{\parallel} \approx 210$ Гс и $g_{\parallel} = 2,25$, $A_{\parallel} \approx 222$ Гс, $g_{\perp} = 1,99$).

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 и высоких температурах, находятся дискретные биядерные комплексы с разделенными парамагнитными центрами.

Взаимодействием салицилидендигидразона иминодиуксусной кислоты с ацетатом меди(II) получен комплекс состава Cu_2L10 ·Py·2H₂O (**10**). Биядерное строение комплекса подтверждается спектрами ЭПР, в которых при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенная СТС от двух эквивалентных ядер меди. Повышение температуры раствора до 353 К улучшает качестве спектра, в котором четко проявляется СТС из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1, свидетельствующая о наличии двух спин-связанных ядер меди (рисунок 8). Теоретическое моделирование спектра (таблица 2) подтверждает димерную модель.

Таблица 2

Соеди-	Т	g _o	$a_{\rm Cu}$ ·10 ⁴ ,	Π	араметры	п ширины	линий
нение	К,		CM ⁻¹	α	β	γ	δ
10	293	2,119	36,7	43,3	13,1	0,15	0,002
10	353	2,117	36,6	31,2	3,62	0,83	1,38
11	293	2,117	36,8	39,3	13,7	0,9	0,00
11	353	2,118	34,1	26,8	6,65	3,49	0,00

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 10 и 11.



Рис. 8. Спектр ЭПР комплекса 10 при температуре 353 К.

Наличие в комплексе **10** незадействованных донорных атомов позволяет использовать его как удобный синтон при конструировании трехъядерных координационных соединений. Так, при взаимодействии с ацетатом цинка был получен трехъядерный комплекс Cu₂L10Zn(Ac)₂·4Py·4H₂O **(11)**, содержащий гетерометальную цепочку медь...цинк...медь (рисунок 9) [37].



Рис. 9. Молекулярное строение комплекса 11.

Координационный полиэдр катиона меди(II) может быть описан как слегка искаженная тетрагональная пирамида. Координационный полиэдр катиона цинка представляет собой сильно искаженную тригональную бипирамиду с атомами азота, образующими ее вершины. Иминный атом азота и связанный с ним атом водорода разупорядочны по двум позициям вокруг оси второго порядка. Ацетатанионы монодентатно связаны с катионом цинка.

В спектре ЭПР раствора медно-цинкового комплекса 11 при комнатной температуре наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с параметрами эффективного спинового гамильтониана. близкими к таковым для исходного спейсерированного димера меди 10 (таблица 2). Повышение температуры до 353 К повышает разрешение и семь линий уже видны отчетливо. Величины g-фактора и константы СТС соединений 10 и 11 различаются незначительно. В то же время, комплексы заметно отличаются параметрами ширины линий. Особенно это касается параметра δ отвечающего 3a внутримолекулярные движения координационных полиэдров мели друг относительно друга; в комплексе 11 он практически обращается в нуль. Очевидно, что катион цинка, координируя донорные атомы азота двух моноядерных субъединиц, препятствует их взаимному движению друг относительно друга.

Спектр раствора комплекса 11, замороженного при 77 К, имеет вид, типичный для систем с аксиальной симметрией ($g_{||} = 2,04$; $g_{\perp} = 2,30$). При этом в области параллельной ориентации хорошо проявляется СТС от двух эквивалентных ядер меди ($A_{\perp} = 120$ Гс). Магнетохимические исследования поликристаллических образцов комплексов 10 и 11 подтверждают наличие слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами: -2J = 6,6 см⁻¹ и g = 2,095 для комплекса 10; -2J = 3,75 см⁻¹ и g = 2,089 для комплекса 11.

В результате проведенных исследований удалось значительно расширить группу биядерных координационных соединений меди с гибким алифатическим спейсером (спейсерированных димеров). Интересной особенностью димеров данного типа является наличие слабых обменных взаимодействий ($-J \approx 1-5 \text{ см}^{-1}$) между парамагнитными центрами, разделенными расстояниями порядка 6–10 Å. Магнитные взаимодействия столь малой интенсивности обычно слабо подаются прямому определению методами магнетохимического эксперимента. В то же время энергия обменного взаимодействия имеет оптимальные значения для регистрации методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Наиболее ярким проявлением слабого обменного взаимодействия между катионами меди является наблюдение в спектрах ЭПР жидких растворов сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивности 1:2:3:4:3:2:1 за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, оба природных изотопа которой имеют ядерный спин 3/2.

Возможны несколько вариантов организации каналов обменных взаимодействий между катионами меди(II) в биядерных комплексах с диацилгидразонами. Среди них, в первую очередь, следует выделить образование димерных фрагментов Cu_2O_2 с участием феноксидных атомов кислорода. Однако следует отметить, что димеры данного типа обычно характеризуются сильным антиферромагнитным взаимодействием (величина –2*J* составляет несколько сотен см⁻¹), что делает наблюдение спектра ЭПР невозможным.

В качестве второго варианта организации обменных каналов в исследуемых димерах можно рассматривать π/π -взаимодействие между координационными полиэдрами, приводящее к их упаковке в стопки (стекинг). Ранее было показано, что стекинг может быть причиной появления СТС из семи линий в спектрах ЭПР

моноядерных комплексов меди(II) как в кристаллической фазе, так и в замороженных растворах [35]. Уменьшение концентрации приводит к разрушению ассоциатов, и в спектре ЭПР замороженного раствора наблюдается сигнал из четырех линий СТС. Сверхтонкая структура из четырех линий регистрируется также в спектре ЭПР жидкого раствора при комнатной температуре. Спектры ЭПР растворов исследованных в данном разделе соединений инвариантны в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и при высоких температурах (вплоть до температуры кипения растворителя) содержат семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. Это позволяет исключить из рассмотрения данный вариант организации каналов сверхобмена.

Интересно, что в кристаллической структуре комплекса **9a** реализованы все варианты невалентных или слабых валентных взаимодействий, которые могут привести к организации каналов слабых обменных взаимодействий. Тем не менее, в спектре ЭПР раствора данного соединения СТС из семи линий не наблюдается, что свидетельствует о разрушении слабых взаимодействий данного типа при переходе в раствор. Это позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным каналом обмена между катионами меди(II) в исследуемых спейсерированных биядерных комплексах является алифатический спейсер.

2. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот

Исследование взаимодействия ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона с солями меди(II) в присутствии пиридина показывает, что продуктами реакции являются внутрикомплексные соединения меди(II) с дважды депротонированной формой ацилдигидразона [30, 31]. Пиридин в данной реакции выполняет функции основания Бренстеда И дополнительного лиганда, достраивающего координационный полиэдр катиона меди(II) до плоского квадрата (в ряде случаев до тетрагональной пирамиды). По аналогичной схеме идет взаимодействие солей мели(II) с ацилдигидразонами ароматических дикарбоновых кислот при использовании в качестве оснований пирролидина или пиперидина. Продуктами реакции являются биядерные комплексы 19-26, в которых координационные полиэдры, образованные с участием донорных атомов ацилгидразона и молекул растворителя, соединены ароматическим спейсером [38].

 $\begin{array}{l} Cu_{2}L13\cdot 3Pirr\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{19}),\ Cu_{2}L14\cdot 3Pirr\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{20}),\ Cu_{2}L15\cdot 3Pirr\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{21}),\\ Cu_{2}L16\cdot 4Pirr\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{22}),\ Cu_{2}L13\cdot 3Pipe\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{23}),\ Cu_{2}L14\cdot 3Pipe\cdot 4H_{2}O\ (\textbf{24}),\\ Cu_{2}L15\cdot 3Pipe\cdot 2H_{2}O\ (\textbf{25}),\ Cu_{2}L16\cdot 4Pipe\cdot 3H_{2}O\ (\textbf{26}). \end{array}$





Бис(салицилиденгидразон) 1,3-бензолдикарбоновой кислоты (H₄L13)

Диацилгидразон 1,3-бензолдикарбоновой и 2-гидроксиацетофенона (H₄L14)





Бис(салицилиденгидразон) 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (H₄L15)

Диацилгидразон 1,4-бензолдикарбоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона (H₄L16)

Для объективного подтверждения строения исследуемых соединений был выполнен РСА монокристалла комплекса [$Cu_2L\cdot 4Pirr$]· CH_3OH . В результате установлено, что исследуемый комплекс содержит две моноядерные субъединицы, атомы меди которых расположены на расстоянии 11.021 Å друг от друга и структурно эквивалентны (рисунок 11).

В спектрах ЭПР растворов комплексов **19-21** и **23-25** в пирролидине и пиперидине, соответственно, при комнатной температуре слабо разрешается СТС из четырех линий за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди (I = 3/2). Повышение температуры до 353 К улучшает качество спектра и сверхтонкая структура проявляется более отчетливо (рисунок 12).



Рис. 11. Молекулярная структура комплекса [Cu2L15·4Pirr]·CH3OH (12a).

В спектрах ЭПР растворов комплексов **19-21** и **23-25** в пирролидине и пиперидине, соответственно, при комнатной температуре слабо разрешается СТС из четырех линий за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди (I = 3/2). Повышение температуры до 353 К улучшает качество спектра и сверхтонкая структура проявляется более отчетливо (рисунок 12).

В спектре ЭПР комплекса 23 в области сильного поля наблюдается сигнал органического радикала, неспаренный электрон которого делокализован между двумя неэквивалентными атомами азота (триплет триплетов: g = 2,008; $A_N = 17$ Гс, $A'_N = 5$ Гс). СТС из четырех линий наблюдается также в спектре ЭПР раствора комплекса 22 в пирролидине и его смеси с ксилолом. Высокополевая компонента СТС дополнительно расщепляется на триплет с соотношением интенсивностей 1:1:1 и расстоянием между компонентами 18 Гс за счет дополнительного

сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином одного атома азота, входящего в состав хелатного цикла (рисунок 14). Повышение температуры раствора до 353 К подавляет ДСТС и приводит к расщеплению полос поглощения, расположенных в слабом поле на две компоненты разной интенсивности.



Рис. 13. Спектры ЭПР комплекса 19 в пирролидине.

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов 19-26.

Соеди-	g ₀	$a_{Cu} \cdot 10^4$,	Параметры ширины линий, Гс		
нение, (Т, К)		см ⁻¹	α	β	γ
19 (353)	2,107	59,9	56,3	16,7	7,3
20 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0
21 (353)	2,109	56,8	55,2	17,0	11,0
22 (293)	2,144	64,7	47,9	16,6	11,4
23 (353)	2,102	64,0	60,1	21,8	7,3
24 (353)	2,101	77,9	61,7	31,7	9,7
25 (353)	2,103	60,6	63,4	24,9	10,5
26 (383)	2,135	43,6	21,0	3,3	-0,2

132



Рис. 14. Спектры ЭПР раствора комплекса 22 в пирролидине при разных температурах.

Причиной, обуславливающей сложный вид спектра ЭПР комплекса 22, может быть реализация слабых обменных взаимодействий между катионами меди(II) с величиной $|-2J| \approx a_{Cu}$. В двух предельных случаях в спектрах ЭПР биядерных комплексов меди(II) наблюдаются либо четыре ($|-2J| >> a_{Cu}$), либо семь линий СТС ($|-2J| << a_{Cu}$). При $|-2J| \approx a_{Cu}$ спектр ЭПР имеет более сложный вид за счет появления сигналов запрещенных переходов (выделены пунктиром) и требует специального моделирования.



В спектре ЭПР раствора соединения **26** в пиперидине при комнатной температуре наблюдается сигнал, который может быть интерпретирован как слабо разрешенная СТС из семи линий (g = 2,111; $a_{Cu} = 38,0\cdot10^{-4}$ см⁻¹). При разбавлении

раствора ксилолом в спектре появляется интенсивный сигнал органического радикала, в котором неспаренный электрон взаимодействует с тремя неэквивалентными ядрами азота (триплет квинтетов, $A_N \approx 18$ Гс, $A_{N'} \approx 6$ Гс) (рисунок 15). Повышение температуры раствора до 353 К приводит к исчезновению сигнала органического радикала и увеличению разрешения СТС, в которой отчетливо проявляются семь линий за счет взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.



Рис. 15. Спектры ЭПР раствора комплекса 26 в пиперидине при разных температурах.

Спектр ЭПР замороженного раствора комплекса **26** имеет вид, типичный для аксиальных систем, вытянутых вдоль главной оси. При этом в области параллельной ориентации наблюдается хорошо разрешенная СТС из семи линий с константой 90 Гс ($g_{\parallel} = 2,22$; $g_{\perp} = 2,05$) (рисунок 16). Аналогичные спектры ЭПР наблюдаются для замороженных растворов комплексов **19–22** в пирролидине ($g_{\perp} = 2,05$; $g_{\parallel} = 2,22$; $A_{\parallel} = 90$ Гс), однако СТС в параллельной ориентации выражена менее отчетливо. В спектрах ЭПР остальных комплексов наблюдается широкий изотропный сигнал без признаков сверхтонкой структуры, что может быть обусловлено малой способностью использованных растворителей к образованию анизотропных стекл при замораживании.



Рис. 16. Спектр ЭПР раствора комплекса 26 в пиперидине при 123 К.

Исследованы биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты И салициловоого альдегида или 2-гидроксиацетофенона – $Cu_2L17 \cdot 2Py$ (27) и $Cu_2L18 \cdot 2Py$ (28)соответственно, биядерное строение которых подтверждено рентгеноструктурным экспериментом (рисунок 17) [39].



Рис. 17. Молекулярное строение комплекса 27.

В спектре ЭПР раствора комплекса **27** в пиридине или его смеси с толуолом при температуре 293 К наблюдается слабо разрешенная СТС из семи линий. Увеличение температуры до 320–380 К приводит к увеличению разрешения сигнала и СТС из семи линий константой порядка 40 Гс проявляется более отчетливо (рисунок 18). Аналогичные изменения наблюдаются в спектре ЭПР комплекса **28** при температурах 300–380 К.



Рис. 18. Спектр ЭПР раствора комплекса 27 при разных температурах.

Синтезированы и изучены комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 1,3- и 1,4бензолдикарбоновых кислот и трифторацетилацетона: [Cu₂L19·2Py]·Py (**29**) и [Cu₂L20·4Py] (**30**). Для объективного подтверждения биядерного строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ комплексов [40, 41]. В результате установлено, что комплекс **29a** имеет биядерное строение и состоит из дискретных молекул (рисунок 19). Атомы меди расположены на расстоянии 9,56 Å друг от друга и связаны осью симметрии второго порядка. Координационные полиэдры имеют квадратную геометрию и образованы с участием двух атомов кислорода и атома азота дважды депротонированного ацилгидразонного фрагмента. Четвертое место в координационной сфере занято атомом азота молекулы пиридина.

Общий вид молекулы комплекса **30** представлен на рисунке 20. Атомы меди расположены на расстоянии 10,94 Å друг от друга. Координационные полиэдры имеют геометрию тетрагональной пирамиды, образованной двумя атомами кислорода и атомом азота хелатофорной группировки ацилгидразона. Четвертое и пятое место в координационной сфере заняты атомами азота координированных молекул пиридина. Атом меди отклоняется на 0,174 Å от основания пирамиды в сторону ее вершины.



Рис.19. Молекулярное строение комплекса 29.



Рис. 20. Молекулярная структура комплекса 30.

Спектры ЭПР жидких растворов исследуемых комплексов проявляют четко выраженную зависимость от температуры. Так, в спектре ЭПР соединения **29** при комнатной температуре наблюдается изотропный сигнал с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (рисунок 21). Повышение температуры до 323 К приводит к изменению общего вида спектра, в котором появляются дополнительные линии. При 353 К в спектре проявляется СТС из семи линий, вызванная взаимодействием неспаренных электронов с двумя магнитно эквивалентными ядрами меди. Повышение температуры до 383 К приводит к увеличению разрешения, а СТС из семи линий проявляется более отчетливо.



Рис. 21. Температурные вариации спектра ЭПР комплекса 29.

Спектр ЭПР комплекса **30** при комнатной температуре имеет более сложный вид за счет появления дополнительных линий и ДСТС от одного ядра азота. Увеличение температуры до 353 К приводит к исчезновению дополнительной сверхтонкой структуры и появлению сигнала из семи линий СТС от двух ядер меди.

При интерпретации спектров ЭПР органических бирадикалов часто применяют механизм спиновой поляризации, при реализации которого комплексы 29 и 30 должны отличаться типом магнитного поведения. Спейсерированный комплекс с 1,3-замещенным фениленовым спейсером должен быть ферромагнетиком, в то время как для комплекса с 1,4-фениленовым спейсером следовало ожидать антиферромагнитного связывания:



Однако результаты магнетохимического эксперимента показывают, что для обоих комплексов реализуется слабое ферромагнитное взаимодействие и магнитная восприимчивость комплексов следует модифицированному уравнению Блини-Бауэрса с параметрами $2J = 0.38 \text{ см}^{-1}$, g = 2.20, $zj = -0.018 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **29** и $2J = 0.37 \text{ см}^{-1}$, g = 2.16, $zj = -0.024 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **30.** Таким образом, результаты магнетохимического эксперимента показывают, что механизм спиновой поляризации атомов углерода спейсера для координационных соединений меди(II),

по-видимому, маловероятен. Это предположение подтверждается результатами магнетохимического исследования трехъядерного комплекса меди(II) с ацилгидразономи тримезиновой кислоты и трифторацетилацетона (рисунок 22), а также его аналога на основе салицилового альдегида (соединения **31** и **32**) [42].



Рис. 22. Молекулярное строение комплекса 31.

В обоих случаях катионы меди связаны антиферромагнитным взаимодействием с параметрами спинового гамильтониана $\mathbf{H} = -J \cdot (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - J = 0.33 \text{ см}^{-1},$ $g = 2.15, zj = -0.019 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **31** и $-J = 2.2 \text{ см}^{-1}, g = 2.164$ и $zj' = 0.45 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **32**.

3. Координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-оном и спейсерированными ацилдигидразонами на его основе

С целью изучения влияния спейсерирования на магнитные и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов были изучены их комплексы с ацилгидразонами З-метил-1-фенил-4-формилпиразолона – гетероциклического аналога салицилового альдегида, содержащего гидроксильную группу в енольной форме. Изучены спейсерированные координационные соединения ряда лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот. Были изучены также комплексы лантанидов с 3-метил-1фенил-4-формилпиразолоном как предшественником исследуемых спейсерированных Исследуемые димеров. координационные соединения синтезированы с хорошим выходом из водно-спиртового раствора обменной реакций натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (HL23) с нитратом или хлоридом лантанида (лантана) [43]. На основании данных

элементного и термогравиметрического анализа комплексам приписан следующий состав:

При комплексообразовании 4-формилпиразол-5-она в ИК-спектрах исчезают две полосы с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям альдегидной группы в разных молекулярных формах свободного пролиганда. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Кроме этого, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области 1324–1348 см⁻¹. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы депротонированной енольной формы исследуемого лиганда.

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристалла [La₂(µ-L)₃(L)₃(H₂O)₃]· 2MeOH (**33a**) (рисунок 23).



Рис. 23. Молекулярное строение комплекса **33а**. Атомы водорода и внешнесферные молекулы метанола не показаны.

Атомы лантана расположены на расстоянии 4.222(2) Å друг от друга и связаны тремя мостиковыми атомами кислорода трех анионов 5-гидрокси-4формилпиразола. Ацилпиразолонатные лиганды, входящие в координационную сферу исследуемого комплекса, структурно неэквивалентны. Один лиганд, связанный с атомом La(1), и два лиганда, связанные с атомом La(2), занимают терминальное положение. Остальные выполняют, наряду с хелатирующей, мостиковую функцию, связывая атомы La альдегидными атомами О.

По данным рентгенофазового анализа аналогичное строение имеют комплексы **34–36**. Комплексам **37–42** приписана моноядерная структура, типична для комплексов лантанидов с 4-ацилпирзолонами-5. Моноядерные комплексы

образуются также при взаимодействии 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с солями 3d-металлов [44].

В спектрах комплексов лантанидов, содержащих неспаренные 4f-электроны, наблюдаются характеристичные для каждого иона узкие полосы люминесценции (рисунок 24). Так, спектр комплекса неодима содержит две полосы с максимумами при 869, 896 и 1060 нм, соответствующие переходам с излучающего уровня ${}^{4}F_{3/2}$ на подуровни основного состояния ${}^{4}I_{9/2}$ и ${}^{4}I_{11/2}$ соответственно. В спектрах люминесценции комплексов самария и европия наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, отвечающие сверхчувствительным переходам (СЧП) с максимумами при 645 нм (переход ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$) и 613 нм (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$).



Рис. 24. Максимумы излучения (нм) в спектрах люминесценции поликристаллических образцов комплексов неодима (соединение **36**), самария (соединение **37**), европия (соединение **38**) и тербия (соединение **40**).

Поскольку в соединениях **36-42** молекулы воды и (или) этанола, входящие в координационную сферу, эффективно тушат фотолюминесценцию катионов лантанидов была исследована возможность устранения их тушащего действия за счет введения в координационную сферу 1,10-фенантролина (Phen) с образованием соответствующих аддуктов **43-49**.

NdL23₃·Phen (**43**), SmL23₃·Phen·2H₂O (**44**), EuL23₃·Phen·2H₂O (**45**), GdL23₃·Phen·2H₂O (**46**), TbL23₃·Phen·2H₂O (**47**), DyL23₃·Phen·2H₂O (**48**), YbL23₃·Phen (**49**).

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплекса состава **Tb(L23)₃·Phen (47a)**. Установлено, что в исследуемом соединении катион тербия(III) связан с тремя депротонированными остатками 4-формил-5-пиразолона за счет координации атомов кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы лиганда и с двумя атомами азота молекулы фенантролина (рисунок 25) [45].



Рис. 25. Общий вид комплексной молекулы TbL₃·Phen (соединение 47а).

В таблице 4 приведены значения интенсивности полос люминесценции, соответствующих сверхчуствительным переходам, твердых трис-хелатов и разнолигандных комплексов Ln(III), включающих Phen.

Анализ относительной интенсивности излучения показывает, что замена молекул растворителя на Phen по-разному влияет на интенсивность свечение комплексов. Наибольшее усиление люминесценции достигается в случае комплексов Tb(III) и Eu(III) – лантанидов, характеризующихся наибольшим энергетическим зазором между возбужденным уровнем и подуровнями основного уровня. Интенсивность их люминесценции в разнолигандных комплексах с Phen по сравнению с трис-хелатами возрастает более чем на порядок. В случае сопутствующих им элементов – Dy(III) и Sm(III) – возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее комплексными соединениями.

Наибольшее увеличение интенсивности люминесценции было достигнуто для анионных комплексов самария(III) и тербия(III) с депротонированной формой 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолона. В качестве противоинов, компенсирующих отрицательный заряд комплекса, использованы катионы натрия, тетрабутиламмония и гидроксония [46, 47].

Таблица 4

Интенсивность люминесценции в максимумах полос СЧП твердых комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и их аддуктов с Phen

Комплекс	λ _{макс.} , нм	$I_{\rm лном.}$, отн. ед.*
NdL23 ₃ ·4H ₂ O (36)	869 896 1060	1
NdL23 ₃ ·Phen (43)	80 <i>9</i> , 870 , 1000	7
$SmL23_{3} \cdot 2H_{2}O(37)$	645	35
$SmL23_3$ ·Phen·2H ₂ O (44)	045	70
EuL23 ₃ ·2H ₂ O (38)	613	7
$EuL23_{3}$ ·Phen·2H ₂ O (45)	015	107
TbL23 ₃ ·2H ₂ O (40)	546	14
TbL23 ₃ ·Phen·2H ₂ O (47)		238
DyL23 ₃ ·2H ₂ O (41)	577	5
$DyL23_3$ ·Phen·2H ₂ O (48)	517	16
$YbL23_{3} \cdot C_{2}H_{5}OH \cdot H_{2}O (42)$	980. 1 005	21
YbL23 ₃ ·Phen (49)		52

Для объективного установления строения исследуемых соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов 20a, 24a и 25a, а также 59a и 60. Установлено, что координационные полиэдры лантанидов имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рис. 26).

Экспериментально найденные значения синглетного (ES₁) и триплетного (ET₁) уровней энергии 3-метил-4-формил-1-фенилпиразола-5-онат-аниона (24150 и 20700 см⁻¹ соответственно) обеспечивают эффективный перенос энергии от лиганда на резонансные уровни тербия (E(⁵D₄) = 20430 см⁻¹) и самария (E(⁴G_{5/2}) = 17920 см⁻¹). Резонансный уровень катиона европия (III) расположен несколько ниже (E(⁵D₀) = 17250 см⁻¹), еще ниже располагается излучающий уровень катиона неодима (E (⁴F_{3/2})=11500 см⁻¹).



Рис. 26. Структура комплекса [H₃O][SmL₄]·H₂O (соединение **59а**). Показана одна из позиций разупорядоченных молекул воды.

Спектры люминесценции комплексов **58–61** представляют собой типичные для трехвалентных ионов лантанидов набор полос. В случае комплексов **59, 60** наибольшей интенсивностью характеризуются полосы, соответствующие СЧП с максимумами при 645 нм для самария (переход ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$) и 613 нм для европия (переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$), при этом интенсивность магнитнодипольного ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$ перехода для соединения **60** сопоставима с интенсивностью электродипольного перехода ${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$. Как и следовало ожидать, люминесценция комплекса Nd(III) в ближней ИК-области оказалась гораздо слабее, по сравнению с излучением комплексов Sm(III) и Tb(III) в видимом диапазоне спектра. Комплекс Eu(III), синтезированый в аналогичных условиях и изоструктурный комплексу самария, практически не показывает ожидаемого красного свечения (табл. 5). Характерная узкополосная люминесценция наблюдается и для комплексов **58–63** (табл. 6).

Таблица 5

Соеди- нение	Лантанид	$\lambda_{\text{make.}}$, HM	I _{люм.} , отн. ед.*	Цвет свечения
50 54	Неодим	1060	7,5 6	_
51 55	Самарий	645	1050 1035	Оранжевый
52 56	Европий	613	167 20	Красный
53 57	Тербий	546	39900 30275	Зеленый

Параметры лю	минесценции	анионных ком	плексов лан	танидов с
3-метил-1-фе	нил-4-формил	-5-пиразолоном	1 (соединени	я 50-57)

ЭФФЕКТЫ СПЕЙСЕРИРОВАНИЯ В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ...

Интересной особенностью исследованных комплексов является аномальное соотношение интенсивности свечения катионов самария и европия. Обычно в комплексах самария(III) наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Вследствие этого в подавляющем большинстве комплексы европия(III) обладают значительно более высокой светимостью по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

Таблица 6

Комплекс	f-f переходы	$\lambda_{max.}$, HM	I _{люм.} , отн. ед.*	Квантовый выход люминесценции, %
[H ₃ O][NdL ₄] (58)	${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	1060	7,6	_
	${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$	1060	6,8	
	${}^4\text{G}_{5/2} {\longrightarrow} {}^6\text{H}_{5/2}$	560	340	
$[H_{3}O][SmL_{4}]$ (61)	${}^4\text{G}_{5/2} {\longrightarrow} {}^6\text{H}_{7/2}$	605	960	0,75
	${}^{4}G_{5/2} \rightarrow {}^{6}H_{9/2}$	645	1500	
$[H_3O][EuL_4]$ (62)	${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$	611	36,5	0,08
[H ₃ O][TbL ₄] (63)	${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{6}$	488	6500	27.0
	${}^{5}D_{4} \rightarrow {}^{7}F_{5}$	546	21200	21,9

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном (соединения 58-61)

Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда (фосфоресценция) в данном случае практически не наблюдается. При переходе к комплексу самария фосфоресценция лиганда становится более выраженной, а интенсивность люминесценции лантанида несколько уменьшается. Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального атома (рис. 27).

Высокая эффективность свечения Tb(III) в анионных комплексах с 3-метил-4формил-1-фенилпиразол-5-оном дает основание полагать, что эти соединения могут быть использованы в качестве эммитеров при создании высокоэффективных ЭЛУ. Результаты исследования электролюминесцентной ячейки состава ITO / 6 % $[H_3O][TbL_4]$: PVC (50 nm) / AlQ₃(30 nm) / Al(100 nm) подтверждают данное

предположение. На вольт–яркостной кривой видно, что при напряжении 13 Вольт ячейка начинает генерировать свечение, визуально воспринимаемое как зеленое, интенсивность которого возрастает по мере увеличения разности потенциалов и выходит на насыщение при напряжении 20 Вольт.

С целью исследования влияния эффектов спейсерирования моноядерных субъединиц на свойства координационных соединений лантанидов были синтезированы и изучены координационные лантанидов с ацилдигидразонами предельных дикарбоновых кислот, а также имино-, оксо-, тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H₄L24) [48–52].

 $[Nd_2(H_2L24^1)_3] \cdot 23H_2O$ (68), $[Nd_2(H_2L24^2)_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 20H_2O$ (69), $[Nd_2(H_2L24^3)_3]$ $\cdot C_2H_5OH \cdot 8H_2O(70)$, $[Nd_2(H_2L24^4)_3] \cdot 2C_2H_5OH \cdot 8H_2O(71)$, $[Sm_2(H_2L24^1)_3] \cdot 16H_2O(72)$, $[Sm_2(H_2L24^2)_3] \cdot 12H_2O$ $[Sm_2(H_2L24^3)_3]$ ·Py·C₂H₅OH·13H₂O (73), (74), $[Sm_2(H_2L24^4)_3]$ ·3Py·C₂H₅OH·13H₂O $[Nd_2(H_2L25^{NH})_3] \cdot 15H_2O(76),$ (75), $[Nd_2(H_2L25^{O})_3] \cdot 10H_2O(77),$ $[Nd_2(H_2L25^S)_3] \cdot 12H_2O$ $[Sm_2(H_2L25^{NH})_3]$ (78), ·16H₂O·C₂H₅OH (**79**), [Sm₂(H₂L25^O)₃]·12H₂O·C₂H₅OH (**80**), [Sm₂(H₂L25^S)₃]·14H₂O (**81**), $[Eu_2(H_2L25^{NH})_3] \cdot 3C_2H_5OH \cdot 11H_2O$ (82), $[Eu_2(H_2L25^{\circ})_3] \cdot C_2H_5OH \cdot 5H_2O$ (83), $[Eu_2(H_2L25^S)_3] \cdot 4C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ $[Gd_2(H_2L19^1)_3]\cdot 8H_2O\cdot Me_2SO$ (84). (85). $[Gd_2(H_2L19^2)_3] \cdot 12H_2O \cdot 3Me_2SO$ (86), $[Gd_2(H_2L19^3)_3]$ ·7H₂O·4Me₂SO (87), $[Gd_2(H_2L19^4)_3]$ $\cdot 7H_2O \cdot 4Me_2SO (88), [Gd_2(H_2L20^{NH})_3] \cdot 17H_2O (89), Gd_2(H_2L20^O)_3] \cdot 18H_2O$ (91), $[Gd_2(H_2L20^S)_3] \cdot 11H_2O$ $[Dy_2(H_2L24^1)_3]$ (90), $\cdot 3C_2H_5OH \cdot 16H_2O$ (92). $[Dy_2(H_2L24^2)_3] \cdot 2C_2H_5OH \cdot 13H_2O$ (93), $[Dy_2(H_2L24^3)_3]$ $\cdot 2C_2H_5OH \cdot 15H_2O$ (94). $[Dy_2(H_2L24^4)_3] \cdot 5C_2H_5OH \cdot 8H_2O$ (95), $[Dy_2(H_2L25^{NH})_3] \cdot 16H_2O$ (96). $[Dy_2(H_2L25^{O})_3]$ ·2,5C₂H₅OH·18H₂O (**97**), [Dy₂(H₂L25^S)₃]·5C₂H₅OH 20H₂O (**98**).

По данным рентгеноструктурного анализа соединений **73а**, **80а**, **83а**, **88а**, **89а**, **90а**, **97а**, комплексы имеют димерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода депротонированной гидразонной группировки и связаны тремя полиметиленовыми мостиками (спейсерами). Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма (рис. 28).

Отличительной чертой исследованных комплексов является наличие двух координационных полиэдров, связанных тремя алифатическими спейсерами. Гибкая структура полиметиленовых мостиков позволяет им упаковываться с образованием тройного геликата. Закручивание спейсеров в спираль приводит к развороту хелатных узлов бинуклеирующего лиганда друг относительно друга. При этом угол разворота заметно возрастает при увеличении длины спейсера. При этом последний практически не зависит ни от природы гетероатома, ни от природы катиона металла.



Рис. 28. Общий вид комплекса $[Sm_2(H_2L^1)_3]$.

Спектральной особенностью исследуемых лигандов является наличие относительно низко расположенного триплетного уровня (19400–20700 см⁻¹), что не позволяет использовать их для возбуждения люминесценции катионов тербия(III) и диспрозия(III). В то же время лигандные системы данного типа выступают в качестве высокоэффективной фотоантенны в комплексах самария(III) и неодима(III). В спектрах люминесценции комплексов данных лантанидов с исследуемыми лигандами наблюдаются характерные узкие полосы излучения. При этом четко прослеживается зависимость интенсивности люминесценции от длины алифатического спейсера. Увеличение длины спейсера вначале приводит к возрастанию интенсивности люминесценции, которая начинает уменьшаться, пройдя через максимум при n = 2 (Sm) или 3 (Nd). Данную закономерность можно объяснить переносом части энергии возбуждения на колебания гибкого полиметиленового спейсера. Значительный вклад в процессы тушения люминесценции может вносить рассеивание энергии возбуждения на валентных колебаниях CH₂-групп. Таким образом, использование углеводородного спейсера позволяет регулировать светимость однотипных комплексов самария и неодима.

Согласно правилу Латва, для эффективного переноса энергии возбуждения на излучающий уровень иона европия(III) разница между триплетным уровнем органического лиганда и резонансным ${}^{5}D_{0}$ уровнем лантанида должна лежать в интервале от 2500 до 3500 см⁻¹. В комплексах европия с исследуемыми дигидразонами алифатических дикарбоновых кислот ширина энергетического зазора для лиганда $H_{4}L24^{1}$ меньше оптимальных значений (2400 см⁻¹), в то время как для лигандов $H_{4}L24^{2} - H_{4}L24^{4}$ (3370–3450 см⁻¹) она находится на верхней границе оптимального диапазона. Как следствие, перенос энергии возбуждения неэффективен и вместо ожидаемой ионной люминесценции лантанида наблюдается молекулярная фосфоресценция лиганда.

Магнитное поведение исследованной серии спейсерированных димеров гадолиния однотипно и указывает на слабое антиферромагнитное взаимодействие

между парамагнитными центрами, типичное для димерных комплексов гадолиния. Использование фиксированного значения g-фактора 1,993, рассчитанного по данным спектроскопии ЭПР, дает величину -*J*, равную 0,020(1) см⁻¹, что указывает на реализацию очень слабых антиферромагнитных взаимодействий между катионами гадолиния. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к монотонному увеличению значения величины обменного параметра -*J* от 0,022(1) см⁻¹ при n = 1 до 0,031(1) см⁻¹ при n = 4. Введение гетероатома в полиметиленовый спейсер приводит к увеличению величины -*J* до 0,078(2) см⁻¹.

Изучена динамическая магнитная восприимчивость комплекса **96** в нулевом внешнем магнитном поле с амплитудой модуляции 3 Гс в частотном диапазоне 100–10000 Гц и температурном интервале 2–6 К. Кривые температурной зависимости внутрифазовой (действительной части) магнитной восприимчивости слабо отличаются друг от друга, в то время как кривые внешнефазовой магнитной восприимчивость (мнимая часть) проявляют сильную частотную зависимость, что указывает на медленную релаксацию намагниченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. На примере комплексов меди(II) и лантанидов с ацилгидразонами дикарбоновых кислот изучено влияние эффектов спейсерирования координационных полиэдров на магнитные и спектральные свойства координационных соединений.
- 2. Разработаны и апробированы общие методы синтеза биядерных комплексов на основе ацилгидразонов дикарбоновых кислот и салицилового альдегида, а также его структурных аналогов.
- 3. Исследованы особенности молекулярной и кристаллической структуры синтезированных соединений, а также их магнитные и люминесцентные характеристики.
- 4. Показано, что варьирование длины и природы спейсера позволяет управлять энергией обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в биядерных комплексах меди(II) и интенсивностью ионной люминесценции биядерных комплексов лантанидов.
- 5. Введение в алифатический спейсер донорных атомов позволяет использовать спейсерированные димеры меди(II) в качестве билдинг-блоков при конструировании трехъядерных комплексов.

Список литературы

- 1. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 4– 7 сент. 2007 г., Одесса. – 783 с.
- XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 15–19 июля 2009 г., Санкт-Петербург. – 652 с.
- XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6–11 июня 2011 г., Суздаль. – 563 с.
- 4. XXV Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, 6–10 октября 2014 г., Казань. 757 с.

- Oligosaccharide Recognition by Selectins: Synthesis and Biological Activity of Multivalent Sialyl Lewis-X Ligands / G. Kretzschmar, U. Sprengarda, H. Kun [et al.] // Tetrahedron. – 1995. - V. 51, No. 47. P. 13015–13030.
- Karki G. An expeditious synthesis of blood-group antigens, ABO histo-blood group type II antigens and xenoantigen oligosaccharides with amino type spacer-arms / G. Karki, V.N. Mishra1, P.K. Mandal // Glycoconjugate Journal. – 2016. – V. 33, No 1. – P. 63–78.
- Boas U. Backbone Amide Linker in Solid-Phase Synthesis / U. Boas, J. Brask, K. J. Jensen // Chem. Rev. - 2009. – V. 109. - P. 2092–2118.
- Guillier F. Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry / F. Guillier, D. Orain, M. Bradley // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – P. 2091–2157.
- del Valle E.M.M. Effect of the Spacer Arm in Affinity Chromatography: Determination of Adsorption Characteristics and Flow Rate Effect / E.M.M. del Valle, M. A. Galan // Ind. Eng. Chem. Res. -2002. – V. 41. – P. 2296–2304.
- Luminescent transition metal complex biotin conjugates / K. Kam-Wing Lo, Wai-Ki Hui, Chi-Keung Chung [et al.] // Coord. Chem. Rev. – 2006. – 250. – P. 1724–1736.
- Антиферромагнитный обмен по цепочке σ-связей в биядерных комплексах Cu(II) / Γ. М. Ларин, Б. Б. Умаров, В. В. Минин [и др.] // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 303. – С. 139–144.
- Ларин Г. М. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди / Ларин Г. М., Минин В. В., Ракитин Ю. В. // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1424–1428.
- Ларин Г. М. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразонами ацетилацетона и дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Ю. В. Ракитин // Координац. химия. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 356–358.
- 14. Ларин Г. М. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных β-дикетонов / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. Д. Мельникова [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2002, № 4. – С. 585–589.
- Шульгин В. Ф. Координационные соединения меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин // Координац. химия. – 1998. – Т. 24, № 3. – С. 222–227.
- Larin G. M. Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex / G. M. Larin, V. F. Shul'gin, E. A. Sarnit // Mendeleev Commun. 1999, № 4. – P. 129–130.
- 17. Ларин Г. М. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 6. С. 1010–1015.
- Исследование обменных взаимодействий через цепь **О**-связей в комплексах меди с бис(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот методом спектроскопии ЭПР // В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин [и др.] // Укр. хим. журн. 2000. Т. 66, № 3. С. 9–12.
- Синтез и исследование методами спектроскопии ЭПР внутрикомплексных соединений меди(II) с арилзамещенными салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит, Г. М. Ларин [и др.] // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 11. – С. 10–13.
- Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразонами / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, Е. А. Сарнит [и др.] // Известия РАН. Сер. хим. – 2001, № 5. – С. 777–783.
- 21. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксиацетофенона методом ЭПР / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2002, № 12. С. 2107–2111.
- Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилгидразоном 2гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // Доклады АН. – 2003. – Т. 390, № 5. – С. 627–630.
- Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5хлорацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2003. – № 6. – С. 1230–1233.

- 24. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилгидразонами 2-гидроксипропиофенона / Г. М. Ларин, В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2004, № 5. С. 740–743.
- Спектры ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром-2гидроксиацетофенона и алифатических дикарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2005. – № 8. – С. 1752–1757.
- 26. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых кислот и 2-гидрокси-5-нитроацетофенона / В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, А. Н. Чернега [и др.] // Известия АН. Сер. хим. 2007. № 2 С. 229–233.
- Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 4-формил-5-гидрокси-3-метил-1фенилпиразола / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, Э. Б. Русанов [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, №. 8. – С. 1288–1295
- 28. Шульгин В. Ф. Биядерные комплексы меди(II) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и пировиноградной кислоты / В. Ф. Шульгин, А. И. Обух, Э. Б. Русанов [и др.] // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 7. С. 1137–1142.
- 29. Hasty E. F. Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. Shiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines / E. F. Hasty, I. Wilson, D. N. Hendricson // Inorg. Chem. 1973. V. 17, № 7. P. 1834 1841.
- Спектры ЭПР и строение биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот / Г. М. Ларин, А. Н. Гусев, Ю. В. Труш [и др.] // Известия АН. Сер. хим. – 2007, № 10. – С. 1898–1905.
- Шульгин В. Ф. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и 5-замещенных 2-гидроксиацетофенонов / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, Э. Б. Русанов // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 812–818.
- 32. Спейсерированные биядерные комплексы меди(II) с салицилиденгидразонами N-бензоиламинокарбоновых кислот / В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус, А. Н. Гусев [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1678–1682.
- Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами N-бензолсульфонил-L-аспарагиновой кислоты // В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус, А. Н. Гусев [и др.] // Координац. химия. – 2011. – Т. 37, № 11. – С. 814–819.
- Kasumov V. T. Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Oxidative C-C Coupling in New Copper(II) Salicylaldiminates Containing Sterically Hindered Phenol / V. T. Kasumov, F. Z. Köksal // Anorg. Allg. Chem. – 2001. – V. 627. – P. 2553–2558.
- 35. A one-dimentional assembly of a square-planar copper(II) complexe with alternating short and long Cu…Cu distances. Metal ion spin-exchange via π-π interactions / S. Das, G. P. Muthukumaragopal, S. Pal [et al.] // New. J. Chem. 2003, № 7. P. 1102 1107.
- 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 др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 11. – С. 1811–1815.
- Трехъядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, Е. А. Замниус [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 60, № 5. – С. 664–671.
- Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и пирролидином или пиперидином / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган химии. – 2011. – Т. 56. – № 6. – С. 919–925.
- Биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 1,4-циклогександикарбоновой кислоты / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 755–761.
- 40. Строение и спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами бензолдикарбоновых кислот и трифорацетилацетона / В. Ф. Шульгин, Ю. В. Труш, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 2. – С. 270–275.
- Spacer-armed copper(II) complexes with benzencarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroylhydrazones / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, A. N. Gusev [et al.] // Dalton Trans. – 2013. – V. 42, No 48. – P. 16878–16886.

- 42. Трехъядерный комплекс меди(II) с салицилиденгидразоном тримезиновой кислоты: синтез, строение и магнитные свойства / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, Р. И. Гуртовой [и др.] // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56, № 4. С. 644–649.
- Синтез, строение и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-оном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 476–483.
- 44. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с 3-метил-4-формил-1-фенил-пиразол-5оном / В. Ф. Шульгин, Н. С. Певзнер, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 184–189.
- 45. Гетеролигандные координационные соединения лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5пиразолоном и 1,10-фенантролином / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова [и др.] // Координац. химия. – 2013. – Т. 40, № 1. – С. 32–28.
- 46. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 769–774.
- 47. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 402. P. 33–38.
- 48. Координационные соединения гадолиния с диацилдигидразонами З-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-она / О. В. Конник, З. З. Бекирова, В. Ф. Шульгин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология – 2014. – Т. 57, № 2. – С. 10–14.
- Координационные соединения неодима, самария и европия с ацилдигидразонами имино-, оксо- и тиодиуксусной кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / О. В. Конник, З. З. Бекирова, В. Ф. Шульгин [и др.] / Журнал неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С. 462–469.
- Координационные соединения самария с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Журн. неорган. химии – 2014. – Т. 59, № 5. – С. 606–611.
- 51. Координационные соединения неодима(III) с ацилгидразонами предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она / В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова, О. В. Конник [и др.] // Координац. Химия – 2014. – Т. 40, № 6. – С. 374–378.
- 52. Координационные соединения диспрозия(III) с диацилгидразонами З-метил-1-фенил-4формилпиразол-5-она / О. В. Конник, В. Ф. Шульгин, З. З. Бекирова [и др.] // Журн. неорган. химии, 2014. – Т. 59, № 11. – С. 1481–1487.

SPACER-ARMED EFFECTS ON COORDINATION CHEMISTRY OF DYCARBOXYLIC ACIDS ACYLHYDRAZONES

Konnic O. V.

Federal State Institution ''State Regional Center of Standardization, Metrology and testing in Sevastopol', Sevastopol, Crimea, Russian Federation E-mail: smpost@gmail.com

Same copper(II) and lanthanide(III) spacer-armed polynuclear complexes based on the carboxylic acid hydrazones are described: binuclear copper(II) complexes with hydrazones of aminodicarboxylic acids; binuclear copper(II) complexes with hydrazones of iminodiacetic acid; binuclear copper(II) complexes with hydrazones of aromatic dicarboxylic acids; trinuclear copper(II) complexes with hydrazones of 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid; binuclear lanthanides(III) complexes with saturated dicarboxylic acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formilpirazol-5-one hydrazones and its mononuclear analogues.

For the first time for spacer-armed binuclear complexes with aliphatic dicarboxylic acids acyl-hydrazones the intermolecular phenoxy bridges between copper(II) cations, that lead to the polymer or dimer associates was found in the crystalline state. It was found that electron paramagnetic resonance spectra of liquid solutions of a number binuclear copper(II) complexes shown hyperfine structure of the seven lines which indicates a weak spin-spin exchange interactions between the paramagnetic centers separated on distance of 7-10 Å.

A study of the spacer-armed copper complexes solutions EPR spectra at high temperatures was carry out. It established the effect of temperature on the overall shape of the spectrum and the resolution quality. For the first time it found that the solution temperature rise can cause a transition of the spacer-armed binuclear copper(II) ESR spectrum, that contains four lines of HFS to the spectrum comprising seven HFS lines.

The possible mechanisms for the spin interactions transfer through a hydrocarbon spacer were analysed. An educated guess about the greatest probability of spin density transfer through the extended molecular orbitals was justified.

In the crystal structure of 3-methyl-1-phenyl-4-formyl-5-pyrazolonate of Ln(III), Ce(III), Pr(III) Nd(III) study first for the complexes of lanthanides with 4-acylpirazol-5-ones reported the formation of dimer complexes containing aldehyde bridges.

In the complexes of samarium and neodymium and hydrazones based 1-phenyl-3methyl-4-formyl-5-hydroxypyrazole it was shown that the change in the aliphatic spacer length control the luminescence intensity of the lanthanide ion.

Abnormally high luminescence intensity complexes of samarium(III) with 3-methyl-1-phenyl-4-formilpirazol-5-one and it's hydrazones as compared to similar complexes of europium(III) was found. It is shown that the cause of this anomaly lies in the difference of the gap between the triplet level of the organic ligand and the resonant level europium cation from the optimum value range ($2500-3500 \text{ cm}^{-1}$).

It is shown that the variation in the length and nature of spacer allows to manage the energy of exchange interactions between the paramagnetic centers in binuclear spacerarmed copper(II) complexes and luminescence intensity on the lanthanide spacer-armed dinuclear complexes. Donor atoms introduction in aliphatic spacer allows to use the spacer-armed copper(II) dimers as a building block in the trinuclear complexes engineering.

Keywords: copper(II), lanthanides, coordination compounds, spacer, acylhydrazones, EPR, HFS, luminescence, X-ray analysis.

References

- 1 XXIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 4–7 Sept. 2007. Odessa. 783 p.
- 2 XXIV International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 15–19 July 2009. Saint-Petersburg. 652 p.
- 3 XXV International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 6–11 June 2011. Suzdal. 563 p.
- 4 XXVI International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, 6–10 October 2014. Kazan. 757 p.

- 5 Kretzschmar G., Sprengarda U., Kun H. et al., Oligosaccharide Recognition by Selectins: Synthesis and Biological Activity of Multivalent Sialyl Lewis-X Ligands, *Tetrahedron*, **51**, 13015 (1995).
- 6 Karki G., Mishra1 V.N., Mandal P.K., An expeditious synthesis of blood-group antigens, ABO histoblood group type II antigens and xenoantigen oligosaccharides with amino type spacer–arms, *Glycoconjugate Journal*, **33**, 63 (2016).
- 7 Boas U., Brask J., Jensen K.J., Backbone Amide Linker in Solid-Phase Synthesis, *Chem. Rev.*, 109, 2092 (2009).
- 8 Guillier F., Orain D., Bradley M., Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry, *Chem. Rev.*, **100**, 2091 (2000).
- 9 del Valle E.M.M., Galan M. A., Effect of the Spacer Arm in Affinity Chromatography: Determination of Adsorption Characteristics and Flow Rate Effect, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 2296 (2002).
- 10 Lo K. Kam-Wing, Hui Wai-Ki, Chung Chi-Keung et al., Luminescent transition metal complex biotin conjugates, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1724 (2006).
- 11 Larin G. M., Umarov B. B., Minin V. V. Antiferromagnetic exhange along the chain of σ-bonds in the binuclear Cu(II) complexes, Dokl. Academy of Science USSR, **303**, 139 (1988).
- 12 Larin G. M., Minin V. V., Rakitin Yu. V., EPR identification of very weak exchange interactions in binuclear copper complexes, *Inorganic Materials*, **30**, 1424 (1994).
- 13 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Rakitin Yu. V. Weak exchange interactions in copper complexes with acetylacetone and dicarboxylic acids bis-hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 25, 356 (1999).
- 14 Larin G. M., Shul'gin V. F., Melnikova E. D., Weak exchange interactions EPR investigation on binuclear copper(II) complexes with fluorinated β -diketones acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2002**, 585.
- 15 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M., Copper(II) coordination compounds with dicarboxylic acids bis(salicyliden)hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, 24, 222 (1998).
- 16 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Weak long-range spin-spin exchange interaction in a copper(II) complex, *Mendeleev Commun.*, **1999**, 129.
- 17 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complex with glutaric acid bis(salicyliden)hydrazone, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **45**, 1010 (2000).
- 18 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M. et al., The investigation of exchange interaction along the σbond chain in copper complexes with dicarboxylic acids' bis(salicyliden)hydrazone at ESR spectroscopy method, Ukrainian Chemistry Journal, 66, 9 (2000).
- 19 Shul'gin V. F., Sarnit E. A., Larin G. M. et al., Synthesis and EPR investigation of copper(II) chelates with aryl substituted dicarboxylic acids salicylidenhydrazone, *Ukrainian Chemistry Journal*, **66**, 10 (2000).
- 20 Larin G. M., Shul'gin V. F., Sarnit E. A. et al., Weak long-range exchange interaction EPR investigations on binuclear copper(II) complexes with salicylidenhydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2001**, 777.
- 21 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., Weak long-range exchange interaction EPR investigations on binuclear copper(II) complexes with 2-hydroxyacetophenon acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2002**, 2107.
- 22 Larin G. M., Shul'gin V. F., Gusev A. N. et. al. Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complex with 2-hydroxyacetophenon adipoyl hydrazone, *Doclady Chemistry*, **390** 627 (2003).
- 23 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., EPR Spectra of copper(II) complexes with 2-hydroxy-5methyl- and 2-hydroxy-5-chloroacetophenone, *Russian Chemistry Bulletin*, 2003 1230.
- 24 Larin G. M., Shul'gin V. F., Gusev A. N. et. al. Molecular Structure and EPR Spectra of copper(II) complexes with 2-hydroxypropiophenone, *Russian Chemistry Bulletin*, 2004 740.
- 25 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Zub V. Ya. et al., EPR Spectra of copper(II) spacer-armed dimers based on 5-bromo-2-hydroxyacetophenone and aliphatic dicarboxylic acid acyl-hydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, 2005 1752.
- 26 Shul'gin V. F., Gusev A. N., Chernega A. N. et al. Spacer-armed binuclear copper(II) complexes with aliphatic dicarboxylic acids and 2-hydroxy-5-nitroacetophenone acyl-bishydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, **2007**, 229.

- 27 Shul'gin V. F., Obuch A. I., Rusanov E. B., Binuclear copper(II) complexes with 4-formyl-5-hydroxy-3methyl-1-phenylpirazole acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 54, 1288 (2009).
- 28 Shul'gin V. F., Obuch A. I., Rusanov E. B., Binuclear copper complexes with saturated carboxylic acid and pyruvic acid acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 54, 1137 (2009).
- 29 Hasty E. F., Wilson I., Hendricson D. N., Magnetic exchange interactions in transition-metal dimers. Shiff base compounds of salicylaldehyde with aromatic polyamines, *Inorg. Chem.*, **17**, 1834 (1973).
- 30 Larin G. M., Gusev A. N., Trush Yu. V. et al. EPR Spectra and Structure of copper(II) binuclear complexes with benzene dycarboxylic acids acyl-bishydrazones, *Russian Chemistry Bulletin*, 2007 1898.
- 31 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Rusanov E. B. et al., Structure and EPR Spectra of copper(II) binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids and 5-substituted 2-hydroxyacetophenone acyl-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 55, 812 (2010).
- 32 Shul'gin V. F., Zamnius E. A., Gusev A. N. et al., Spacer-armed binuclear copper(II) complexes wit N-Benzoyl-amino-carboxylic acids salicylidenhydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 1678 (2011).
- 33 Shul'gin V. F., Zamnius E. A., Gusev A. N. et al., Binuclear copper(II) complexes with Nbenzensulfonyl-L-aspartic acid acyl-hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **37**, 814 (2011).
- 34 Kasumov V. T., Köksal F. Z., Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Oxidative C-C Coupling in New Copper(II) Salicylaldiminates Containing Sterically Hindered Phenol, *Anorg. Allg. Chem.*, 627, 2553 (2001).
- 35 Das S., Muthukumaragopal G. P., Pal S., A one-dimentional assembly of a square-planar copper(II) complexe with alternating short and long Cu…Cu distances. Metal ion spin-exchange via π - π interactions, *New. J. Chem.* **2003**, 1102.
- 36 Gusev A. N., Zamnius E. A., Shul'gin V. F. et al., Synthesis and structure of copper(II) complexes with salicyliden-imino-glutaric acid, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 1811 (2011).
- 37 Konnic O. V., Shul'gin V. F., Zamnius E. A. et al., Trinuclear copper(II) complexes on base of iminodiacetic acid salicylidenhydrazone, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **60**, 664 (2014).
- 38 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al. Copper(II) binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids acyl-bishydrazones and pyrrolidine or piperidine, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 56, 919 (2011).
- 39 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al., Binuclear copper(II) complexes with acyl-bishydrazones of cyclohexan dicarboxylic acid, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 755 (2011).
- 40 Shul'gin V. F., Trush Yu. V., Konnic O. V. et al., Structure and EPR Spectra of copper binuclear complexes with benzene dicarboxylic acids and trifluoroacetylacetone acyl bis-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 57, 270 (2012).
- 41 Shul'gin V. F., Konnik O. V., Gusev A. N. [et al.], Spacer-armed copper(II) complexes with benzencarboxylic acids and trifluoroacetylacetone aroyl-hydrazones, *Dalton Trans*, **42**, **48**, 16878 (2013).
- 42 Shul'gin V. F., Konnic O. V., Gurtovoi R. I. et al., Trinuclear copper(II) complex with trimesic acid salicylidenhydrazone: synthesis, structure and magnetism, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **56**, 644 (2011).
- 43 Shul'gin V. F., Abhairova S. V., Konnic O. V. et al., Synthesis, structure and luminescence of lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **57**, 476 (2012).
- 44 Shul'gin V. F., Pevzner N. S., Konnic O. V. et al., Some 3d-metal complexes with 3-methyl-4-formyl-1phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 184 (2014).
- 45 Konnic O. V., Shul'gin V. F., Abhairova S. V. et al., Mixed ligands lanthanide complexes with 3-methyl-4formyl-1-phenylpirazol-5-on and 1,10-phenantroline, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **40**, 32 (2013).
- 46 Shul'gin V. F., Abhairova S. V., Konnic O. V. et al., Anionic lanthanide complexes with 3-methyl-4formyl-1-phenylpirazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **58**, 769 (2013).
- 47 Shul'gin V. F., Konnik O. V., Abchairova S. V. et al. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion, *Inorg. Chim. Acta*, **402**, 33 (2013).

- 48 Konnik O. V., Bekirova Z. Z., Shul'gin V. F. et al., Gadolinium coordination compounds with 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one diacyl-bis-hydrazones, *Izvestia vysshykh uchebnykh zavedeniy. Khimia i khimicheskay tekhnologia*, **57**, 10 (2014).
- 49 Konnik O. V., Bekirova Z. Z., Shul'gin V. F. et al., Neodymium, Samarium and Europium complexes with imino-, oxo- and thio-diacetyc acid and 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one diacyl-bishydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 462 (2014).
- 50 Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnik O. V., et al., Samarium complexes with saturated dicarboxylic acids and 3-methyl-1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one acyl-bis-hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 606 (2014).
- 51 Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z., Konnik O. V. et al., Neodymium(III) complexes with saturated dicarboxylic acid and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl hydrazones, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **40**, 374 (2014).
- 52 Konnik O. V., Shul'gin V. F., Bekirova Z. Z. et al., Dysprosium(III) complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpirazol-5-one acyl hydrazones, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **59**, 1481 (2014).