

УДК 541.49:541.67

ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ  
С 2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ-2'-АМИНО-5'-ХЛОРТИОФЕНОЛОМА.С. Бурлов<sup>1</sup>, В.Г. Власенко<sup>2</sup>, С.А. Машенко<sup>1</sup>, Д.А. Гарновский<sup>1,3</sup>, А.И. Ураев<sup>1</sup>,  
С.И. Левченков<sup>3</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>4</sup>, Т.В. Лифинцева<sup>5</sup><sup>1</sup>НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия<sup>2</sup>НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: v\_vlasenko@rambler.ru

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия<sup>4</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия<sup>5</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 20 января 2014 г.

Синтезированы новый лиганд 2-тозиламинобензаль-2'-амино-5'-хлортиофенол, моно- и биядерный комплексы меди на его основе, строение которых охарактеризовано методами ИК, <sup>1</sup>Н ЯМР, магнетохимии. В биядерном комплексе меди реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами. Димерное строение комплекса меди подтверждено методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Обнаружено, что под действием пиридина димерный комплекс меди распадается с образованием парамагнитной мономерной структуры, в которой пиридин координирует к металлу по атому азота.

DOI: 10.15372/JSC20150317

**Ключевые слова:** азометины, металлохелаты, XANES, EXAFS, вейвлет-преобразование, локальная атомная структура.

## ВВЕДЕНИЕ

Молекулы тридентатных оснований Шиффа, содержащие протонодонорные группы в *орто*-положениях фенильных циклов, представляют большие возможности варьирования состава и строения комплексных соединений, получаемых на их основе. Особый интерес вызывают биядерные комплексы тридентатных азометиновых лигандов 2-тозиламинобензальдегида, салицилового альдегида, 2-гидрокси-1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-она (тиона) с 2-аминофенолами, 2-аминотиофенолами [1—13], арилгидразонами [14—16], β-аминовинилиминами [17], аминокспиртами [18, 19], 2-алкиламиноанилинами [7, 20—22], 1,2-диаминобензимидазолами, 1-аминобензимидазолин-2-тионами [6, 7], в которых реализуются биядерные структуры с антиферромагнитным или ферромагнитным обменным взаимодействием между атомами металлов.

В продолжение этих работ в настоящем исследовании проведено изучение строения моно- и биядерного комплексов меди, полученных на основе 2-тозиламинобензилиден-2'-амино-5'-хлортиофенола.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез металлокомплексов осуществлялся по схеме 1.

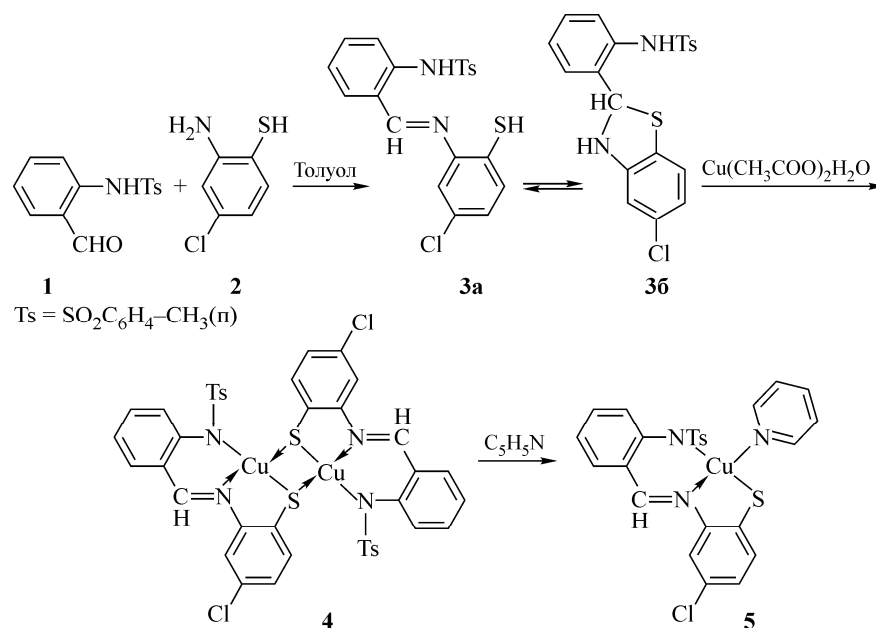


Схема 1

**Синтез азометина 3(а,б).** К раствору 0,275 г (0,001 молей) 2-тозиламинобензальдегида **1** в 20 мл толуола прибавляли раствор 0,16 г (0,001 молей) 2-амино-5-хлортиофенола **2** в 20 мл абсолютного толуола. Смесь кипятили с насадкой Дина-Старка до полного отделения воды в течение 2 ч. Выпавший по охлаждению осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси толуол:метанол (1:1). Светло-желтый порошок.  $T_{пл} = 234\text{—}235\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 52 %. Найдено, %: С 62,53, Н 4,49, N 7,41, S 8,35. Для C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> вычислено, %: С 62,41, Н 4,45, N 7,28, S 8,3. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3067 (NH), 1616 (C—N), 1341 ( $\nu_{as}$ SO<sub>2</sub>), 1159 ( $\nu_s$ SO<sub>2</sub>). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2,38 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 4,27 (1H, с, CH<sub>бензтиазолин</sub>), 6,42 (1H, с, NH<sub>бензтиазолин</sub>), 6,63—8,18 (11H, м, C<sub>Ar—H</sub>), 12,24 (1H, с, NH<sub>Ts</sub>).

**Синтез комплекса 4** осуществляли двумя методами (А и Б).

**Метод А.** К раствору 0,27 г (0,001 молей) 2-тозиламинобензальдегида **1** в 20 мл метанола прибавляли 0,16 г (0,001 молей) 2-амино-5-хлортиофенола **2**. Смесь кипятили в течение 1 ч, а затем прибавляли 0,2 г (0,001 молей) моногидрата ацетата меди в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавшие осадки отфильтровывали, промывали 2 раза по 5 мл метанолом, перекристаллизовывали из ДМФА, сушили в вакуум-сушильном шкафу при 200 °С.

**Метод Б.** К раствору 0,39 г (0,001 молей) **3б** в 30 мл метанола прибавляли раствор 0,2 г (0,001 молей) моногидрата ацетата меди в 10 мл метанола. Смесь кипятили в течение 2 ч. Выпавший осадок комплекса отфильтровывали, промывали метанолом, перекристаллизовывали из ДМФА и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 200 °С.

**Комплекс 4.** Темно-зеленый порошок,  $T_{пл} > 250\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 60 %. Найдено, %: С 50,45, Н 3,24, N 5,74, Cu 13,47. Для C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub> вычислено, %: С 50,20, Н 3,16, N 5,74, Cu 13,28. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1595 (CH=N), 1301 ( $\nu_{as}$ SO<sub>2</sub>), 1129 ( $\nu_s$ SO<sub>2</sub>). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO *d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м.д.: 2,35 (6H, с, CH<sub>3</sub>), 6,72—6,74 (22H, м, C<sub>Ar—H</sub>), 8,21 (2H, с, CH=N).

**Синтез комплекса 5.** Навеску 0,5 г комплекса **4** растворяли в 10 мл пиридина, кипятили в течение 30 мин. Выпавшие по охлаждению раствора кристаллы отфильтровывали, промывали горячим метанолом 2 раза по 5 мл и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при 200 °С. Темно-коричневые кристаллы.  $T_{пл} > 250\text{ }^\circ\text{C}$ . Выход 75 %. Найдено, %: С 57,28, Н 3,92, N 7,45,

Cu 12,13. Для  $C_{25}H_{20}ClN_3O_2S_2Cu$  вычислено, %: C 57,14, H 3,84, N 8,00, Cu 12,09. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1599 (CH=N), 1297, 1282 ( $\nu_{as}SO_2$ ), 1133 ( $\nu_sSO_2$ ), 1212, 696 (C—H)<sub>пу</sub>.

**Рентгеновские К-края поглощения** меди получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции "Структурного материаловедения" в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва) [23]. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2,5 ГэВ при токе 80—100 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристальный Si(111) монохроматор.

Обработку полученных спектров осуществляли путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка К-края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$ , после чего проводили Фурье-преобразование полученных EXAFS ( $\chi$ )-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов  $k$  от 2,5 до 13,0  $\text{\AA}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$ . Пороговую энергию ионизации  $E_0$  выбирали по значению максимума первой производной К-края и в дальнейшем варьировали при подгонке.

Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов меди определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала ( $\chi_{th}$ ) и выделенного из полного EXAFS-спектра ( $\chi_{data}$ ) методом Фурье-фильтрации. Указанную нелинейную подгонку проводили с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [24]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием программы FEFF7 [25] и атомных координат модельных соединений.

Число параметров, варьируемых при многосферной подгонке, не превышало числа независимых параметров  $N_{ind}$ , которое можно достоверно определить из данного EXAFS-спектра в заданных интервалах  $\Delta k$  и  $\Delta r$  как

$$N_{ind} = (2\Delta r\Delta k/\pi) + 1, \quad (1)$$

где  $\Delta k$  — анализируемая область EXAFS-спектра в пространстве волновых векторов фотоэлектрона;  $\Delta r$  — область  $R$ -пространства, в которой проводится Фурье-фильтрация.

В процессе подгонки минимизировали функцию

$$\chi^2 = \frac{N_{ind}}{N_{pts}e^2} \sum_{i=1}^{N_{pts}} \left\{ [\text{Re}(\tilde{\chi}_{data}(R_i) - \tilde{\chi}_{th}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\tilde{\chi}_{data}(R_i) - \tilde{\chi}_{th}(R_i))]^2 \right\}, \quad (2)$$

где  $N_{pts}$  — количество точек в подгоняемой области. Абсолютное значение среднеквадратичного отклонения между модельным и экспериментальным спектрами определяли  $\mathfrak{R}$ -фактором, который рассчитывали по формуле:

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[\text{Re}(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{data}(R_i) - \chi_{th}(R_i))]^2}{[\text{Re}(\chi_{data}(R_i))]^2 + [\text{Im}(\chi_{data}(R_i))]^2}. \quad (3)$$

Кроме традиционного подхода анализа EXAFS-спектра с использованием Фурье-преобразований применяли также метод вейвлет-преобразования (WT) для анализа функции  $\chi(k)$  [26—28]. В случае Фурье-преобразования  $\chi(k)$  спектров соединений с различным составом КС получают пики МФТ, из дальнейшего анализа которых невозможно точно определить состав соответствующих КС. Метод вейвлет-преобразования позволяет разделить рассеяние от атомов различного вида, находящихся в одной КС. Вейвлет-преобразование для анализа функции  $\chi(k)$  имеет вид:

$$W^{\psi}\chi(u, s) = \frac{1}{\sqrt{s}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \chi(k) \psi\left(\frac{k-u}{s}\right), \quad (4)$$

где  $\psi$  — материнский вейвлет; параметр  $u$  отвечает за сдвиг функции по оси  $k$ , а параметр  $s$  — за масштабирование всей вейвлет-функции, что является аналогом частоты в преобразовании Фурье. Для перехода в  $(k, R)$  пространство необходимо сделать соответствующую замену  $u = k$ ,  $s = 1/2r$ . При анализе EXAFS-спектров в основном применяется материнский вейвлет Морле

(Morlet) (5), который представляет собой плоскую волну, промодулированную гауссианом конечной ширины:

$$\psi_{\sigma\eta}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left( e^{i\eta t} - e^{-\frac{\eta^2 \sigma^2}{2}} \right) e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \quad (5)$$

где  $\eta$  — число осцилляций в вейвлет-функции или частота;  $\sigma$  — полуширина гауссового окна. Таким образом, вейвлет-преобразование EXAFS-функции аналогично Фурье-преобразованию, но проводится одновременно как в  $r$ -пространстве, так и в  $k$ -пространстве волновых векторов фотоэлектронных волн. Графическое представление вейвлет-преобразования имеет вид двумерного графика  $|W^\psi \chi(k,r)|^2$  (при фиксированных  $\eta$  и  $\sigma$ , формула 4), где локальные максимумы соответствуют рассеянию на атомах, для которых  $F_i(k)$  амплитуда обратного рассеяния существенно различна.

**Эффективные магнитные моменты** твердых комплексов **4**, **5** определяли по методу Фарадея в интервале температур 78—294 К. Расчет молярной магнитной восприимчивости с поправкой на диамагнетизм лиганда проводили, исходя из теоретических значений магнитной восприимчивости органических соединений [29]. В качестве эталона для калибровки использовали  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ .

**Спектры ЯМР  $^1\text{H}$**  снимали на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) в режиме внутренней стабилизации полярно-резонансной линии  $^2\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMSO}-d_6$ .

**ИК спектры** регистрировали на приборе Varian-3100 FT—IR Excalibur в порошках методом нарушенного полного внутреннего отражения.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно из литературы [30, 31], при конденсации 2-гидрокси(тозиламино) бензальдегидов с 2-аминотиофенолом образующиеся соединения существуют преимущественно в закрытой таутомерной бензтиазолиновой форме.

Согласно данным ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, соединение **3** также находится в бензтиазолиновой форме **3б**. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре **3б** наряду с сигналом NH протонов тозиламинного фрагмента при 12,24 м.д. наблюдаются сигналы CH и NH протонов бензтиазолинового фрагмента при 4,27 и 6,42 м.д. соответственно. В ИК спектре **3б** наблюдаются полосы поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3067 ( $\nu$  NH), 1616 ( $\nu$  CH—NH), 1341 ( $\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$ ), 1159 ( $\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$ ) и отсутствует характерная для орто-тиофенолов полоса поглощения валентных колебаний групп S—H, обычно проявляющихся в области 2510—2330  $\text{cm}^{-1}$ .

При взаимодействии лиганда **3б** с моногидратом ацетата меди бензтиазолиновая форма лиганда раскрывается, и в комплексообразование с ионом меди вступает уже азометиновая форма **3а** с образованием биядерного комплекса **4**. В ИК спектре комплекса **4** наблюдается исчезновение полос поглощения группы NH, проявляется полоса поглощения  $\nu$  CH=N при 1584  $\text{cm}^{-1}$ , а полосы поглощения  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  групп  $\text{SO}_2$  понижаются на 40 и 30  $\text{cm}^{-1}$  соответственно и проявляются при 1301 и 1129  $\text{cm}^{-1}$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР спектре комплекса **4** (комплекс диамагнитен) исчезают сигналы протонов NH тозиламинового, NH, CH бензтиазолинового фрагментов, а в области 8,21 м.д. проявляются сигналы азометиновых протонов. Такое спектральное поведение комплекса **4** свидетельствует о его хелатном строении. Согласно данным элементного анализа комплекс **4** имеет состав  $\text{CuL}$ .

Комплекс **4** диамагнитен уже при комнатной температуре и его магнитные свойства не меняются с ее понижением до 77 К, что является свидетельством его димерного строения  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  и наличием сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами меди в димерной молекуле.

Полученный ранее [3] аналогичный медный комплекс с кислородным мостиковым обменным фрагментом  $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \alpha \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Cu}$  также характеризуется антиферромагнитным обменным взаимодействием,  $\mu_{\text{эфф}}$  его меняется от 1,41 (297 К) до 0,69 М.Б. (78 К) с параметрами  $2J = -302 \text{ cm}^{-1}$ ,

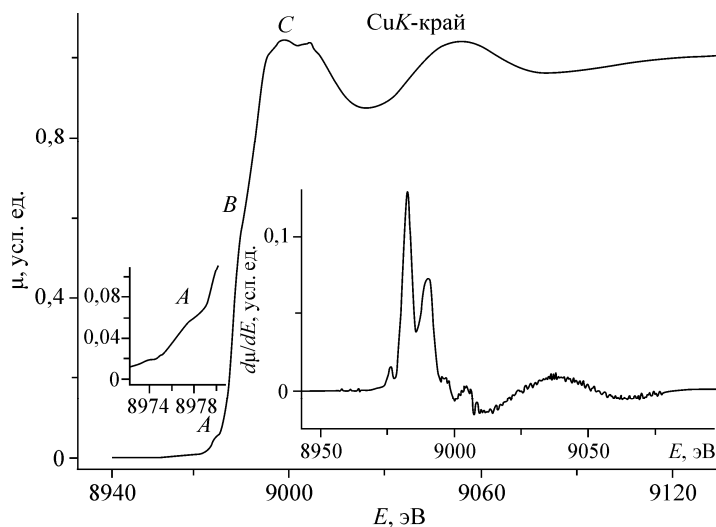


Рис. 1. Нормированный CuK-край поглощения для комплекса **4**.  
На вставках показаны предкраевая область и первые производные краев

$g = 2,00$ . Таким образом, замена мостиковых кислородных атомов в димерной молекуле на атомы серы приводит к значительному увеличению силы обменного взаимодействия, что обусловлено уплощением обменного фрагмента в молекуле комплекса **4**.

Димерное строение  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  комплекса **4** подтверждено методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 1 приведен нормированный XANES CuK-край рентгеновского спектра поглощения для комплекса **4**. На вставках к рисунку показана в большем масштабе предкраевая структура рентгеновского спектра поглощения и его первая производная.

Как хорошо видно из рис. 1, XANES комплекса меди **4** имеет слабый предкраевой пик *A* в области 8977,3 эВ. Такое энергетическое положение предкраевого пика характерно для степени окисления меди 2+. Амплитуды предкраевых пиков в XANES медных комплексов невысокие по сравнению с таковыми для комплексов других 3*d*-металлов, что можно объяснить почти заполненной 3*d*-оболочкой меди. Однако такая низкая интенсивность предкраевого пика для комплекса **4** может быть обусловлена также плоскоквадратным окружением иона меди. Подтвердить данное предположение можно анализом структуры непосредственно края поглощения. Тонкая структура XANES комплексов в области непосредственно края и выше края поглощения до ~50 эВ обусловлена, прежде всего,  $1s \rightarrow 4s$  и  $1s \rightarrow 4p$  электронным переходам совместно с shake-down переходами лиганд—металл. При понижении симметрии окружения поглощающих атомов происходит снятие вырождения 4*p*-орбиталей металла, характерного для октаэдрического окружения, что проявляется в появлении дополнительных особенностей в структуре края XANES. В XANES комплекса **4** хорошо видно характерное плечо *B*, которое происходит за счет электронных переходов на вакантную 4*p<sub>z</sub>*-орбиталь (ось *z* лежит перпендикулярно плоскости). Первая производная XANES комплекса меди также имеет сложную структуру, которая определяется наличием нескольких максимумов. На основе совокупности такого качественного рассмотрения XANES комплекса меди **4** можно сделать вывод о плоскоквадратном окружении ионов меди в этом комплексе.

Количественные характеристики локального атомного строения комплекса меди **4** получены из анализа EXAFS CuK-края рентгеновского спектра поглощения этого соединения. На рис. 2 приведен МФТ EXAFS комплекса меди и двумерная WT карта в *r, k*-координатах вейвлет-преобразования EXAFS функций. МФТ комплекса меди **4** имеет расщепленный основной пик, который обусловлен рассеянием на двух КС различного радиуса, состоящих, в соответствии с предполагаемой структурой комплекса, из атомов азота и серы лиганда. Другой основной особенностью МФТ является наличие пика при  $r = 2,51 \text{ \AA}$ , который может являться кандидатом на проявление расстояния Cu...Cu в этом соединении. Так как КС на таких расстояниях сильно

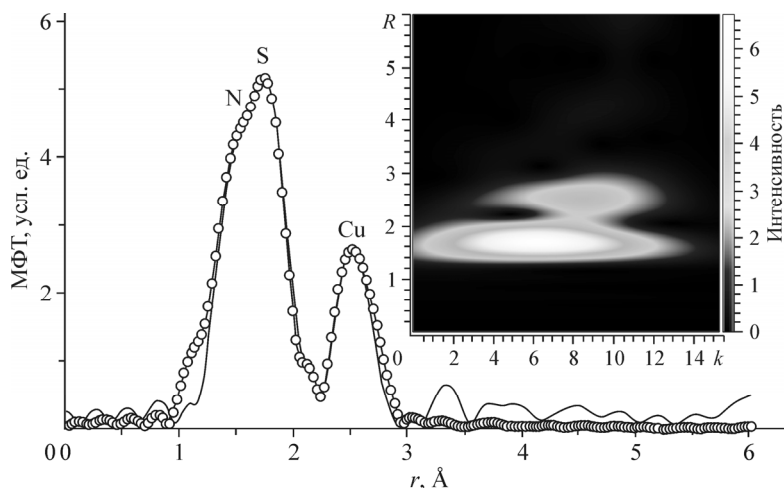


Рис. 2. МФТ EXAFS CuK-края поглощения для комплекса меди **4**.  
На вставке показана соответствующая WT карта

перекрываются и имеют различный состав, тогда, исходя из структуры лиганда, кроме расстояний Cu...Cu можно ожидать проявление в МФТ многочисленных расстояний Cu...C. Помощь в интерпретации природы этого пика дает рассмотрение WT карт EXAFS для этого комплекса. Атомы различного типа имеют различные амплитудные функции  $F_i(k)$  обратного рассеяния. Так, легкие атомы C, O, N наиболее эффективно рассеивают фотоэлектроны с малыми волновыми векторами  $k$  (максимум рассеяния при  $k = 4\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$ ), тогда как для более тяжелых атомов максимум рассеяния сдвигается в сторону больших  $k$ . WT карта вейвлет-преобразования EXAFS позволяет увидеть картину рассеяния на атомах как в пространственных  $r$ -координатах, так и в координатах волновых векторов  $k$ , что позволяет разделить вклады в рассеяние от атомов различного вида, находящихся на одинаковом расстоянии от поглощающего центра. Из анализа WT карт EXAFS комплекса **4**, которые приведены на панели рис. 2, хорошо видно наличие области при малых  $r$  и  $k$  координатах, соответствующей первому пику в МФТ для легких рассеивателей N, S. Также на карте существует область при больших значениях  $k$  и  $r$ , соответствующих рассеянию на атомах меди. Таким образом, можно утверждать, что пик МФТ при  $r = 2,51 \text{ \AA}$  отвечает именно расстоянию Cu...Cu, т.е. молекула имеет димерное строение.

Количественные результаты локальной атомной структуры для комплекса **4** приведены в таблице. Из данных этой таблицы видно, что комплекс имеет ближайшие КС, состоящие из двух атомов азота на расстоянии  $1,94 \text{ \AA}$  и двух атомов серы на расстоянии  $2,22 \text{ \AA}$ . Молекулы комплексов имеют димерную структуру с расстоянием Cu...Cu  $R = 2,84 \text{ \AA}$ .

Известно, что [2, 13, 32—35] димерные комплексы типа **4** распадаются под действием N-оснований, например, азинов, бис-азинов, аминобензимидазолов с образованием мономерных комплексов.

Так, кипячение медного комплекса  $\text{Cu}_2\text{L}_2$  **4** в пиридине привело к образованию моноядерного комплекса  $\text{CuL}\cdot\text{Py}$ . В его ИК спектре наблюдается полоса поглощения  $1599 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu \text{ CH}=\text{N}$ ), и происходит понижение полос поглощения на  $40$  и  $26 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  колебаний  $\text{SO}_2$ -групп, которые проявляются при  $1297, 1282$  ( $\nu_{\text{as}} \text{ SO}_2$ ),  $1133 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{ SO}_2$ ) соответственно, что свидетельствует о сохранении хелатной структуры комплекса.

Параметры локальной структуры комплекса меди **4** ( $R$  — межатомные расстояния,  $N$  — координационное число,  $\sigma^2$  — фактор Дебая—Валлера,  $R$  — фактор)

Образец	$N$	$R, \text{ \AA}$	$DW, \text{ \AA}^2$	КС	$R, \%$
Комплекс <b>4</b>	2	1,94	0,0040	N/O	3,4
	2	2,22	0,0050	S	
	1	2,84	0,0060	Cu	

$\Delta R = 0,965 - 2,177 \text{ \AA}$ , окно — Hanning.

Наряду с этим в ИК спектре комплекса **5** проявляются новые интенсивные полосы поглощения 1212 и 696 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных и деформационных колебаний групп СН пиридинового фрагмента.

Значение  $\mu_{\text{эф}}$  равно 1,73 М.Б. при комнатной температуре и не меняется с понижением температуры, что однозначно подтверждает его моноядерное строение.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы новый лиганд 2-гозиламинобензаль-2'-амино-5'-хлортиофенол, моно- и биядерные комплексы меди на его основе. Строение полученных соединений установлено на основании совокупности данных физико-химических методов исследования — ИК, <sup>1</sup>H ЯМР, рентгеновской спектроскопии поглощения и магнетохимии. Лиганд существует в бензотиоазалиновой таутомерной форме, которая раскрывается при комплексообразовании с медью. Показано, что медный комплекс образует димерные молекулы Cu<sub>2</sub>L<sub>2</sub>. На основании результатов низкотемпературных магнетохимических исследований (в интервале температур 77—294 К) установлено, что в медном комплексе реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие между парамагнитными центрами, характерное для биядерных структур (комплекс диамагнитен уже при комнатной температуре). Наличие в молекуле хелата S-мостиковых связей между атомами металла приводит к значительному усилению антиферромагнитного взаимодействия по сравнению с кислородными аналогами.

Димерное строение комплекса меди подтверждено методом EXAFS спектроскопии. Получены структурные параметры локального атомного окружения димерного комплекса меди, где найденное расстояние Cu...Cu составляет  $R = 2,84 \text{ \AA}$ .

Установлено, что под действием пиридина димерный комплекс меди распадается с образованием парамагнитной мономерной структуры.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.742.2014/к) в части синтеза и изучения строения соединений, выполненных А.С. Бурловым, а также при финансовой поддержке гранта президента РФ НШ274.2014.3, Российского фонда фундаментальных исследований (13-03-00171а, 14-03-31419 мол\_а). В работе использовалось оборудование Уникальной научной установки "Курчатовский источник синхротронного излучения", финансируемой Министерством образования и науки РФ (идентификатор проекта RFMEFI61914X0002).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Осипов О.А. // Усп. химии. — 1979. — **48**, № 7. — С. 1208.
2. Бурлов А.С., Анцышкіна А.С., Ромеро Х. // Журн. неорган. химии. — 1995. — **40**, № 9. — С. 1480.
3. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Луков В.В. // Координац. химия. — 1996. — **22**, № 11. — С. 838.
4. Анцышкіна А.С., Садииков Г.Г., Бурлов А.С. // Журн. неорган. химии. — 2000. — **45**, № 11. — С. 1811.
5. Garnovskii A.D., Burlov A.S., Garnovskii D.A. et al. // Polyhedron. — 1999. — **18**, № 6. — P. 863.
6. Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Ikorskii V.N. et al. // Mend. Comm. — 2005. — **15**. — P. 133.
7. Garnovskii A.D., Ikorskii V.N., Uraev A.I. et al. // J. Coord. Chem. — 2007. — **60**, N 14. — P. 1493.
8. Бурлов А.С., Николаевский С.А., Богомяков А.С. и др. // Координац. химия. — 2009. — **35**, № 7. — С. 495.
9. Шмакова Т.О., Гарновский Д.А., Лысенко К.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. — 2009. — **53**, № 7. — С. 1344.
10. Гарновский А.Д., Бурлов А.С., Васильченко И.С. и др. // Координац. химия. — 2010. — **36**, № 2. — С. 83.
11. Николаевский С.А., Бурлов А.С., Богомяков А.С. и др. // Журн. общ. химии. — 2012. — **82**, № 11. — С. 1778.
12. Бурлов А.С., Власенко В.Г., Зубавичус Я.В. и др. // Координац. химия. — 2013. — **39**, № 4. — С. 238.
13. Бурлов А.С., Гарновский А.Д., Алексеенко В.А. и др. // Координац. химия. — 1992. — **18**, № 8. — С. 859.
14. Бурлов А.С., Кузнецова Л.И., Адамова С.И. и др. // Журн. общ. химии. — 2000. — **70**, № 5. — С. 804.
15. Коган В.А., Луков В.В. // Координац. химия. — 2004. — **30**, № 3. — С. 219.
16. Коган В.А., Луков В.В., Щербаков И.Н. // Координац. химия. — 2010. — **36**, № 6. — С. 403.
17. Бурлов А.С., Кузнецова Л.И., Ураев А.И. и др. // Журн. общ. химии. — 2003. — **73**, № 8. — С. 1261.

18. *Popov L.D., Tyulova Yu.P., Lukov V.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – № 6. – P. 1673.
19. *Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др.* // Координац. химия. – 2013. – **39**, № 4. – С. 233.
20. *Бурлов А.С., Икорский В.Н., Николаевский С.А.* // Журн. неорг. химии. – 2008. – **53**, № 10. – С. 1677.
21. *Бурлов А.С., Ураев А.И., Икорский В.Н.* // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 6. – С. 1230.
22. *Бурлов А.С., Ураев А.И., Икорский В.Н. и др.* // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 6. – С. 1002.
23. *Chernyshov A.A., Velizhanin A.A., Zubavichus Y.V.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2009. – **603**. – P. 95.
24. *Newville M.* // J. Synchrotron Rad. – 2001. – № 8. – P. 96.
25. *Zabinski S.L., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C.* // Phys. Rev. – 1995. – **B52**. – P. 2995.
26. *Funke H., Chukalina M.* // Wavelet analysis of EXAFS data – first studies, FZR Annual Reports. – 2001. – **343**. – P. 45.
27. *Funke H., Scheinost A.C., Chukalina M.* // Phys. Rev. B. – 2005. – **71**. – P. 094110.
28. *Funke H., Chukalina M., Scheinost A.C.* // J. Synchrotron Rad. – 2007. – **14**. – P. 426.
29. *Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.* Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости. – М.: Наука, 1984.
30. *Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Vasilchenko I.S. et al.* // Advances Heterocyclic Chemistry. – 2009. – **97**. – P. 291.
31. *Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н. и др.* // Координац. химия. – 2013. – **39**, № 5. – С. 259.
32. *Гарновский Д.А., Анцышкина А.С., Садилов Г.Г. и др.* // Журн. неорганич. химии. – 1998. – **43**, № 11. – С. 1852.
33. *Анцышкина А.С., Садилов Г.Г., Бурлов А.С. и др.* // Координац. химия. – 2000. – **26**, № 10. – С. 779.
34. *Гарновский Д.А., Садилов Г.Г., Анцышкина А.С. и др.* // Кристаллография. – 2003. – **48**, № 3. – С. 471.
35. *Анцышкина А.С., Садилов Г.Г., Бурлов А.С. и др.* // Журн. неорганич. химии. – 2005. – **50**, № 3. – С. 397.