

# ЕПР-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОПОЛІЯДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ ТА $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}/\text{Cd}^{\text{II}}$ З ДІЕТАНОЛАМІНОМ

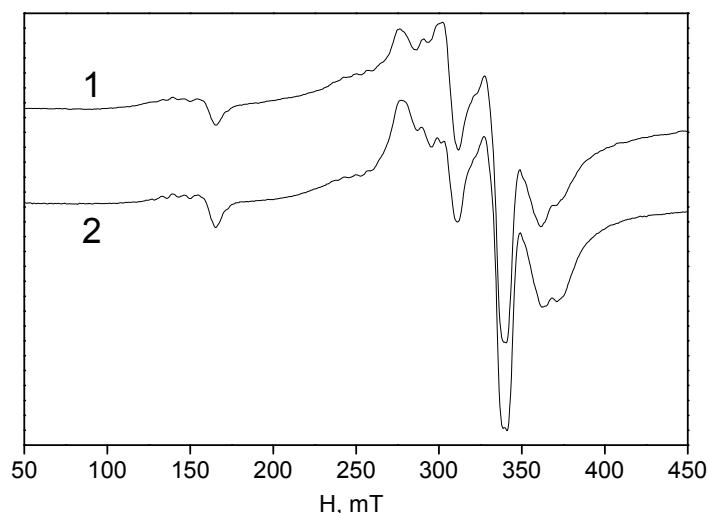
*Нестеров Д.С., Маханькова В.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Гетерополяядерні комплекси  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2][\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NCS})]_2\text{X}_2$  [ $\text{X} = \text{NCS}$  (**1**),  $\text{Br}$  (**2**),  $\text{Cl}$ ;  $\text{H}_2\text{L} = \text{діетаноламін}$ ],  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{Cd}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{L})_2(\text{NCS})\text{X}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  [ $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  (**3**)] були одержані як результат взаємодії у системі  $\text{Cu}-\text{Co}(\text{NCS})_2-(\text{Ni}/\text{Cd})\text{X}_2-\text{H}_2\text{L}-\text{Solv}$ .

Одержані комплекси, охарактеризовано методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії та магнетохімії. Для окремих сполук був зроблений повний рентгеноструктурний аналіз, котрий показав, що комплекс **3** має у кристалічному стані молекулярну будову. Комплексні катіони  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$  та нейтральні гетеробіметалічні фрагменти  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NCS})]$  у кристалі комплексу **1** з'єднані системою водневих зв'язків за участю некоординованих аніонів. Комплекс **2** має подібну будову.

Характер залежності магнітного моменту від температури свідчить, що в усіх випадках комплекси є парамагнітними, що узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу. ЕПР-спектри кристалічних зразків всіх комплексів подібні та мають вигляд, характерний для



атома міді в аксіальному оточенні з основним станом  $d_{x^2-y^2}$ . ЕПР-спектри диметилформамідних (рис.) та метанольних розчинів комплексів **1** та **2** (при 77 К) мають вигляд, характерний для спектрів триплетного стану з досить чітким сигналом на "половині поля" (близько 160 мТ). Надтонка структура від двох спарених атомів міді(II) наявна для  $\Delta M_S=1$  та  $\Delta M_S=2$  переходів. Детальний аналіз спектрів показав наявність у ньому двох триплетних сигналів з різними параметрами, які залежать від складу

комплексу та використаного розчинника. Триплетний сигнал у розчинах комплексу **3** має набагато меншу інтенсивність.

У спектрах, знятих відразу після розчинення зразка, домінуючим є сигнал від мономерної міді; інтенсивність триплетного сигналу у цей період дуже невелика. З часом ця інтенсивність зростає, досягаючи максимума, після чого зміни у спектрах вже не спостерігаються. Така незвична поведінка може бути пояснена дисоціацією комплексів у розчині та наступною димеризацією утворених фрагментів, що містять мідь та кобальт. Це підтверджується значною схожістю ЕПР-спектрів досліджених сполук та спектрів ряду раніше вивчених гетеробіметалічних комплексів загального вигляду  $[\text{Cu}_2\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{L})_4]\text{X}_2(\text{Solv})_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{O}_2\text{CMe}$ ,  $\text{I}$ ;  $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{ДМФА}$ ;  $n = 1-4$ ), які мають однаковий вид спектра як у кристалічному стані, так і в розчині. Наявність у спектрі сигналу мономерної міді поряд з триплетним свідчить про рівновагу у розчині між димеризованими та вільними мідьмісними фрагментами.