

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ДИМЕРЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ 2-ГИДРОКСИАЦЕТОФЕНОНОВ

*Гусев А.Н., Шульгин В.Ф.*

Одним из традиционных объектов исследования в современной координационной химии являются полиядерные комплексы. Интерес к данной группе соединений обусловлен в основном их уникальными магнитными свойствами. Известно, что магнитное поведение веществ, содержащих несколько ионов металлов переходных групп, определяется как особенностями одиночного парамагнитного центра, так и природой взаимодействия между ними. Хорошо известно, что в некоторых кристаллах ниже определенной температуры магнитные моменты ориентируются вдоль выделенных направлений даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Явление упорядочения магнитных моментов хорошо описывается в рамках теории обменных взаимодействий [1 – 4] с использованием изотропного гамильтониана следующего вида:

$$H = -2JS_1S_2 \quad (1)$$

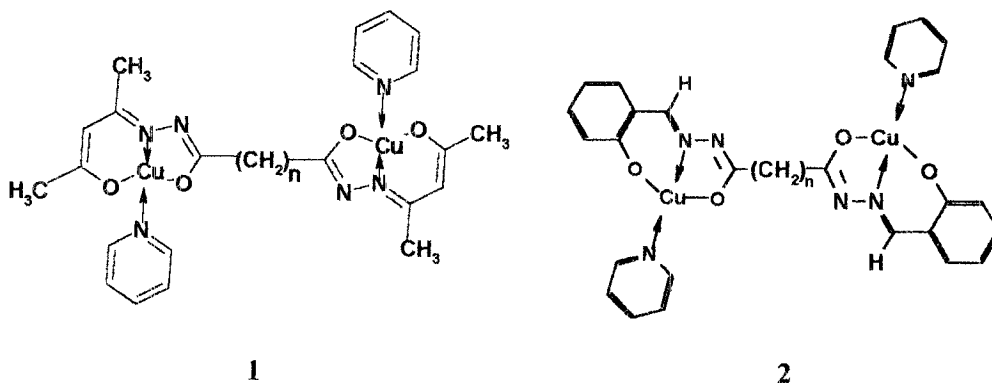
В зависимости от взаимной ориентации спинов неспаренных электронов величина  $-2J$  может быть положительной или отрицательной. При  $-2J < 0$  нижним является уровень с максимально возможным спином. Такое взаимодействие называется ферромагнитным. Если  $-2J > 0$ , то система в основном состоянии имеет минимально возможный спин, и взаимодействие называется антиферромагнитным.

Среди экспериментальных методов исследования обменных эффектов, наряду с методами магнетохимии, наиболее удобным и информативным является спектроскопия ЭПР. До недавнего времени подавляющее число спектров ЭПР описано для димерных комплексов меди(II), в которых катионы металла расположены на расстоянии порядка 3 Å и связаны одноатомными мостиками или мостиковыми лигандами небольшого размера [1, 5, 6].

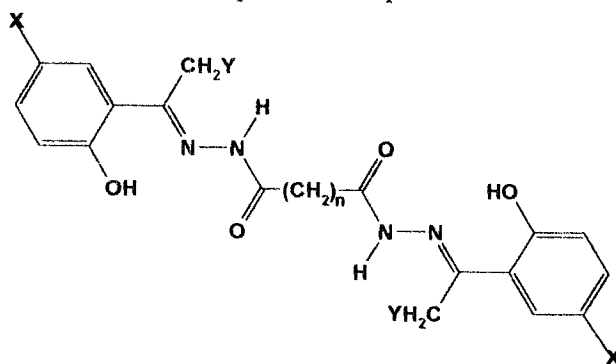
В последнее время повышенное внимание исследователей привлекают димеры со значительным разделением парамагнитных центров. Часто в комплексах данного типа координационные полиэдры соединены спейсером – протяженной группировкой атомов, непосредственно не связанной с центральным ионом. Спейсерированные димеры обычно хорошо растворимы в малополярных органических растворителях, что позволяет изучать спектры ЭПР не только в кристаллическом состоянии, но и в жидких растворах. Среди подобных димеров

## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ДИМЕРЫ МЕДИ(II)

особый интерес представляют комплексы с полиметиленовыми мостиками, цепочка  $\sigma$ -связей которых, на первый взгляд, не должна проводить спиновую плотность и препятствует взаимодействию между парамагнитными центрами. Тем не менее, начиная с 1988 г., Г.М. Лариным с соавторами были описаны несколько типов биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами  $\beta$ -дикетонов [7-12] и салицилового альдегида [13-16], в которых методом ЭПР были зарегистрированы слабые антиферромагнитные взаимодействия.



Спектры ЭПР жидких растворов соединений с  $n = 1 - 4$  содержат хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС) из семи линий и константой порядка 40 Гс как результат взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами атомов меди. Увеличение длины полиметиленовой цепочки до пяти и более звеньев приводит к появлению СТС из четырех линий с константой порядка 80 Гс. Несколько позже было показано, что введение заместителей различной природы в карбонильный фрагмент ацилдигидраона позволяет уменьшить границу проводимости или даже полностью подавить обменные взаимодействия [12, 16]. Задачей настоящей статьи является обобщение результатов исследования методом спектроскопии ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидраонами 2-гидроксиацетофенона его аналогов.



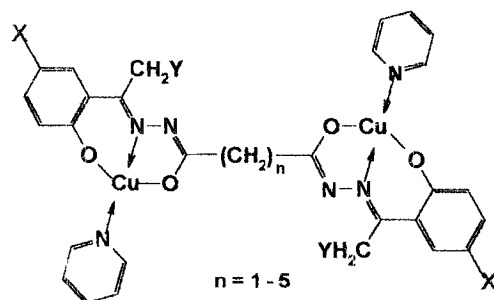
$X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2; Y = \text{H}, \text{CH}_3, n = 1-5$

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемые комплексы синтезированы взаимодействием ацетата меди (II) с соответствующими ацилдигидразами в спиртовом растворе. При этом были получены полимерные комплексы состава  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot n\text{Solv}]_m$ , где  $\text{H}_2\text{L}$  – соответствующий ацилдигидразон жирно-ароматического кетона. Растворение полимерных комплексов в пиридине приводит к биядерным комплексам 3.n-8.n. (Здесь и далее первая цифра номера соединения указывает его тип, вторая – длину полиметиленовой цепочки). Термогравиметрические записаны на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , держатель образца – керамический тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследованы в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на фурье-спектрофотометре "Nicollet". Спектры ЭПР получены на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при концентрации  $1\text{--}5\cdot 10^{-3}$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и строение комплексов установлены методами элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. Структура комплексов меди с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Py}]$  (рис. 1) и комплекса меди(II) с малонилгидразоном 5-нитро-2-гидроксиацетофенона  $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Morf}]$  (рис. 2) подтверждена рентгеноструктурным анализом.



- X = H, Y = H (3); X = CH<sub>3</sub>, Y = H (4);  
 X = Cl, Y = H (5); X = Br, Y = H (6);  
 X = NO<sub>2</sub>, Y = H (7); X = H, Y = CH<sub>3</sub> (8)

Установлено, что центральные атомы расположены на расстоянии  $8,21\text{ \AA}$  для комплекса 8.4 и  $6,94\text{ \AA}$  для комплекса 7.1. Координационная сфера атома меди в обоих случаях построена по типу [4+1]-координации и имеет тетрагонально пирамидальную геометрию с молекулой пиридина или морфолина в аксиальном положении. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода и атомом

## СПЕЙСЕРИРОВАННЫЕ ДИМЕРЫ МЕДИ(II)

азота дважды депротонированной хелатофорной группы гидразона и атомом азота координированной молекулы пиридина или морфолина [17 – 19].

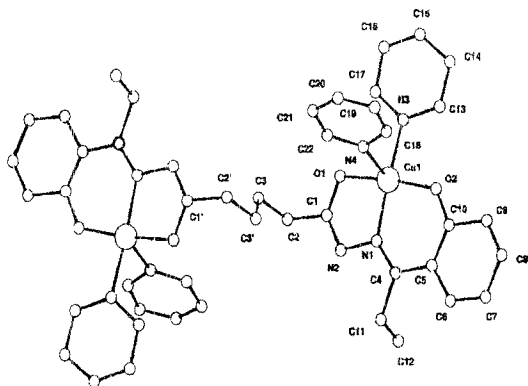


Рис. 1. Строение комплекса 8.4

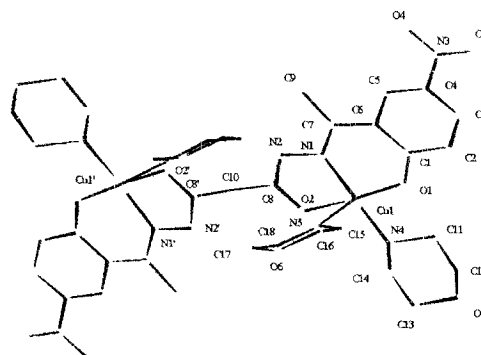


Рис. 2. Строение комплекса 7.1

В спектрах ЭПР растворов комплексов на основе 2-гидроксиацетофенона с числом метиленовых звеньев в спейсере от одного до четырех регистрируется изотропный сигнал с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4: 3:2:1 и константой порядка 40 Гс (рис. 3) [20, 21]. Данное значение константы составляет примерно половину величины, характерной для моноядерных комплексов меди(II). Величина g-фактора ( $g = 2,11$ ) характерна для кислородно-азотного окружения центрального атома.

Наблюдаемые спектры были интерпретированы как результат обменного взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди, имеющими ядерный спин 3/2.

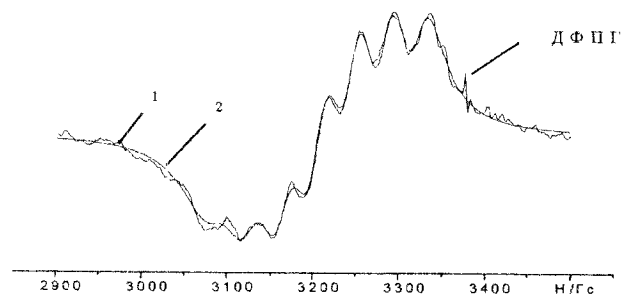


Рис. 3. Спектр ЭПР раствора комплекса меди(II) с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона при 298 К (1 – экспериментальная кривая, 2 – теоретическая кривая).

Для объективного подтверждения правильности предложенной интерпретации спектров, а также для более точного определения параметров спинового гамильтониана было выполнено теоретическое моделирование с использованием эффективного спинового гамильтониана (2)

$$H = \beta SgH + S(A/2)(I_1 + I_2) \quad (2)$$

Параметры ширины линий задавались следующим выражением:

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (3)$$

Учитывался также вклад, обусловленный внутримолекулярными движениями в биядерном комплексе вокруг полиметиленового мостика:

$$\Delta H_p(1,2) = \delta(m_{11} - m_{12})^2 \quad (4)$$

где,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  – варьируемые параметры ширины линий,  $m_i$  – проекция ядерного спина [2]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1.  
Параметры спектров ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксиацетофенона

Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	Параметры ширины линий, Гс				$\sigma, \%$
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	
3.1	2,110	38,2	29,5	3,0	-0,5	2,1	2,1
3.2	2,112	38,1	32,2	9,5	1,0	3,4	3,4
3.3	2,117	39,8	32,0	7,6	-1,1	5,3	5,3
3.4	2,112	40,3	32,6	8,9	-0,3	7,5	7,5
3.5	2,110	72,1	50,6	10,0	1,1	-	-

Увеличение длины полиметиленовой цепочки, разделяющей координационные полиэдры, до пяти звеньев приводит к уменьшению энергии обменного взаимодействия, и в спектре ЭПР комплекса 3.5 регистрируется обычный для моноядерных комплексов меди(II) изотропный сигнал из четырех линий СТС от одного ядра со значением константы  $a = 72,1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Спектр ЭПР замороженного при 77 К раствора комплекса на основе малоновой кислоты (комплекс 3.1) представляет собой суперпозицию тонкой и сверхтонкой структуры ( $g_{\perp} = 2,05$ ;  $g_{\parallel} = 2,14$ ;  $D_{\parallel} = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ;  $a = 69,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). Семь линий, расположенные в слабом поле, интерпретированы как СТС от двух ядер меди. Две слабые линии, наложенные на сигнал перпендикулярной ориентации, отнесены ко второй компоненте тонкой структуры. Особенно отчетливо ТС проявляется на второй производной спектра (рис. 4).

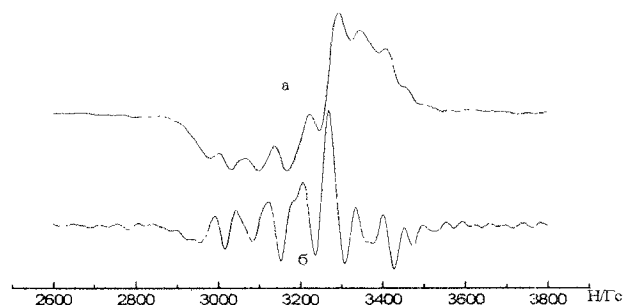


Рис. 4. Спектр ЭПР комплекса меди(II) с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 2-гидроксиацетофенона при 77К (а – первая производная, б – вторая производная)

Пять из семи линий сверхтонкой структуры от двух ядер меди видны в спектре ЭПР замороженного раствора комплекса **3.2** с двумя метиленовыми звеньями, однако тонкая структура не разрешается. При увеличении длины полиметиленовой цепочки до 3-4 звеньев СТС из семи линий исчезает, и в параллельной ориентации наблюдается плохо разрешенная сверхтонкая структура от одного ядра меди с константой 144-155 Гс. Дальнейшее увеличение длины полиметиленовой цепочки приводит к появлению хорошо разрешенной СТС из четырех линий с константой 185 Гс.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что обменные взаимодействия реализуются и в замороженных растворах спейсированных димеров **3.n**, однако расстояние, на которые они распространяются, меньше, что может говорить о значительной роли динамических эффектов в проведении спин-спиновых взаимодействий.

Для изучения влияния природы заместителей в ароматическом кольце исследуемых координационных соединений на обменные взаимодействия были проанализированы спектры ЭПР комплексов на основе ацилдигидразонов 5-метил-2-гидроксиацетофенона, 5-хлор-2-гидроксиацетофенона, 5-бром-2-гидроксиацетофенона и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона (соединения **4.n-7.n**) [19, 21 – 23].

Установлено, что спектр ЭПР поликристаллического образца комплекса **6.1** при комнатной температуре содержит интенсивную обменно-суженую линию с  $g$ -фактором, равным 2,11. Понижение температуры до 77 К приводит к заметному увеличению интенсивности поглощения, и в области слабых полей проявляется очень слабый сигнал запрещенного перехода ( $\Delta M_S = 2$ ) с  $g = 4,18$ . В спектрах ЭПР поликристаллических образцов соединений **4.n-7.n** запрещенный переход не проявляется, наблюдается только интенсивный сигнал разрешенного перехода ( $\Delta M_S = 1$ ) с величиной  $g$ -фактора  $\approx 2,1$ .

Спектры ЭПР жидких растворов соединений **4.n-7.n** принципиально не отличаются от спектров комплексов на основе незамещенного 2-гидроксиацетофенона. Семь линий СТС с половинным значением константы, свидетельствующие о реализации обменных взаимодействий, разрешаются в спектрах ЭПР жидких растворов комплексов на основе малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой кислоты, независимо от природы заместителей. В спектрах ЭПР димеров с пятью метиленовыми звеньями в спейсере наблюдаются четыре линии СТС от одного ядра атома меди, что свидетельствует о независимом поведении парамагнитных центров.

Вид спектров ЭПР замороженных растворов димеров на основе арилзамещенных жирно-ароматических кетонов характерен для аксиально-симметричных систем. Семь линий СТС разрешаются в параллельной ориентации для комплексов на основе малоновой и янтарной кислот. Для комплексов **4.2, 5.1, 6.1** в спектре ЭПР наблюдается тонкая структура с  $D_{\parallel} = 48 \cdot 10^{-4}, 78,5 \cdot 10^{-4}, 74,0 \cdot 10^{-4}$  см<sup>-1</sup> соответственно.

Величина параметра начального расщепления позволяет оценить обменный параметр (-2J). Известно, что, параметр D может быть представлен как сумма обменного и диполь-дипольного вклада:

$$D = D_{ech} + D_{dd} \quad (5)$$

В приближении точечных диполей:

$$D_{dd} = -(g_{\parallel}^2 - 1/2g_{\perp}^2)\beta^2/r^3 \quad (6)$$

Для  $D_{ech}$  справедлива следующая оценка:

$$D_{ech} = (\Delta g/g)^2 \cdot (-2J'), \quad (7)$$

где  $\Delta g$  – отклонение g-фактора магнитного иона от значения g-фактора свободного электрона;  $-2J'$  – параметр обменного взаимодействия в возбужденном состоянии димера.

Подстановка полученных данных в приведенные выше формулы, с учетом того, что параметр начального расщепления может иметь как положительное, так и отрицательное значение, приводит к величине  $-2J' \approx 2$  или  $6$  см<sup>-1</sup>. И хотя известно, что величина обменного параметра в основном и возбужденном состоянии димера могут значительно отличаться, полученные значения могут быть использованы для оценки  $-2J$  [23].

Спектры ЭПР жидких и замороженных растворов комплексов **4.n-7.n** позволяет сделать вывод о малой чувствительности обменных взаимодействий к природе заместителей в пятом положении бензольного кольца ацилдигидразонов жирно-ароматического кетонов. Из литературных данных известно, что для комплексов меди с салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот введение в бензольное кольцо заместителей разной природы снижает границу проводимости обменных взаимодействий плотности через полиметиленовую цепочку до 3-х звеньев. Различие в поведении комплексов с очень близкой молекулярной структурой можно

объяснить положительным индукционным и мезомерным эффектом метильной группы, которая "накачивает" электронную плотность в хелатный цикл и способствует переносу спиновой плотности через полиметиленовую цепочку. В связи с этим представлялось интересным проверить возможность увеличения проводимости слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку за счет дальнейшего увеличения электронодонорного характера алифатического радикала. С этой целью были исследованы спектры ЭПР координационных соединений меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксипропиофенона [17,18].

Спектры ЭПР комплексов **8.n** показывают, что увеличение положительного индукционного эффекта углеводородного радикала жирно-ароматического кетона не позволяет отодвинуть границу проведения слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку. В спектрах комплексов **8.2 – 8.4** проявляется СТС из семи линий с половинной константой ( $g = 2,112$ ;  $a_{Cu} = 30,0 - 39,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ). Увеличение длины полиметиленовой цепочки до 5 звеньев подавляет слабые обменные взаимодействия и в спектре ЭПР комплекса **8.5** наблюдается СТС из четырех линий со следующими параметрами спинового гамильтониана:  $g = 2,109$ ;  $a_{Cu} = 73,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Исследования спейсерированных димеров на основе ацилдигидразонов жирно-ароматических кетонов показали, что, несмотря на большое расстояние между парамагнитными центрами, в спектрах ЭПР содержатся признаки, характерные для обменных димеров, а именно:

- сигнал "запрещенного" перехода в области слабых полей;
- тонкая структура;
- сверхтонкая структура из семи линий как результат взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди.

Был проведен детальный анализ возможных каналов обменного взаимодействия в исследуемых соединениях:

1. Образование димерных фрагментов  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  с участием феноксимостиков.
2. Стэкинг-взаимодействие между соседними молекулами за счет ароматических колец лиганда и хелатных циклов комплекса.
3. Сверхобмен через полиметилснновый мостик в пределах одной молекулы.

Условия записи спектров ЭПР позволяют отбросить первый из рассматриваемых механизмов. Образование димерных фрагментов  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  за счет дополнительной координации донорных атомов кислорода соседних молекул невозможно по причине избытка основания Льюиса (пиридин или морфолин), что обычно приводит к разрыву феноксимостиков [6].

Межмолекулярное стэкинг-взаимодействие между ароматическими кольцами и хелатными циклами было обнаружено при рентгеноструктурном исследовании комплекса меди на основе малонилгидразола 5-нитро-2-гидроксиацетофенона [19]. Известно, что образование обменных каналов за счет взаимодействия данного типа может приводить к появлению семи линий СТС в концентрированных растворах. Уменьшение концентрации приводит к диссоциации молекулярных ассоциатов и



появлению СТС из четырех линий [24]. Спектры исследуемых спейсерированных димеров не зависят от концентрации, что позволяет исключить подобный канал обмена.

Появление семи линий в спектре ЭПР за счет диссоциации исследуемых спейсерированных димеров и наложение сигналов от разных частиц маловероятно по причине высокой устойчивости комплексов данного типа.

Таким образом, в качестве единственно возможного механизма обменного взаимодействия представляется сверхобмен в пределах одной молекулы по цепочке  $\sigma$ -связей полиметиленового мостика.

Как известно, механизм сверхобмена реализуется за счет делокализации неспаренных электронов по протяженным МО, включающим орбитали мостиковых лигандов [1 – 3]. Представлялось интересным проверить возможность образования подобных МО в исследуемых координационных соединениях. С этой целью был выполнен квантовомеханический расчет биядерного комплекса меди (II) с адипоилгидразоном 2-гидроксипропиофенона с использованием программы GAMESS 2002. В качестве исходных использовались координаты атомов, полученные в результате рентгеноструктурного анализа. Волновые функции молекулярных орбиталей представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\Psi = \sum_n c_n \phi_n, \quad (8)$$

где  $\phi_i$  - соответствующая АО из атомного базиса;  $c$  – нормировочный множитель.

Согласно полученным данным, каждый из неспаренных электронов делокализован по хелатным циклам и бензольным кольцам двух координационных полиэдров. Основной вклад в МО, содержащие неспаренные электроны, дают  $2p_z$ -орбитали атомов кислорода и азота координированного ацилдигидразона ( $c = 0,14-0,28$ ), а также атомы углерода бензольного кольца ( $c = 0,05-0,22$ ). Перенос спиновой плотности между координационными полиэдрами происходит по цепочке  $\sigma$ -связей полиметиленового мостика, причем в высшую занятую молекулярную орбиталь заметный вклад дают  $p_z$ -орбитали атомов углерода ( $c = 0,02$ ).

## ВЫВОДЫ

Синтезирован и исследован новый класс спейсерированных димеров меди (II) в спектрах ЭПР которых, несмотря на большое расстояние металл ... металл наблюдаются признаки слабого обменного взаимодействия между парамагнитными центрами. Показано, что механизм данного взаимодействия может быть обусловлен образованием протяженных молекулярных орбиталей, содержащих неспаренные электроны.

## Список литературы

1. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. – М.: Наука, 1988. – 181 с.
2. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. – М.: Наука, 1993. – 399 с.
3. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. – С-Пб: Наука, 1994. – 272 с.
4. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975. – 560 с.
5. Smith T.D., Pilbrow Y.R. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra // *Coord. Chem. Rev.* – 1974. – Vol. 13, № 2/3. – P. 173-278.
6. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков, В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. – М.: Наука, 1990. – 112 с.
7. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. Антиферромагнитный обмен по цепочке  $\sigma$ -связей в биядерных комплексах Cu(II) // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 303. – С. 139-144.
8. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях // Координац. химия. – 1992. – Т. 18, № 7. – С. 699-728.
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., Зуб В.Я. и др. Изучение обменного взаимодействия между катионами меди(II) в комплексах с дигидразонами ацетилацетона и дикарбоновых кислот // Ученые записки Симферопольского государственного университета. – 1998. – № 7(46). – С. 190-195.
11. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. и др. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди (II) на основе дигидразона ацетилацетона и глутаровой кислоты // Координац. химия. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 356-358.
12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д. и др. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами фторированных  $\beta$ -дикетонов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – № 4. – С. 585-589.
13. 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. химия. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010-1015.
14. Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper (II) complex // *Mendeleev Commun.* – 1999. – № 4. – P. 129-130.
15. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. и др. Исследование обменных взаимодействий через цепь  $\sigma$ -связей в комплексах меди с салицилиденгидразонами дикарбоновых кислот методом спектроскопии ЭПР // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 3. – С. 9-12.
16. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. и др. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди (II) с ацилдигидразонами салицилового альдегида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 5. – С. 777-783.
17. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н. и др. Строение и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилбисгидразоном 2-гидроксипропиофенона // Докл. АН. – 2003. – Т. 390, № 3. – С. 627-630.
18. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н. и др. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидроксипропиофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004. – № 5. – С. 740-743.
19. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Зуб В.Я. и др. Синтез и исследование спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром- и 5-нитро-2-гидроксиацетофенона. // Тез. доп. XVI Укр. конф. з неорг. хімії. – Ужгород. – 2004. – С. 47.
20. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразонами 2-оксиацетофенона методом ЭПР // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – № 12. – С. 2107-2111.

21. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Слабые обменные взаимодействия между парамагнитными ионами в биядерных комплексах ацилдигидразонов // Ученые записки ТНУ. – 2003. – Т. 16(55), №1, Биология, химия. – С. 100-112.
22. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразонами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. – № 6. – С. 1230-1233.
23. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Спектры ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов 5-бром-2-гидроксиацетофенона и алифатических дикарбоновых кислот // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 8. – С. 1752-1758.
24. Das S., Muthukumaragopal G. P., Pal S. et al. A one-dimensional assembly of a square-planar copper(II) complex with alternating short and long Cu...Cu distances. Metal ion spin-exchange via  $\pi$ - $\pi$  interactions // New J. Chem. – 2003. – Vol. 7. – P. 1102–1107.

*Поступила в редакцию 24.02.2006 г.*