

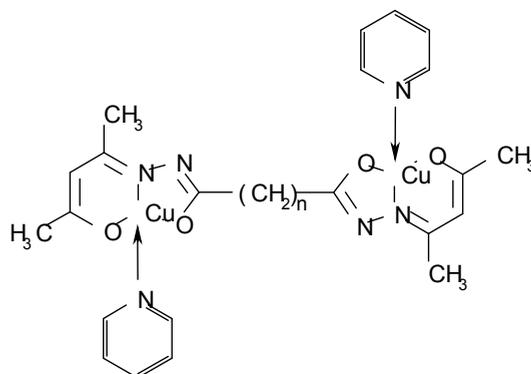
УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ДИМЕРЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-ГИДРОКСИ-4- ФОРМИЛПИРАЗОЛА

Шульгин В.Ф., Обух А.И., Зуб В.Я.

В литературе описано значительное число димерных комплексов меди(II). В подавляющем большинстве соединений данного типа катионы металла связаны мостиковыми группами небольшого размера и расположены на расстоянии около 3 Å. Небольшое расстояние между парамагнитными центрами способствует сильным обменным взаимодействиям, что делает димерные комплексы меди(II) удобными объектами для исследования методами магнетохимии [1,2]. Спектры ЭПР димеров меди(II) обычно исследуют в поликристаллических образцах. При переходе в раствор димерные комплексы разрушаются, либо дают регистрируемые сигналы при низких температурах, при которых жидкие растворы переходят в изотропные стекла [3]. По этой причине повышенный интерес вызывают биядерные комплексы меди, в которых мономерные субъединицы связаны алифатическим спейсером. Спейсированные димеры обычно растворимы в малополярных органических растворителях и дают хорошо разрешенные спектры ЭПР в жидких растворах.

Одним из первых спектры ЭПР жидких растворов спейсированных димеров меди(II) исследовал Г.М. Ларин с сотр. при изучении комплексов на основе ацилдигидразонов ацетилаcetона [4, 5].

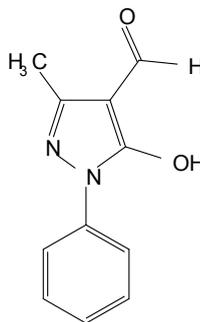


Было установлено, что при $n = 1 - 4$ в спектрах ЭПР димеров данного типа наблюдается сигнал из семи линий СТС за счет взаимодействия неспаренных

электронов с двумя эквивалентными ядрами меди. Увеличение n до 5-8 подавляет обменные взаимодействия, и в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов сигнал из четырех линий СТС.

Несколько позже аналогичные данные были получены при изучении спектров ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов салицилового альдегида [6] и 2-гидроксиацетофенона [7].

Задачей настоящей работы является исследование спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов, полученных конденсацией дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот (от янтарной до пимелиновой) и 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формил-пиразола.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1-Фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразол получен по методике, описанной в [8]. Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен методом, разработанным ранее для спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов алифатических дикарбоновых кислот [6,7]. Смесь 10 ммоль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты и 22 ммоль 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразола в 20 мл метанола нагревали при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения дигидразида. Раствор охладили до комнатной температуры и выдержали сутки, после чего добавили 5 мл пиридина и 20 ммоль моногидрата ацетата меди(II). Полученную суспензию нагревали на магнитной мешалке при перемешивании до исчезновения кристаллов соли. После охлаждения реакционной смеси выделившееся вещество было отфильтровано под вакуумом, промыто метанолом и высушено на воздухе. Продукт растворен в минимальном объеме пиридина или пиперидина, раствор отфильтрован и упарен в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Получено мелкокристаллическое вещество серо-фиолетового цвета. Выход комплекса составляет 65-80% от теоретического в расчете на дигидразид.

По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формуле $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot m\text{Py}(\text{Pipe}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (где H_4L - соответствующий ацилдигидразон, вторая цифра в номере соединения указывает число метиленовых звеньев в алифатическом спейсере).

$\text{Cu}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{Py}$ (1.2). Найдено (%): Cu - 16,14; N - 17,76. Для $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_4$ вычислено (%): Cu - 15,97; N - 17,60. (ν_{\max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1600; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.3). Найдено (%): Cu - 14,77; N - 16,85. Для $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_6$ вычислено (%): Cu - 15,02; N - 16,56. (ν_{max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1620; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 3\text{Pipe} \cdot (1.4)$. Найдено (%): Cu - 14,10; N - 16,79. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_{11}\text{O}_4$ вычислено (%): Cu - 13,85; N - 16,12. (ν_{max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1610; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1490.

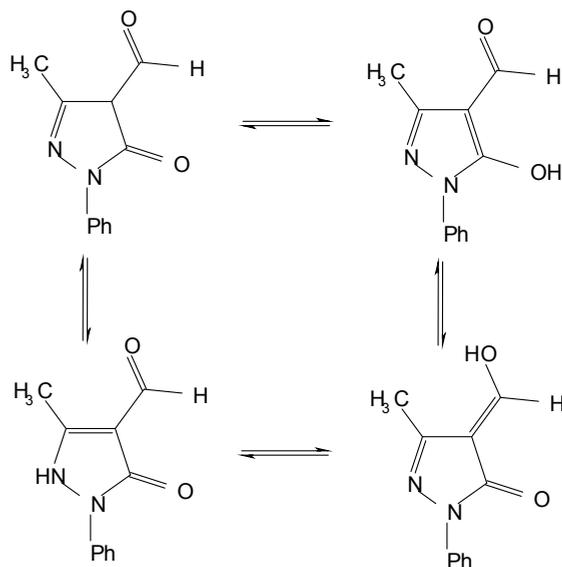
$\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 3\text{Py} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.5). Найдено (%): Cu - 13,06; N - 15,59. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{Cu}_2\text{N}_{11}\text{O}_7$ вычислено (%): Cu - 13,10; N - 15,87. (ν_{max} , cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1620; $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1500.

Термогравиграмы 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 "Nicollet". Спектры ЭПР получены на спектрометре ADANI PS.100 X в X-диапазоне при концентрации комплексов $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве растворителя использована смесь пиридина с толуолом (1 к 5 по объему).

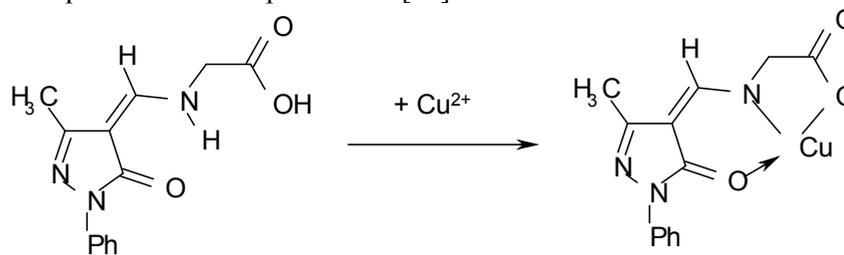
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования взаимодействия солей меди(II) с ацилдигидразонами бифункциональных карбонильных соединений, содержащих в β -положении к азотметиновой группе фенольную группу, показывают, что реакция идет с образованием полимерных комплексов, содержащих димерные фрагменты Cu_2O_2 , связанные полиметиленовыми мостиками [9]. Обработка полимерных комплексов избытком азотсодержащего основания Льюиса (пиридин, морфолин, пиперидин) идет с разрывом оксомостиков и образованием мономерных биядерных комплексов (спейсерированных димеров) [6,7].

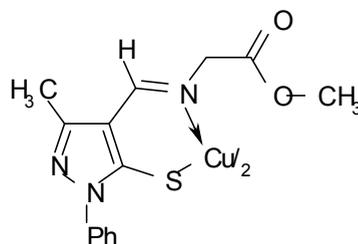
Согласно литературным данным 1-фенил-3-метил-5-гидрокси-4-формилпиразол существует в виде нескольких таутомерных форм [10]:



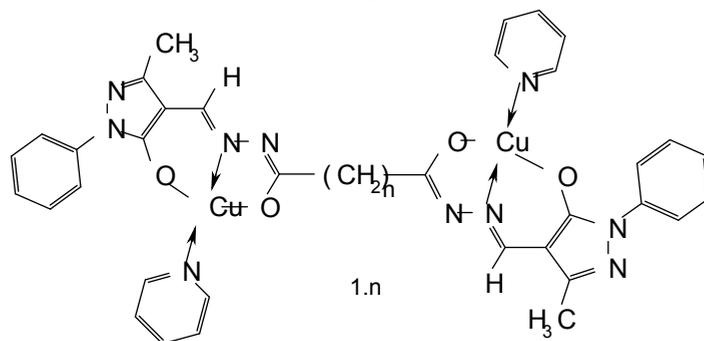
Продукты его взаимодействия с соединениями, содержащими аминогруппу, например с аминокислотами, существуют в енаминкетонной форме, которая сохраняется при комплексообразовании [11].



В то же время, для серусодержащих аналогов была предложена координация в тиольной форме.



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



По данным термогравиметрического анализа соединение 1.2 устойчиво до температуры 220 °С, при которой начинается быстрая потеря массы, вызванная удалением из координационной сферы молекул пиридина. Процесс заканчивается при 280 °С и сопровождается эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при температуре 290 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к термоокислительной деструкции ацилдигидразона. Процесс сопровождается узким экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 350 °С, но не имеет четко выраженных границ на кривой ТГ и плавно переходит в процесс выгорания

СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ДИМЕРЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ

органического остатка с мощным эндоэффектом (максимум на кривой ДТА при 460 °С) (табл. 1). Аналогично происходит и процесс разложения соединений 1.3 - 1.5 с тем различием, что для соединений 1.3 и 1.5 потере координированных молекул пиридина предшествует удаление внешнесферных молекул воды в интервале температур 50-140 °С (соединение 1.3) и 160-200 °С (соединение 1.5). Для комплекса 1.3 процесс дегидратации сопровождается четким эндоэффектом с минимумом на кривой ДТА при 100 °С, для соединения 1.5 дегидратация не сопровождается видимыми термическими эффектами.

Таблица 1.

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

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С*	Потеря массы, %	Процесс
1.2	220-280	290 (-)	20	- 2Ru Разложение Выгорание
	290-660	350(+), 460(+)	78	
1.3	50-110	100 (-)	7	-2H ₂ O - 2Ru Разложение Выгорание
	140-300	220(-)	16	
	300-630	320 (+), 500 (+)	81	
1.4	100-250	130(-)	26	-3Pir Разложение Выгорание
	340-600	500(+) 545(+)	84	
1.5	160-200	190(-)	3,5	-3H ₂ O - 3Ru Разложение Выгорание
	200-310	300(+)	21	
	310-640	540(+)	81	

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

Анализ ИК-спектров соединений 1.2 - 1.5 свидетельствует о переходе ацилдигидразона в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах комплексов отсутствует полоса «амид-I», наблюдаемая в ИК-спектрах свободных пролигандов при 1640-1630 см⁻¹, и появляются две новые полосы поглощения с максимумами в области 1620-1590 см⁻¹ (валентные колебания группировки атомов >C=N-N=C<) и 1500-1490 см⁻¹ (валентные колебания связи углерод-кислород группы -N=C-O-), а так же регистрируется полоса в области около 1650 см⁻¹ (валентные колебания связи C=N группы -N=C-O-).

В спектре ЭПР жидкого раствора комплекса 1.2 при 22 °С наблюдается слабо разрешенный сигнал из семи линий СТС с константой 35 Гс и g = 2,07. Увеличение температуры раствора до 100 °С приводит к увеличению разрешения СТС за счет уменьшения ширины линий (рис. 1). Параметры эффективного спинового

гамильтониана при этом практически не изменяются (табл. 2). Понижение температуры возвращает первоначальный вид спектра.

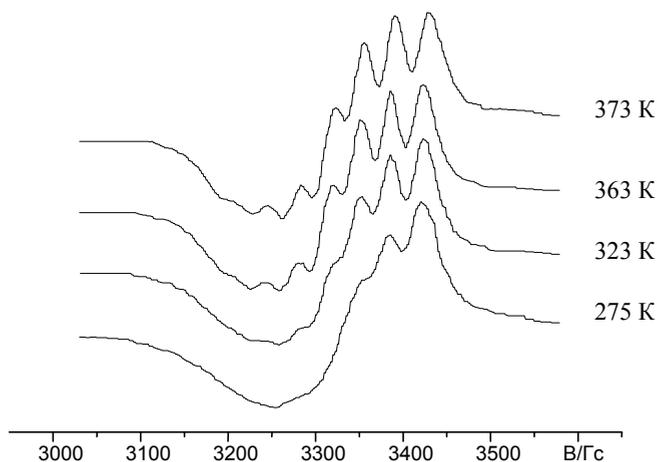


Рис. 1. Спектр ЭПР жидкого раствора комплекса 1.2 при разных температурах.

Таблица 2.

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

Соединение (температура)	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$
1.2 (295 K)	2,07	35
1.2 (323 K)	2,07	35
1.2 (363 K)	2,07	36
1.2 (373 K)	2,07	36
1.3 (295 K)	2,11	44
1.4 (295 K)	2,10	65
1.5 (295 K)	2,11	69

СТС из семи линий наблюдается также в спектре ЭПР жидкого раствора комплекса 1.3.

Сигнал из семи линий СТС с наблюдаемым соотношением интенсивности (1:2:3:4:3:2:1) довольно часто наблюдается на сигнале запрещенного перехода в спектрах ЭПР поликристаллических образцов димерных карбоксилатов меди(II) [3,12]. Проявление сверхтонкой структуры от двух эквивалентных ядер меди в виде семи линий с половинным значением константы в спектрах ЭПР комплексов 1.2 и

1.3 можно объяснить как результат спин-спинового обменного взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до четырех звеньев приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР комплексов 1.4 и 1.5 наблюдается обычный для мономерных комплексов меди(II) изотропный сигнал из четырех линий СТС с нормальным значением константы (рис. 2, табл. 2).

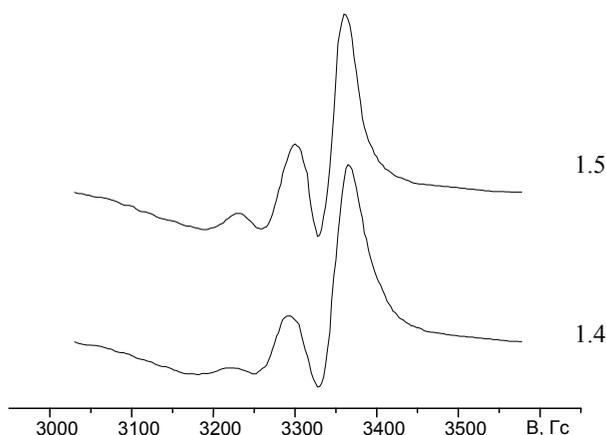


Рис. 3. Спектры ЭПР жидких растворов комплексов 1.4 и 1.5 при 295 К.

ВЫВОДЫ

Синтезированы и изучены первые представители нового типа спейсерированных димеров меди(II), в которых каждый из двух неспаренных электронов взаимодействует с двумя эквивалентными ядрами меди. Наиболее ярким проявлением данного взаимодействия является регистрация в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1.

Список литературы

1. Карлин Р. Магнетохимия. - М.: Мир, 1989. - 400 с.
2. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. - М.: Наука, 1980. - 302 с.
3. Smith T.D., Pilbrow J.R. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra // Coord. Chem. Rev. - 1974. - V. 13. - P. 173.
4. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах Cu(II) / Г.М. Ларин, Б.Б. Умаров, В.В. Минин и др. // Докл. АН СССР. - 1988. - Т. 303. - С. 139-144.

5. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди // Неорган. материалы. - 1994. - Т. 30, № 11. - С. 1424-1428.
6. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразонами / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Ю.В. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2001. - № 5. - С. 777-783.
7. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-оксиацетофенона методом ЭПР / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, В.Я. Зуб и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2002. - № 12. - С. 2107-2111.
8. Порай-Кошиц Б.А., Квитко И.Я. Химические превращения N,N-дизамещенных аминотиленовых производных пиразолона и родамина // ЖОХ. - 1964. - Т. 34. - № 9. - С. 2995-3005.
9. Ranford J.D., Vittal J.J., Wang Yu M. Dicopper(II) complexes of the antitumor analogues acyl-bis(salicylaldehyde hydrazones) and crystal structures of monomeric $[\text{Cu}_2(1,3\text{-propandioyl bis(salicylaldehyde hydrazones)(H}_2\text{O)}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and polymeric $[\{\text{Cu}_2(1,6\text{-hexanedioyl bis(salicylaldehyde hydrazones)(C}_2\text{H}_5\text{OH)}_2\}_m](\text{ClO}_4)_{2m} \cdot m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ // Inorg. Chem. - 1998. - V. 37. - № 6. - P. 1226-1231.
10. Квитко И.Я., Порай-Кошиц Б.А. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометил-5-пиразолона // ЖОХ. - 1964. - Т. 34. - № 9. - С. 3005-3013.
11. Синтез и строение тридентатных лигандов на основе азотистых производных формилпиразолона и их медных комплексов / И.Я. Квитко, Л.Б. Алам, М.Н. Бобровников и др. // ЖОХ. - 1994. - Т. 64. - № 4. - С. 657-664.
12. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. - М.: Наука, 1988. - 256 с.

Поступила в редакцию 13.11.2006 г.