

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

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

Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я.

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

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

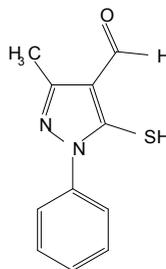
ВВЕДЕНИЕ

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

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

полностью подавляются.

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



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

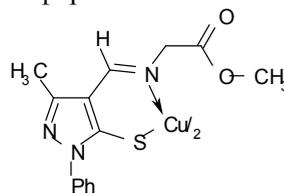
где m_i – проекция ядерного спина; α , β и γ – параметры ширины линии.

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

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

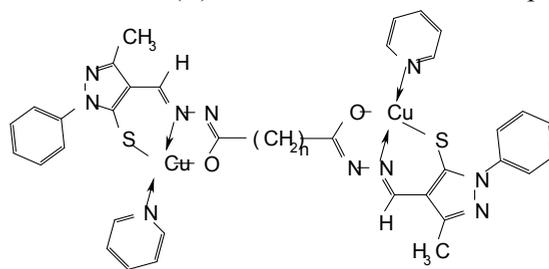
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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



СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ

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



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

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

Таблица 1.

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

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

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

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

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

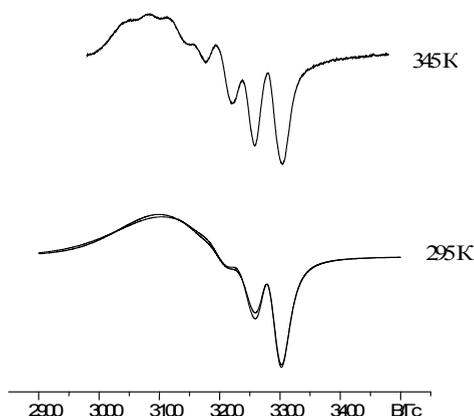


Рис. 1. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.4** при разных температурах (тонкая линия – теоретический спектр).

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

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

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

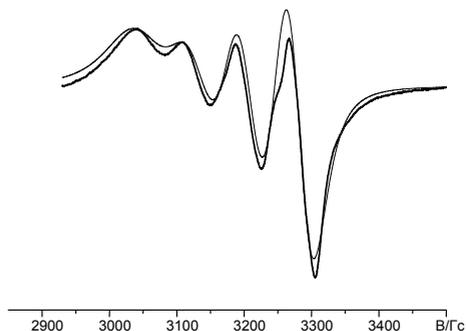


Рис. 2. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.5** при комнатной температуре (тонкая линия – теоретический спектр).

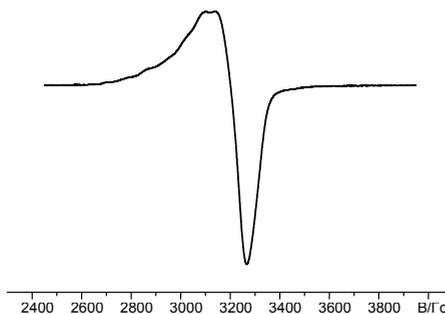


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора комплекса **1.3**, замороженного при 77 К.

Таблица 2.

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

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

ВЫВОД

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

Список литературы

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

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

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

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

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

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

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

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

Поступила в редакцію 15.05.2009 г