

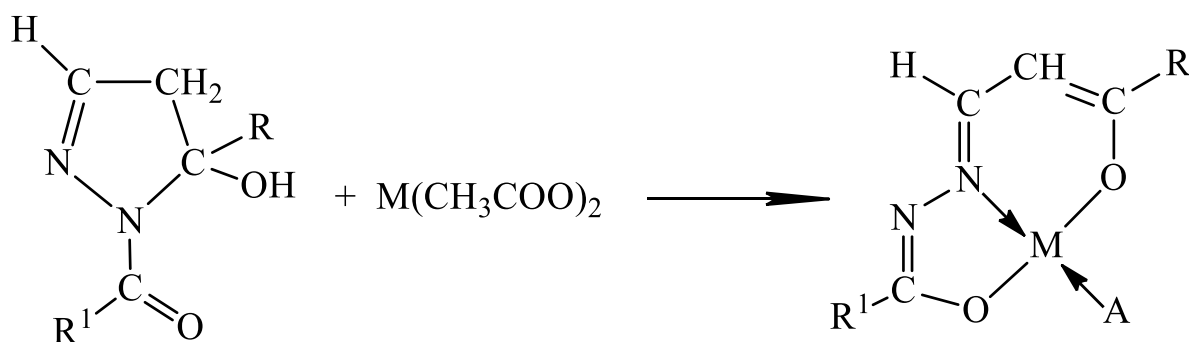
УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

**ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С АЦИЛ- И
 АРОИЛГИДРАЗОНАМИ ФОРМИЛПИНАКОЛИНА И
 БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА**

**Б.Б. Умаров, д.х.н., профессор, М.А. Турсунов, докторант, К.Г. Аvezов,
 PhD, Д.А. Бахронова II курс магистрант, С.А. Кароматов I курс
 магистрант.**

Бухарский государственный университет,
 г. Бухара

Взаимодействием водно-аммиачного раствора ацетата меди(II) со спиртовыми растворами эквимольного количества лигандов H_2L синтезированы комплексы состава $CuL \cdot NH_3$. По результатам ИК спектров комплексов плоско-квадратного полиэдра приписано следующее строение:



$R=C(CH_3)_3$, $R^1=C_6H_5$, $A=NH_3$, $M=Cu(II)$, $(CuL^1 \cdot NH_3)$, $n-(CH_3)_2NC_6H_4$
 $(CuL^2 \cdot NH_3)$, $m-NO_2C_6H_4$ $(CuL^3 \cdot NH_3)$, $n-CH_3C_6H_4$ $(CuL^4 \cdot NH_3)$; $R=R^1=C_6H_5$,
 $A=NH_3$, $(CuL^5 \cdot NH_3)$, $A=Py$ $(CuL^5 \cdot Py)$;

Установлено, что полученные комплексы имеют эффективный магнитный момент равный 1,73-1,74 М.Б., рассчитанный по формуле $\mu_{эфф.} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ который практически не зависит от температуры. В твердых поликристаллических образцах этих комплексов отсутствуют линии “запрещенных” переходов в низких полях при $H \cong 1700$ э. Эти показатели магнитных моментов свидетельствуют о том, что все молекулы комплексов являются мономерными и нет антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [28,36,165-174]. Влияние заместителей гидразоного

фрагмента на электронные свойства комплексов меди(II) было изучено методом ЭПР в растворе толуола или хлороформа при комнатной температуре.

Исследованные нами комплексы в растворах имеют изотропные спектры ЭПР, аналогичные ранее изученным соединениям и характерны для моноядерных комплексов меди(II). Например, спектр ЭПР комплексного соединения $\text{CuL} \cdot \text{NH}_3$ имеет четыре линии СТС с различной шириной и интенсивностью (рис. 1а), представляет собой суперпозицию спектров от ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}}=3/2$). Все это однозначно свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла меди(II) с *транс*-расположенными атомами $[\text{N}_2\text{O}_2]$. Различная ширина линий СТС для проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннелля, пара-метры которых приведены в табл. 1. Спектры всех комплексных соединений меди(II) описываются изотропным спин-гамильтонианом (СГ) вида (1):

$$H = g \cdot \beta \cdot H_o \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + a_{\text{Nj}} \cdot I_{\text{Nj}} \cdot S \quad (1)$$

Ширина линий спектров ЭПР для комплексных соединений меди(II) описывается следующим уравнением (2):

$$H = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (2)$$

В изученных соединениях меди(II) неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали типа B_{1g} .

$$\varphi_{B_{1g}} = \alpha \cdot d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha' \cdot (\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (3)$$

где α^2 и $(\alpha')^2$ – коэффициенты при атомных орбиталях меди ($d_{x^2-y^2}$) и атомов лигандов (σ_i), соответственно. Семантическое значение коэффициента α в уравнении (6) можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали $|d_{x^2-y^2}\rangle$. Тогда величина $(\alpha')^2$, естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона на орбитали атомов лигандов. Если α^2 и $(\alpha')^2$ равны 0,5, то связь металл-лиганд в комплексах является ковалентной. В случае же, если $\alpha^2=1$ и $(\alpha')^2=0$, характер связи будет чисто ионной.

Анализ спектров ЭПР показывает (табл. 1), что введение электронодонорных или электроноакцепторных групп в *para*-положении бензольного ядра гидразидного фрагмента молекулы лиганда заметно влияет на характер

спектра ЭПР. Возможна делокализация неспаренного электрона на атомах лигандов не только через σ - связи но и по π - связям, в частности по π - орби-

Таблица 1.

Параметры спектров ЭПР комплексных соединений меди(II)
в растворе толуола при комнатной температуре

Соединение	$\langle g \rangle, \pm 0,0001$	$a_{Cu}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	α^2
$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$	2,0940	0,0088	0,80
$\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$	2,0947	0,0089	0,81
$\text{CuL}^3 \cdot \text{NH}_3$	2,0945	0,0087	0,78
$\text{CuL}^4 \cdot \text{NH}_3$	2,095	0,0089	0,80
$\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$	2,0949	0,0087	0,81
$\text{CuL}^5 \cdot \text{Py}$	2,0887	0,0088	0,77

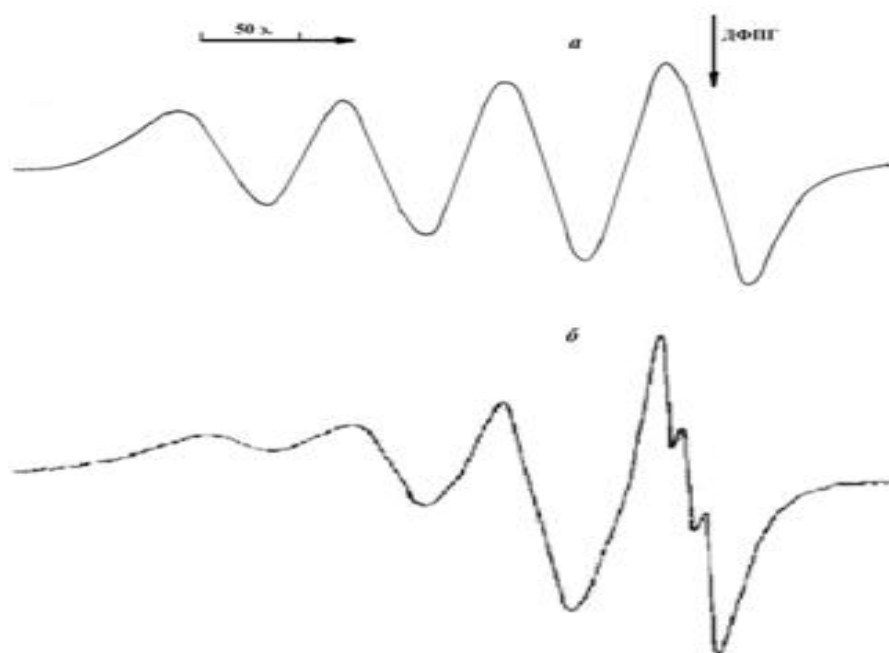


Рис. 1. Спектр ЭПР комплексных соединений: $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ на основе бензоилгидразона формилпинаколина в растворе толуола – (а), $\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$ на основе бензоилгидразона бензоилуксусного альдегида в растворе пиридина – (б) при 293 К.

талям пиридина и d-электронами центрального атома-комплексобразователя, что свидетельствует о наличии дативной связи между $\text{Cu} \rightarrow \text{Py}$. При переходе от неполярных растворителей к сильнополярным, таким как Py,

ДМСО, ДМФА приводит к изменениям в спектре ЭПР растворов при комнатной температуре.