

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 16 (55). 2003 г. №1. С. 100-112.

УДК 546.562 + 546.881.4 + 547.288.3 + 544.175

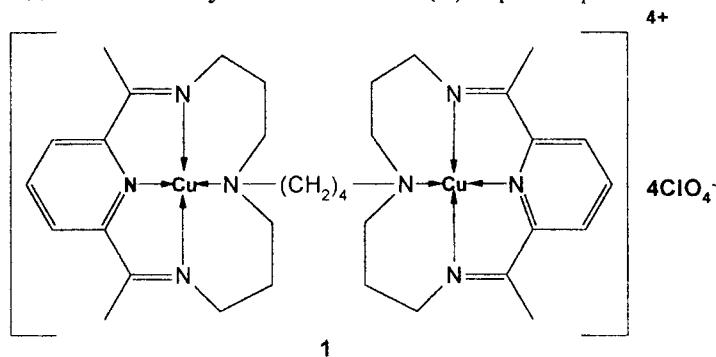
В. Ф. Шульгин, А. Н. Гусев, В. Я. Зуб, Г. М. Ларин

СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ

Одним из интересных объектов современной координационной химии являются биядерные комплексы парамагнитных ионов, в первую очередь меди(II). Обычно в комплексах данного типа катионы металла расположены на расстоянии порядка 3 Å и связаны одноатомными мостиками или мостиковыми лигандами небольшого размера, такими как карбоксилат-анионы. Классическим примером так называемых обменных димеров являются карбоксилаты меди(II), имеющие геометрию "китайского фонарика" [1].

В последние годы повышенное внимание привлекают димеры с большим разделением парамагнитных центров, т.е. с расстоянием металл-металл больше 3 Å [2]. В ряду подобных соединений наиболее интересны биядерные комплексы меди(II), в которых координационные полизэдры разделены алифатическим мостиком, казалось бы не способным проводить обменные взаимодействия. Тем не менее, к концу прошлого столетия уже было исследовано два типа комплексов, в которых реализованы слабые обменные взаимодействия между парамагнитными ионами через длинную цепочку σ-связей.

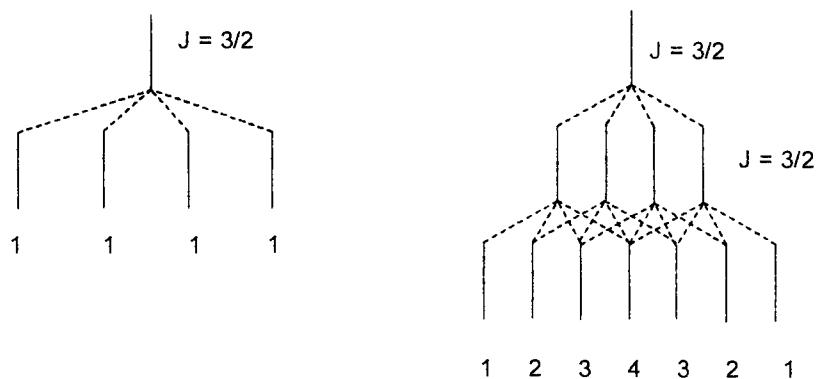
В 1988 году описано координационное соединение 1, в котором реализовано обменное взаимодействие между катионами меди(II) через тетраметиленовую цепочку.



При исследовании спектра ЭПР поликристаллического образца комплекса 1, додированного в диамагнитную матрицу никелевого аналога, в области параллельной ориентации была обнаружена сверхтонкая структура (СТС) из семи линий [3].

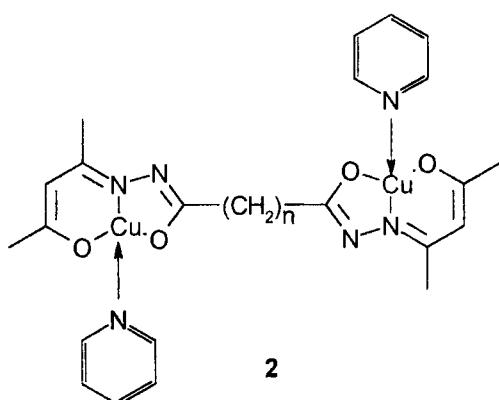
**СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ
В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛДИГИДРОЗОНОВ**

Ниже приведена схема расщепления сигнала в спектре ЭПР за счет взаимодействия неспаренного электрона с одним и двумя эквивалентными ядрами со спином $3/2$. Отсюда видно, что семь линий СТС с наблюдаемым соотношением интенсивностей (1:2:3:4:3:2:1) являются результатом расщепления сигнала на двух эквивалентных ядрах меди. Решение спинового гамильтониана для данной системы показывает, что величина константы СТС должна составлять половину значения константы сверхтонкой структуры для мономерного комплекса [4].



Практически одновременно Г.М. Ларин с сотр. наблюдали СТС от двух эквивалентных ядер меди при изучении спектров ЭПР растворов мономерных биядерных комплексов с ацилдигидразонами ацетилацетона (соединения 2) [5].

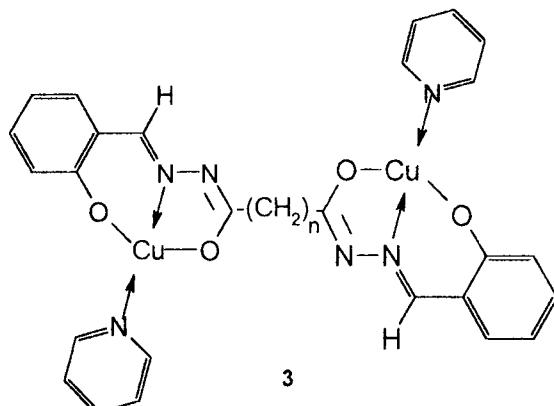
Позже было установлено, взаимодействия данного типа наблюдаются при полиметиленовом мостике, содержащем от 1 до 4 звеньев, и практически полностью подавляются при увеличении n до 5-8 [6,7]. При переходе к комплексам на основе ацилдигидразонов трифторацетилацетона обменные взаимодействия между катионами меди сохраняются вплоть до тетраметиленовой цепочки ($n = 4$), в то время как в комплексах на основе ацилдигидразонов гексафторацетилцетона обменные взаимодействия не проявляются [8].



Полученные данные были интерпретированы как результат слабого обменного взаимодействия между парамагнитными центрами через цепочку σ -связей. Несложный теоретический анализ показывает, что условием, достаточным для

наблюдения в спектре ЭПР биядерного комплекса СТС от двух эквивалентных ядер меди является $|-2J| >> 0,02 \text{ см}^{-1}$ [3]. Более строгое рассмотрение ситуации показывает, что $|-2J| \approx 1-3 \text{ см}^{-1}$ [9].

Очевидно, что данное явление в настоящее время представляет в основном чисто теоретический интерес. Тем не менее, уже сейчас намечаются области возможного применения результатов его изучения. В частности, высказывались предположения о том, что исследование систем подобного типа может способствовать выявлению механизма высокотемпературной сверхпроводимости медьсодержащих керамик [5] и механизма одноэлектронного переноса на большие расстояния в биохимических процессах [2]. Однако имеющихся данных было недостаточно для вынесения каких-либо определенных суждений о конкретном механизме переноса спиновой плотности через алифатический мостик. С целью расширения круга объектов, для которых можно было ожидать проявление обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку, были синтезированы и исследованы мономерные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида (соединения 3) и некоторых его аналогов.



При этом исследовалась серия, начиная от производных малоновой кислоты ($n = 1$) и заканчивая производными себациновой кислоты ($n = 8$). Состав и строение комплексов установлены на основании данных элементного и термического анализа, а также инфракрасной спектроскопии [10]. Для объективного подтверждения строения исследуемой серии координационных соединений, структура комплекса на основе салицилиденгидразона глутаровой кислоты (соединение 3.3¹) расшифрована по данным рентгеноструктурного эксперимента (рис. 1).

Было установлено, что комплекс 3.3. имеет мономерную биядерную структуру, в которой два координационных полиэдра связаны триметиленовым мостиком. При этом расстояние медь...медь составляет 9,182 Å [11,12].

¹ Здесь и далее первая цифра номера соединения указывает его тип, вторая – длину полиметиленовой цепочки.

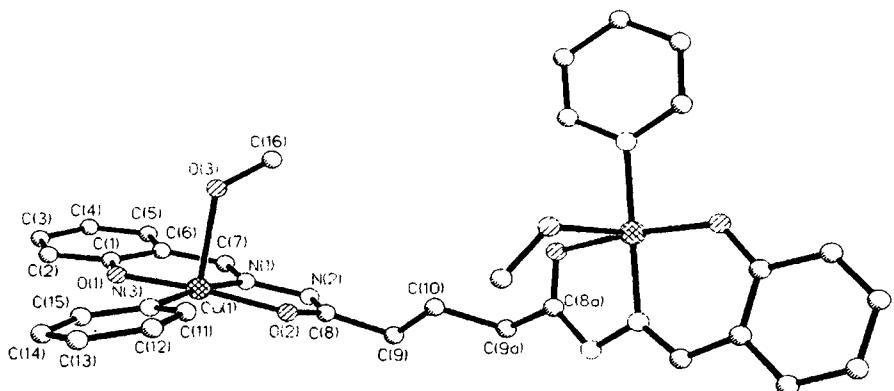


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}]$ (3.3.)

Интересные результаты были получены при исследовании спектров ЭПР растворов комплексов 3.п. При этом для комплексов с $n = 1 - 4$ (рис. 2 и 3) в спектрах наблюдается хорошо разрешенная СТС из 7 линий с константой порядка 40 Э, что свидетельствует о взаимодействии неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Для адекватной интерпретации спектров и точного определения параметров спинового гамильтониана было выполнено теоретическое моделирование с использованием комплекса программ, описанного в монографии [1]. Как видно из рис. 2 и 3, спектры для комплексов с $n = 1, 2$ и $n = 3, 4$ имеют близкие значения g -фактора и константы сверхтонкой структуры, но несколько отличаются параметрами ширины линий.

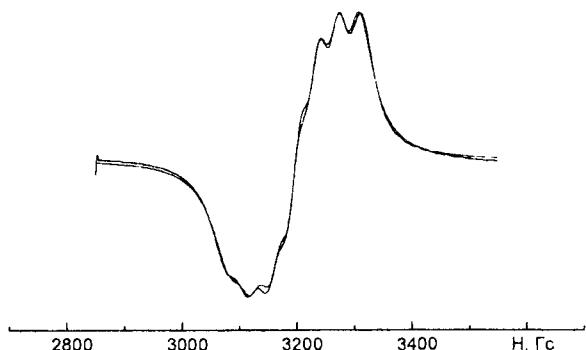


Рис. 2. Спектры ЭПР² растворов соединений 3.1 и 3.2 в смеси хлороформ – пиридин (10 – 1) ($g = 2.111$, $a_{\text{cu}} = 33,1$ и $36,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

² На этом и некоторых последующих рисунках наряду с экспериментальным приведен теоретический спектр ЭПР

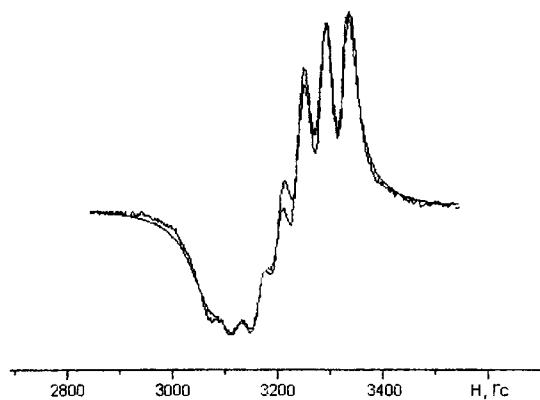


Рис. 3. Спектры ЭПР растворов соединений 3.3 и 3.4 в смеси хлороформ – пиридин (10 – 1) ($g = 2.106$, $a_{\text{cu}} = 39,9$ и $39,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев приводит к радикальному изменению характера поглощения. В данном случае в спектре ЭПР наблюдается обычный для мономерных комплексов меди(II) сигнал из 4 линий СТС с константой порядка 80 Э (рис. 4), что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

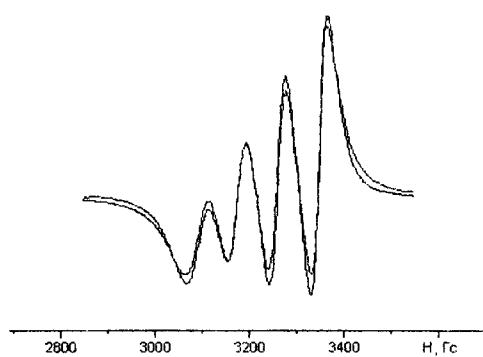
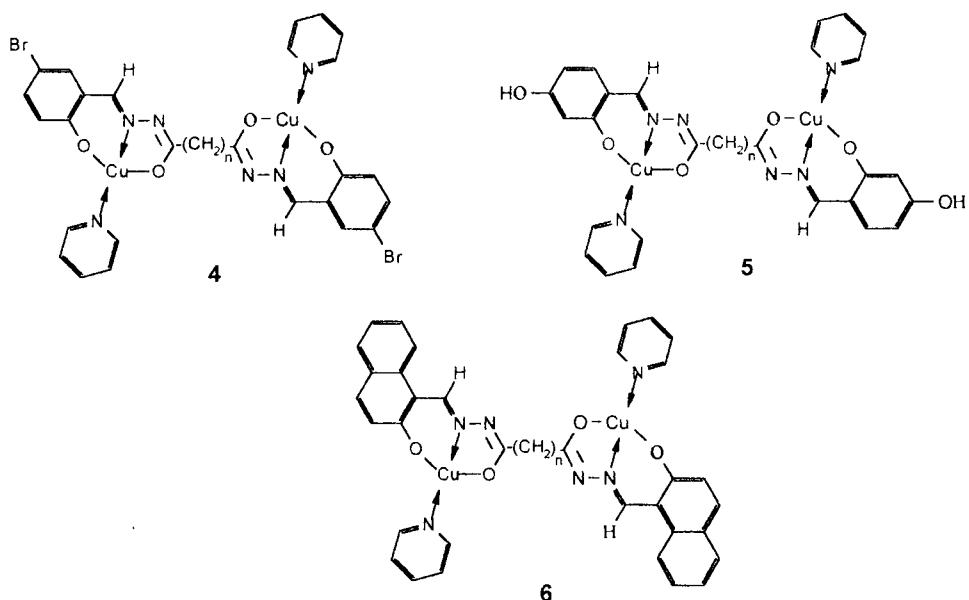


Рис. 4. Спектр ЭПР раствора соединения 3.5 в смеси хлороформ – пиридин (10 – 1) ($g = 2,104$; $a_{\text{cu}} = 71,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$).

Представлялось интересным проследить влияние природы заместителей в карбонильном фрагменте ацилдигидразона на характер обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. С этой целью нами были изучены мономерные биядерные комплексы меди(II) с ацилдигидразонами 5-бром- и 2,4-дигидроксибензальдегида, а также 2-гидроксинафталин-1-карбальдегида (соединения 4-6).

**СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ
В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛГИДРАЗОНОВ**



При этом были получены данные, несколько отличающиеся от результатов исследования комплексов бис(салицилиден)гидразонов. Так, изотропные спектры ЭПР жидких растворов комплексов бис(5-бромсалицилиден)гидразонов малоновой, янтарной и глутаровой кислоты ($n = 1-3$) содержат сигнал, состоящий из семи линий СТС [13,14].

При увеличении числа σ -связей, разделяющих парамагнитные центры, за счет введения еще одной метиленовой группы, происходит изменение характера поглощения и в спектре раствора комплекса бис(5-бромсалицилиден)гидразона адипиновой кислоты (соединение 4.4) наблюдается сигнал из четырех линий СТС, что свидетельствует о подавлении обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Спектры ЭПР жидких растворов комплексов 4-гидроксисалицилиден- и 2-гидрокси-1-нафтилидегидразонов аналогичны спектрам 5-бромсалицилиден-гидразонов. Сигнал в спектрах ЭПР жидких растворов комплексов с ацилгидразонами малоновой, янтарной и глутаровой кислоты состоит из семи линий СТС, тогда как в спектрах растворов комплексов с полиметиленовой цепочкой большей длины наблюдаются четыре линии СТС от одного ядра атома меди.

Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов, замороженных при 77 К. Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, но характер сверхтонкого взаимодействия, которое проявляется в области параллельной ориентации, меняется при увеличении длины полиметиленовой цепочки. Так, в спектрах соединений, полученных на основе ацилгидразонов малоновой и янтарной кислоты ($n = 1$ и 2), в параллельной ориентации проявляется плохо разрешенная сверхтонкая структура из семи линий с половиной константой (рис. 5).

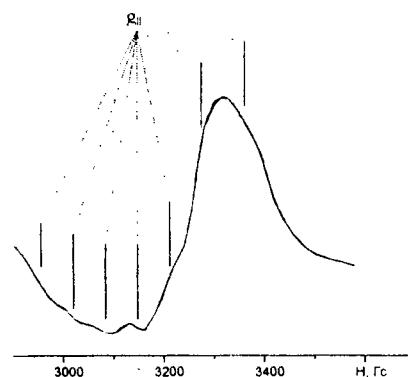


Рис. 5. Спектр ЭПР замороженного при 77 К раствора соединения 4.2

При увеличении до $n = 3$ и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных комплексов значением константы сверхтонкого взаимодействия (рис. 6).

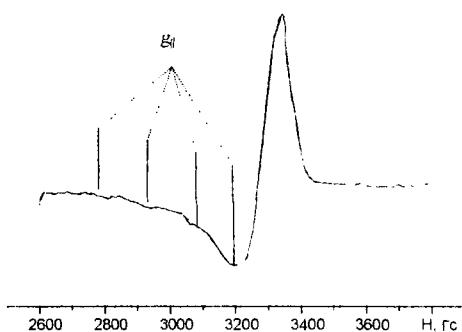


Рис. 6. Спектр ЭПР замороженного при 77 К раствора соединения 4.3.

Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в параллельной ориентации проявляется более четко (рис. 7).

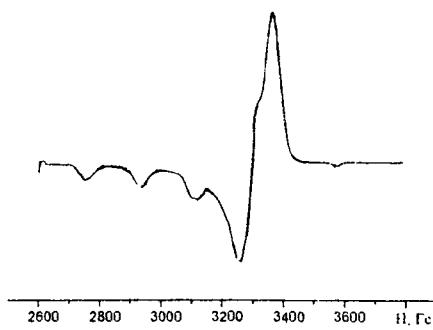
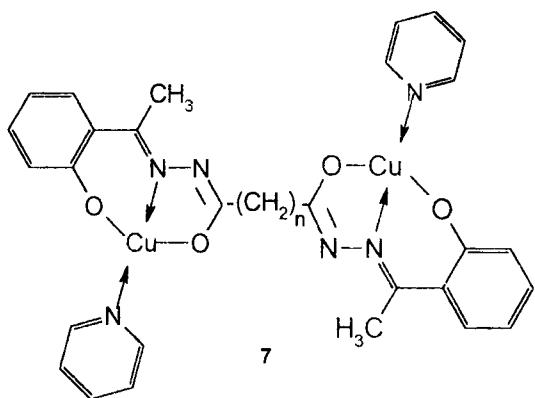


Рис. 7. Спектр ЭПР замороженного при 77 К раствора соединения 4.5.

**СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ
В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛДИГИДРОНОВ**

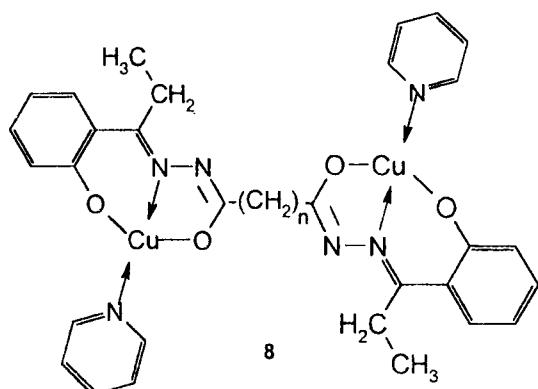
Полученные данные указывают на то, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди через полиметиленовую цепочку наблюдаются и в замороженных растворах, но расстояние, на которое они распространяются, значительно меньше.

Таким образом, было показано, что введение в бензольное кольцо биссалицилиденгидразонов заместителей разной природы снижает проводимость спин-спиновых обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик. В то же время, замена атома водорода на метильную группу при переходе от ацилдигидразонов ароматических альдегидов к гидразонам 2-гидроксиацетофенона (соединения 7.п) не сопровождается заметными изменениями в интенсивности спин-спиновых взаимодействий между катионами меди через полиметиленовую цепочку.



Так, в спектрах ЭПР растворов комплексов ацилдигидразонов 2-гидроксиацетофенона с $n = 1-4$ наблюдается изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с константой порядка 40 Гс. Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до 5 звеньев приводит к резкому снижению величины $-2J$, и в спектре ЭПР регистрируется обычный для мономерных комплексов меди(II) изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра с "нормальным" значением константы [15].

Интересно, что в отличие от комплексов биссалицилиденгидразонов для комплексов 7.п введение в бензольное кольцо заместителей (5-метил- или 5-хлор-) не изменяет границу проводимости спиновых взаимодействий через полиметиленовый мостик [16]. Можно предположить, что это обусловлено положительным индукционным эффектом метильной группы, накачивающей электронную плотность в хелатофорный узел. В связи с этим представлялось интересным изучить возможность увеличения проводимости полиметиленового мостика за счёт увеличения электронодонорных свойств алифатического радикала жирно-ароматического кетона. С этой целью были синтезированы и исследованы координационные соединения меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона (соединения 8.п).



Строение комплекса на основе производного адипиновой кислоты $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]\cdot \text{Py}$ (8.4) было подтверждено прямым рентгеноструктурным анализом.

Установлено, что комплекс имеет мономерное биядерное строение и содержит два катиона меди, расположенные на расстоянии 8,212 Å (рис. 8) [17].

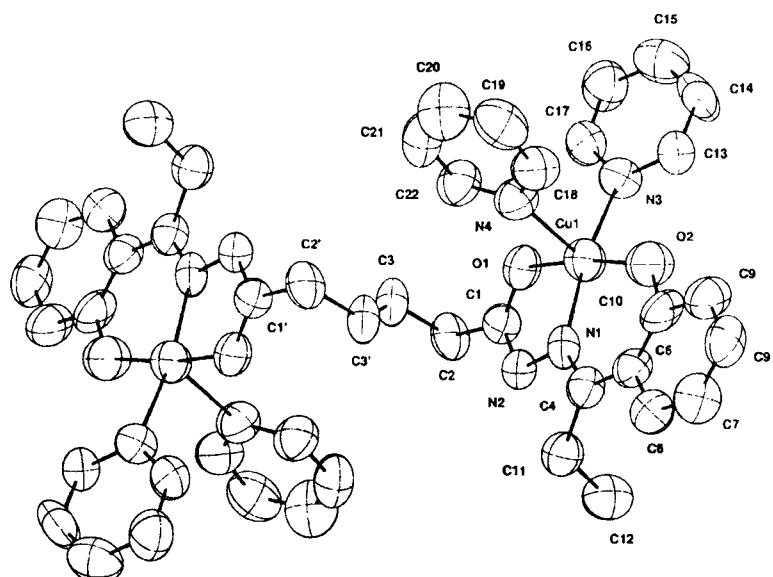


Рис. 8. Молекулярная структура комплекса 8.4.

Исследование спектров ЭПР комплексов 8.2 – 8.5 показывает, что увеличение положительного индукционного эффекта углеводородного радикала жирно-ароматического кетона не позволяет отодвинуть границу проведения слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. Так, в спектрах комплексов 8.2 – 8.4 проявляется СТС из семи линий с половинной константой ($g = 2,112$; $a_{\text{cu}} = 30,0 - 39,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$). Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев подавляет слабые обменные взаимодействия и в спектре ЭПР комплекса 8.5

**СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ
В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ**

наблюдается СТС из четырех линий со следующими параметрами спинового гамильтониана: $g = 2,109$; $a_{\text{cu}} = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Представлялось интересным проследить влияние электронной структуры центрального атома на интенсивность слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. С этой целью были изучены комплексы ванадила салицилиденгидразонами алифатических дикарбоновых кислот (соединения 9). Установлено, что в спектрах ЭПР растворов исследуемых комплексов регистрируется хорошо разрешенный изотропный сигнал из восьми линий сверхтонкой структуры от одного ядра ванадия ($I = 7/2$) с типичными для мономерных комплексов катиона оксовандия(IV) параметрами спинового гамильтониана ($g = 1,972$, $a_V = 93 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и соотношением параметров ширины линий (рис. 9) [18].

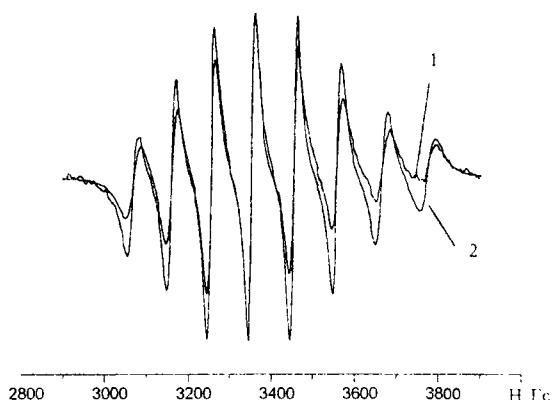
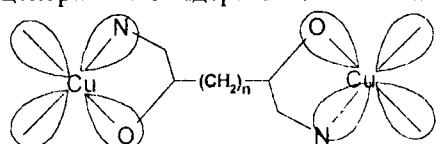


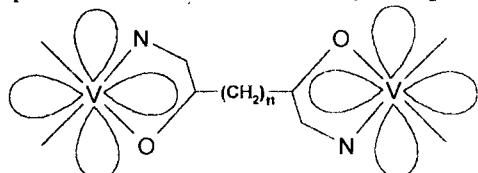
Рис. 9. Спектр ЭПР раствора комплекса 9.1 в пиридине
(1 – экспериментальная, 2 – теоретическая кривая).

Это свидетельствует о том, что в мономерных биядерных комплексах ванадила с ацилдигидразонами салицилового альдегида, в отличие от аналогичных комплексов меди(II), отсутствуют спин-спиновые обменные взаимодействия между парамагнитными центрами через полиметиленовую цепочку даже при $n = 1$. Данный результат можно объяснить в рамках концепции ориентации "магнитных орбиталей", то есть орбиталей, содержащих неспаренный электрон. В комплексах меди(II) магнитная орбиталь ориентирована по линии связей металла с донорными атомами лиганда, что способствует реализации непрямого (косвенного) обмена между парамагнитными центрами в биядерных комплексах.



В комплексах катиона оксования(2+) "магнитными" являются орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , ориентированные между линиями связей металл-лиганд, что препятствует косвенному обмену. Однако при небольших расстояниях способствует

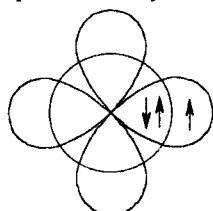
перекрыванию орбиталей и реализации прямого обмена. Поэтому в спектрах ЭПР некоторых димерных комплексах ванадия(IV) удается зарегистрировать СТС от двух эквивалентных ядер ванадия в виде 15 линий [19,20].



Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы:

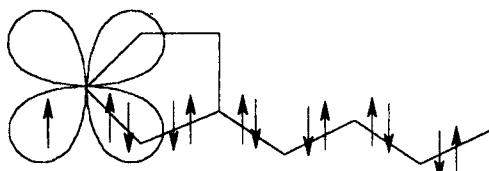
1. В спектрах ЭПР мономерных биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами низших алифатических карбоновых кислот наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, которая интерпретирована как результат обменного взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди. Условием, достаточным для наблюдения данного спектра является величина обменного параметра $-2J$ порядка $1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$.
2. Слабое обменное взаимодействие между катионами меди очень чувствительно к длине полиметиленовой цепочки, и на данный момент установлено, что максимально длинная полиметиленовая цепочка, проводящая обменные взаимодействия, содержит 4 звена.
3. Исследуемое взаимодействие весьма чувствительно к температуре, что может быть связано с важной ролью в механизмах обмена динамических эффектов в полиметиленовой цепи.
4. Определяющая роль в возможности проявления взаимодействий данного типа для парамагнитных катионов других металлов играет ориентация "магнитных орбиталей" по линиям связей центрального атома с донорными атомами лиганда.

Конкретный механизм переноса спиновой плотности через систему σ -связей полиметиленовой цепочки, по-видимому, связан с эффектами спиновой поляризации [21]. При этом неспаренный электрон катиона меди, с одной стороны, спин-поляризует пару электронов, расположенную на 3s-орбитали. Дело в том, что только s-орбитали имеют ненулевое значение волновой функции на ядре, что позволяет взаимодействовать магнитным моментам ядра и локализованной в его окрестности электронной спиновой плотности. Возникновение последней происходит из-за стремления неспаренного электрона, расположенного на магнитной d-орбитали притянуть к себе электрон s-пары с одинаковой ориентацией проекции спина в соответствии с правилом Хунда.



**СЛАБЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ
В МОНОМЕРНЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ АЦИЛДИГИДРОАЗОНОВ**

С другой стороны, неспаренный электрон по аналогичному механизму спин-поляризует цепочку σ -связей полиметиленового мостика, проводя к возникновению на атомах углерода некомпенсированной спиновой плотности.



Взаимодействие двух встречных потоков альтернирующей спиновой плотности, по-видимому, лежит в основе механизма реализации слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами через алифатический мостик. Сильно выраженная температурная зависимость исследуемых явлений свидетельствует о том, что в значительной мере эффективной спин-поляризации полиметиленовой цепочки может способствовать нарушение ортогональности ее МО при тепловых колебаниях связей углерод-углерод. Поскольку обменные взаимодействия через полиметиленовую цепочку проявляются и в замороженных растворах, нарушением ортогональности МО за счет быстрого вращения вокруг связей углерод-углерод [21] можно пренебречь.

Альтернативным механизмом, объясняющим слабые обменные взаимодействия на большие расстояния, может служить делокализация неспаренных электронов по полиметиленовой цепочке за счет включения АО атомов углерода в магнитные МО комплекса. По крайней мере, квантово-механические расчеты димеров, в которых спин-спиновые обменные взаимодействия между катионами меди(II) реализуются через короткие цепочки σ -связей свидетельствуют в пользу данного предположения [22].

Список литературы

1. Ю.В. Ракитин, Г.М. Ларин, В.В. Минин. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. – 399 с.
2. Kahn O. Zwiikernkomplexe mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften. //Angew. Chem. – 1985. – Bd. 97. – S. 837-853.
3. Foster K.A., Brown D.R., Timken M.D., Van Derveer D.G., Belford R.L., Barefield E.K. EPR Evidence for magnetic exchange through a four-carbon aliphatic bridge in a binuclear copper(II) complex. //J. Coord. Chem. – 1988. – V.19. – P. 123-137.
4. Smith T.D., Pilbrow Y.R. //Coord. Chem. Rev. - 1974. - V.13. - № 2/3. - P. 173.
5. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В., Ракитин Ю.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А., Буслаев Ю.В. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах меди(II). //Докл. АН СССР. - 1988. - Т. 303. - С. 139-144.
6. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. Изучение обменного взаимодействия между катионами меди в комплексах с дигидразонами ацетилацетона и дикарбоновых кислот. //Ученые записки Симферопольского государственного университета. - 1998. - № 7(46). – С. 190-195.
7. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразонами ацетилацетона и дикарбоновых кислот. //Координ. химия. – 1999. – Т.25. - № 5. – С. 356-358.
8. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., В.Я. Зуб, Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных β -дикетонов. //Известия РАН. Серия химическая. – 2002. - № 4. – С. 585-589.

9. 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.
10. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. Координационные соединения меди(II) с бис(салицилиден)гидразонами дикарбоновых кислот. //Координ. химия. - 1998. - Т.24. - № 3. - С. 222-227.
11. 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. - № 4. - P. 129-130.
12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты. //Журн. неорган. химии. - 2000. - Т. 45. - № 6. - С. 1007-1012.
13. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М., Зуб В.Я. Синтез и исследование методами спектроскопии ЭПР внутрекомплексных соединений меди(II) с арилзамещенными салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот. //Укр. хим. журн. - 2000. - Т. 66. - № 11. - С. 10-13.
14. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразонами. //Известия РАН. Серия химическая. - 2001. - № 5. - С. 777-783.
15. В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Г.М. Ларин, В.Я.Зуб. Исследование слабых обменных взаимодействия в биядерных мономерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-оксиацетофенона методами спектроскопии ЭПР. //Известия РАН. Серия химическая. - 2002. - № 12 (В печати).
16. В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Г.М. Ларин, В.Я.Зуб. Синтез и исследование спектров ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 5-метил-2-гидроксиацетофенона и 5-хлор-2-гидроксиацетофенона. //Известия РАН. Серия химическая. - 2003. (В печати).
17. В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Г.М. Ларин, В.Я.Зуб. Кристаллическое строение и спектры комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона. //Известия РАН. Серия химическая. - 2003. (В печати).
18. В.Ф. Шульгин, С.М. Златогорский, Г.М. Ларин, В.Я. Зуб. Синтез и исследование биядерных мономерных комплексов ванадила с ацилдигидразонами салицилового альдегида. //Известия РАН. Серия химическая. - 2002. - № 12 (В печати).
19. R.L. Belford, N.D. Chasteen, H. So, R.E. Tapscott. Triplet State of Vanadyl Tarttate Binuclear Complexes and Electron Paramagnetic Resonance Spectra of the Vanadyl α -Hydroxycarboxylates. //J. Amer. Chem. Soc. - 1969. - V. 91. - No 17. - P. 4675 - 4680.
20. S. Mondal, P. Ghosh, A. Chakravorty. A Family of α -Amino Acid Salicylaldimines Incorporating the Binuclear $V_2O_3^{3+}$ Core: Electrosynthesis, Structure, and Metal Valence. //Inorg. Chem. - 1997. - V. 36. - No 1. - P. 59 - 63.
21. Г.М. Ларин. Делокализация электронов в координационных соединениях. // Координац. химия. - 1992 - Т. 18. - № 7. - С. 699 - 728.
22. J.C. Colin, T. Mallah, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, C. Bois. Through-Bond Exchange Coupling and Triplet Excitons in Dinuclear Copper(II) Macrocyclic Complex. //Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - No 14. - P. 4170-4176.

Поступила в редакцию 20.10.2002 г.