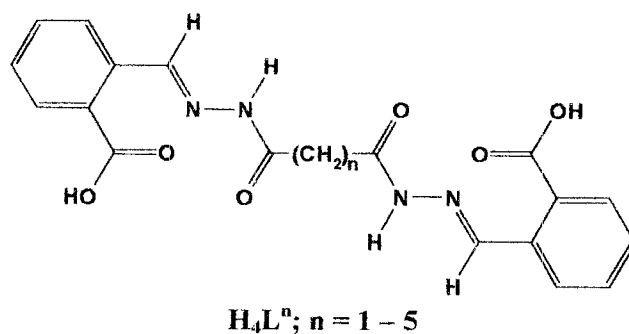


УДК 546.562 + 547.288.3

ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ ФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА

Обух А. И., Шульгин В. Ф., Ларин Г. М.

В последнее время повышенное внимание уделяется исследованию обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II), координационные полиэдры которых соединены углеводородным мостиком. Особый интерес представляют димеры с алифатическим спейсером, хорошо растворимые в малополярных органических растворителях, что позволяет исследовать данные комплексы методами спектроскопии ЭПР в жидких растворах. Удобным классом органических лигандов, позволяющим получать комплексы с алифатическим спейсером, являются гидразоны дикарбоновых кислот. К настоящему времени в литературе описаны три класса спейсированных димеров со слабым антиферромагнетизмом, синтезированные на основе ацилдигидразонов β -дикетонных [1 – 4], салицилового альдегида [5 – 9] и 2-гидроксиацетофенона [10 – 11]. Задачей настоящей работы является синтез и исследование методом ЭПР биядерных комплексов ацилдигидразонов фталового альдегида (H_4L^n).



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ацилдигидразоны фталового альдегида синтезированы по следующей методике. К суспензии, содержащей 10 ммоль дигидразида соответствующей дикарбоновой кислоты (от малоновой до пимелиновой) в 50 мл EtOH, добавили 20 ммоль фталового альдегида. Смесь кипятили при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения дигидразида (1-3 часа). Выпавший осадок отфильтровали, промыли этанолом и высушили на воздухе. Выход

ацилдигидразонов составил 85-90 %. Строение полученных соединений было доказано методом ИК- и ПМР-спектроскопии.

Синтез исследуемых координационных соединений осуществлён следующим образом. К суспензии 5 ммоль соответствующего ацилдигидразона в 40 мл этанола добавили 10 ммоль моногидрата ацетата меди(II) и 0,5 мл 25 % раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали при слабом нагревании до исчезновения кристаллов соли (3-5 часа). Выделившееся мелкокристаллическое вещество светло-зелёного цвета отфильтровали, промыли этанолом, высушили и растворили в избытке пиридина. Полученный раствор отфильтровали, фильтрат упарили и сушили на воздухе до исчезновения запаха пиридина. Полученные комплексы представляют собой мелкокристаллические вещества тёмно-зелёного цвета, плохо растворимые в воде и спирте, хорошо растворимые в пиридине. По данным элементного и термогравиметрического анализа состав комплексов отвечает формуле $\text{Cu}_2\text{L}^n \cdot n\text{Py} \cdot m\text{Solv}$ (где H_4L^n - соответствующий ацилдигидразон, номер соединения совпадает с длиной полиметиленовой цепочки).

$\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 4\text{Py} \cdot 2\text{EtOH}$ (I). Найдено, %: C – 55,69; H – 4,77; Cu – 12,98. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$ вычислено, %: C – 55,65; H – 4,67; Cu – 13,70. ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1650, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1490.

$\text{Cu}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Найдено, %: C – 50,09; H – 5,84; Cu – 15,26. Для $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$ вычислено, %: C – 49,93; H – 5,14; Cu – 15,55. ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1660, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1500.

$\text{Cu}_2\text{L}^3 \cdot 4\text{Py} \cdot \text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III). Найдено, %: C – 53,80; H – 4,44; Cu – 12,84. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$ вычислено, %: C – 53,57; H – 4,98; Cu – 13,19. ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1655, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1490.

$\text{Cu}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{Py} \cdot 2\text{EtOH}$ (IV). Найдено, %: C – 51,70; H – 4,55; Cu – 14,56. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$ вычислено, %: C – 51,36; H – 4,75; Cu – 15,10. ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1650, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1490.

$\text{Cu}_2\text{L}^5 \cdot 3\text{Py} \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (V). Найдено, %: C – 54,40; H – 4,72; Cu – 14,58. Для $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_8$ вычислено, %: C – 54,78; H – 5,13; Cu – 14,50. ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{C}=\text{N})$ - 1640, $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{O}-)$ - 1500.

Термограммы 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 спектрофотометре Specord - 75IR. Спектры ЭПР записаны на приборе ADANI PS 100.X в X-диапазоне при концентрации комплексов $1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве растворителя использована смесь пиридина с толуолом (1 : 5 по объёму). Теоретическое моделирование спектров выполнено с помощью комплекса программ, описанного в монографии [12]. 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

ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ

сумма функции Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации одноцентровые вклады в ширину линии задавались выражением

$$\Delta H_p(i) = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (1)$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным термогравиметрического анализа процесс десольватации соединений I-V протекает в интервале температур от 30°C до 220-260°C и сопровождается слабым экзотермическим эффектом (табл. 1). Сразу же после окончания процесса десольватации начинается термоокислительная деструкция органического лиганда. Процесс сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 480-490°C и заканчивается при 520-580°C.

Таблица 1.

Результаты термогравиметрического анализа

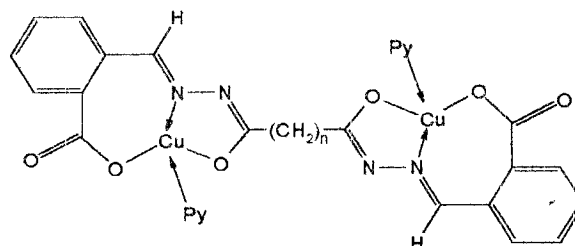
Соединение	Десольватация		Разложение	
	Интервал температур по ТГ, °С	T _{min} на кривой ДТА, °С	Интервал температур по ТГ, °С	T _{max} на кривой ДТА, °С
I	30-220	180 (-)	220-580	480 (+)
II	30-250	140 (-)	250-520	480 (+)
III	30-220	110 (-)	220-540	480 (+)
IV	30-240	140 (-)	240-520	480 (+)
V	30-260	100 (-)	260-540	490 (+)

(-) – эндотермический эффект;

(+) – экзотермический эффект.

Анализ ИК-спектров соединений I-V свидетельствует о переходе лиганда в четырёхкратно депротонированную имидольную форму. В спектрах комплексов исчезает полоса “амид-I”, наблюдаемая в ИК-спектрах свободных ацилдигидразонов фталевого альдегида при 1640-1630 см⁻¹, и появляются две новые полосы поглощения с максимумами в области 1620-1590 см⁻¹ (валентные колебания группировки >C=N-N=C<) и 1500-1490 см⁻¹ (валентные колебания связи углерод-кислород -N=C-O-), а так же регистрируется новая полоса в области ~1650 см⁻¹ (валентные колебания связи C=N группы -N=C-O-), что в совокупности данных свидетельствует о депротонировании атома азота гидразонной группировки и координировании атома кислорода карбонильной группы лиганда в процессе комплексообразования с образованием 5 и 7-членных хелатных циклов.

Спектры ЭПР жидких растворов комплексов I-V содержат изотропный сигнал из четырех линий сверхтонкой структуры (СТС) с соотношением интенсивностей 1:1:1:1 (рис. 1,а) и параметрами $g = 2.129-2,142$, $A = 49.7-52.9$ Гс, который является обычным для моноядерных комплексов меди(II).



В спектрах ЭПР замороженных при 77 К растворов комплексов I-V (рис. 1,б) наблюдается анизотропный сигнал, характерный для систем с аксиальной симметрией ($g_{\parallel} = 2.36$ и $g_{\perp} = 2.03$). В параллельной ориентации проявляется СТС от ядра одного атома меди с константой $A = 155-160$ Гс, что указывает на отсутствие обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. При этом с изменением длины полиметиленовой цепочки общий вид спектра, параметры спин-гамильтониана и параметры ширины линий заметно не изменяются (табл. 2).

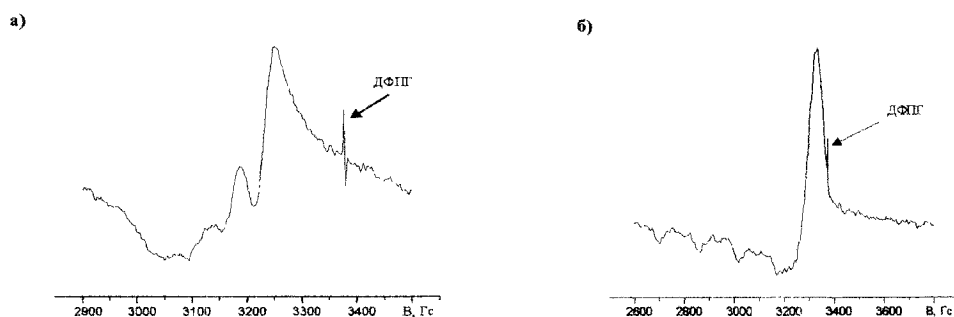


Рис. 1. Спектры ЭПР раствора комплекса меди(II) на основе ацилдигидразона малоновой кислоты и фталевого альдегида при 293 К (а) и 77 К (б).

Подавление слабых обменных взаимодействий, между парамагнитными центрами в исследуемых комплексах, можно объяснить уменьшением спиновой плотности в координационном полиэдре, за счет отрицательного индуктивного эффекта атомов кислорода карбоксильной группировки лиганда.

Таблица 2.
Параметры спектров ЭПР спейсерированных димеров меди(II) на основе ацилдигидразонов фталевого альдегида

Соединение	g	$a_{Cu} \cdot 10^4, \text{ см}^{-1}$	$\delta, \%$	g_{\parallel}	$A_{\parallel}, \text{ Гс}$	g_{\perp}
I	2.142	51.8	4.9	2.34	158	2.04
II	2.139	49.7	3.5	2.37	160	2.04
III	2.129	50.6	4.1	2.37	155	2.03
IV	2.142	51.9	3.1	2.37	160	2.03
V	2.142	52.9	3.1	2.37	158	2.03

ВЫВОДЫ

Синтезирован и изучен новый тип спейсерированных димеров меди(II), в которых координационные полиэдры связаны алифатическим спейсером разной длины. В спектрах ЭПР исследуемых биядерных комплексов отсутствуют признаки слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Список литературы

1. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах меди(II) / Г.М. Ларин, Б.Б. Умаров, В.В. Минин и др. // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 303. – С. 139-144.
2. 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.
3. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди с дигидразами ацетилацетона и дикарбоновых кислот / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит и др. // Координац. химия. – 1999. – Т. 25. – № 5. – С. 356-358.
4. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами фторированных β -дикетонатов / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.Д. Мельникова и др. // Известия РАН. Серия химическая. – 2002. – № 4. – С. 585-589.
5. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ларин Г.М. Координационные соединения меди(II) с бис(салицилиден)гидразами дикарбоновых кислот // Координац. химия. – 1998. – Т. 24. – № 3. – С. 222-227.
6. 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.
7. 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.
8. Синтез и исследование методами спектроскопии ЭПР внутрикомплексных соединений меди(II) с арилзамещенными салицилиденгидразами дикарбоновых кислот / В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит, Г.М. Ларин и др. // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66. – № 11. – С. 10-13.
9. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с салицилиденгидразами / Г.М. Ларин, В.Ф. Шульгин, Е.А. Сарнит и др. // Известия РАН. Серия химическая. – 2001. – № 5. – С. 777-783.
10. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных мономерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами 2-оксиацетофенона методами спектроскопии ЭПР / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Г.М. Ларин и др. // Известия РАН. Серия химическая. – 2002. – № 12. – С. 2107-2111.
11. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона / В.Ф. Шульгин, А.Н. Гусев, Г.М. Ларин и др. // Известия РАН. Серия химическая. – 2003. – № 6. – С. 1230-1233.
12. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. – М.: Наука, 1993. – 399 с.

Поступила в редакцию 24.02.2006 г.