

УДК 546.57:541.49

Л. В. Антонова, Т. Е. Бусыгина

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (II)
С N,N- И N,O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Ключевые слова: комплексы серебра (II), азот, кислород-содержащие лиганды, метод ЭПР.

Синтезированы и исследованы методом ЭПР комплексы серебра (II) N,N- и N,O –содержащими лигандами

Key words: silver (II) complexes; nitrogen, oxygen containing ligands; ESR method.

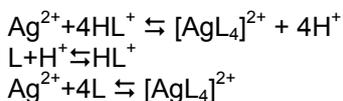
The Ag(II) complexes with N,N- and N,O – containing ligands were synthesized and investigated.

Введение

Как известно, соединения серебра (II) с электронной конфигурацией $4d^9$ очень редки. Ион серебра $+2$ наиболее устойчив в водных средах. Метастабильность водных растворов серебра (II) объясняется достаточно высоким окислительным потенциалом Ag^{2+}/Ag^+ по отношению к воде: $4Ag^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Ag^+ + 4H^+ + O_2$. Наряду с окислением возможен гидролиз: $Ag^{2+} + H_2O \rightleftharpoons AgOH^+ + H^+$ [1]. В том и другом случае кислая среда смещает равновесие в сторону образования серебра (II). Особой склонности к диспропорционированию серебро (II) не проявляет. Поскольку окислительный потенциал системы Ag^{2+}/Ag^+ имеет большое значение ($+1,980$ эВ), повышение степени окисления серебра осуществляется при действии сильных окислителей [2]. Образование комплексов серебра (II) возможно лишь с лигандами, устойчивыми к окислению и способствующими понижению окислительного потенциала системы.

Известно, что серебро (II) в комплексах стабилизируется некоторыми азотсодержащими гетероциклическими молекулами, например - пиридин, пиридинкарбоновые кислоты.

Комплексообразование происходит по схеме [3]:



где L – азотсодержащий лиганд.

Полученные комплексы, как правило, нерастворимы в воде и в органических растворителях. В твердом виде в отсутствие света сохраняются в течение нескольких месяцев.

В качестве лигандов, способных стабилизировать степень окисления серебра $+2$, нами были выбраны N,N и N,O- содержащие лиганды, такие как: дипиридил – *dipy*, хиनाльдиновая – *hin*, хинолиновая - *quin* никотиновая - *nic* и изоникотиновая – *i-nic* кислоты.

Результаты и их обсуждение

ЭПР-спектроскопия является прямым методом исследования электронной конфигурации и структуры парамагнитных комплексов, причем параметры спектров позволяют судить не только о

состоянии окисления парамагнитного атома, но и о характере ближайшего окружения, а также о степени ковалентности связи центрального атома с лигандами [4]. В зависимости от природы основного состояния могут наблюдаться различные типы спектров ЭПР. Ион Ag^{2+} парамагнитен и имеет электронную конфигурацию $4d^9$ с основным термом 2D . Параметр расщепления 2D в октаэдрическом окружении примерно в два раза больше, чем в тетраэдрическом и имеет противоположный знак. Степень анизотропии g-фактора обусловлена типом орбитали основного состояния, величинами константы спин-орбитального взаимодействия и расщепления основного термина в кристаллическом поле. В тетрагонально-вытянутом октаэдре для отношения $(g_{||} - g_e)/(g_{\perp} - g_e)$, согласно теории, можно ожидать значения 4.

Спектр комплекса $[Ag(4,4\text{-dipy})_2]^{2+}$ имеет ярко выраженную аксиальную анизотропию и значения $g_{||} = 2.194 \pm 0.003$, $g_{\perp} = 2.049 \pm 0.003$. Эти значения близки к величинам, полученным для $[Ag(2,2\text{-dipy})_2]S_2O_8$ [5]. Авторы [5] обосновывают плоскоквадратную геометрию ближайшего лигандного окружения серебра (II). Для серебра (II) с $4,4\text{-dipy}$ предполагается тетрагонально-вытянутое октаэдрическое или плоскоквадратное окружение [6].

Ниже приведены параметры исследованных комплексов состава $AgL \cdot nH_2O$ (L = *quin*, *nic*, *i-nic*, *hin*).

комплекс	g_{\perp}	$g_{ }$	g
	± 0.005	± 0.003	
$Ag(quin)_2^{2-}$	2.038	2.186	4.895
$Ag(hin)_2^{2-}$	2/049	2.166	3.338
$Ag(nic)_2^{2-}$	-	-	2.090
$Ag(i-nic)_2^{2-}$	-	-	2.103

$(g_{||} - g_e)/(g_{\perp} - g_e)$ для $Ag(quin)_2^{2-}$ 4.895 и для

$Ag(hin)_2^{2-}$ 3.338. Значения g-фактора для комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами типичны для иона Ag^{2+} в искаженно-октаэдрическом окружении с преимущественным вытягиванием вдоль одной из осей четвертого порядка. Для комплексов с никотиновой и

изоникотиновой кислотами приведены только средние значения g-фактора, поскольку в первом случае спектр изотропен, а во втором – почти изотропен.

Спектр ЭПР с аксиальными параметрами может наблюдаться либо в изначально искаженных комплексах, либо в системах со «статическим» эффектом Яна-Теллера [7].

Для наблюдения эффекта Яна-Теллера парамагнитный ион должен иметь орбитально-вырожденное основное состояние. Для ионов с электронной конфигурацией nd^9 это возможно только в условиях высокосимметричного ближайшего окружения. Тетрагональное искажение кристаллического поля снимает вырождение основного уровня иона и подавляет эффект Яна-Теллера. Однако в комплексах, где ближайшее окружение изначально искажено таким образом, чтобы снять вырождение основного уровня, возможно присутствие «псевдоэффекта» Яна-Теллера.

Исходя из стерических соображений для обсуждаемых комплексов можно предположить степень искажения ближайшего окружения $Ag(II)$, соответствующую тетрагональной или более низкой симметрии. Следствием таких искажений должно стать подавление эффекта Яна-Теллера. По этой причине при рассмотрении аксиальных «статических» спектров ЭПР комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами можно было бы не упоминать об эффекте Яна-Теллера. Однако изотропные «динамические» сигналы для комплексов с никотиновой и изоникотиновой кислотами заставляют предположить наличие ян-теллеровской динамики, поскольку ожидаемая для этих комплексов геометрия ближайшего окружения парамагнитного иона предполагает аксиальную или даже ромбическую симметрию спектра ЭПР. Мы полагаем, что в рассматриваемых комплексах при одной и той же температуре наблюдаются как ситуация «статического» эффекта Яна-Теллера (для комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами), так и ситуация «динамического» эффекта (для комплексов с никотиновой и изоникотиновой кислотами).

Значения отношений $(g_{\parallel}-g_e)/(g_{\perp}-g_e)$ для комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами близки к значению 4, ожидаемому для тетрагонально вытянутых октаэдрических комплексов, что может служить мерой ковалентности связи M-L.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР синтезированных комплексов регистрировали с помощью радиоспектрометра ERS-230 на частоте 9 ГГц в виде первой производной сигнала поглощения. Частоту клицсона измеряли частотометром ЧЗ-54 с приставкой ЯЗЧ-87. Индукцию магнитного поля регистрировали измерителем магнитной индукции Ш 1-1. Измерения

проводили при комнатной температуре (300K) в кварцевой ампуле диаметром 5 мм.

Синтез комплекса $[Ag(4,4\text{-dipy})_2]^{2+}$
Навеску 0,05 г $AgNO_3$ растворяли в небольшом количестве воды и окисляли пятикратным избытком свежеприготовленного персульфата аммония при pH 2. При потемнении раствора тотчас же при постоянном перемешивании добавляли $4,4\text{-dipy}$; pH реакционной смеси 3-4. При этом сразу же выпадал осадок коричневого цвета, который отделяли, промывали водой и высушивали. Выход продукта 60-65%.

Найдено, %: Ag 25,15; C 56,50; H 4,66; N 13,0.

Вычислено, %: Ag 25,40; C 56,65; H 4,76; N 13,20.

Синтез комплекса $[Ag(hin)_2]^{2+}$
Навеску 0,15 г $AgNO_3$ растворяли в небольшом количестве воды и при постоянном перемешивании добавляли свежеприготовленный раствор 1,2 г персульфата аммония в небольшом количестве воды. При потемнении раствора сразу же прибавляли заранее приготовленный раствор 0,30 г калиевой соли хинальдиновой кислоты. pH = 5-6. Через несколько секунд реакционная смесь приобретала светло-коричневую окраску, затем выпадал осадок, который отделяли на фильтре, промывали водой и высушивали под вакуумом. Аналогично синтезировали комплексы серебра (II) с хинолиновой, никотиновой, изоникотиновой кислотами.

В результате были получены комплексы состава $AgL_2 \cdot nH_2O$. Данные элементного анализа приведены ниже:

$AgC_{14}H_{14}N_2O_{10}$

Найдено, %: Ag 22,39; C 34,90; H 2,72; N 5,56.

Вычислено, %: Ag 22,61; C 35,16; H 2,96; N 5,86.

$AgC_{12}H_{14}N_2O_6$

Найдено, %: Ag 27,45; C 36,60; H 3,50; N 6,85.

Вычислено, %: Ag 27,66; C 36,94; H 3,62; N 7,18

$AgC_{20}H_{18}N_2O_6$

Найдено, %: Ag 23,38; C 52,60; H 3,90; N 5,85.

Вычислено, %: Ag 23,75; C 52,87; H 4,01; N 6,16.

Литература

1. W.G. Thorpe, J.K. Cocki, *J. Inorg Nucl. Chem.*, **33**, 2, 3958-3952 (1971)
2. E. Mentasti, C. Beiocehi, *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 131-157 (1984)
3. J.C. Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **8**, 1277-1281 (1980)
4. Р. Драго, *Физические методы в химии*, Мир, Москва, 1981, 145с.
5. J.C. Evans, R.D. Gillard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **8**, 1277-1278, (1980)
6. С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва, 1972, 672с.
7. И.Б. Берсукер, *Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии*, Наука, Москва, 1981, 312с

© Л. В. Антонова – канд. хим. наук, доц. каф неорганической химии КНИТУ, lvant@yandex.ru; Т. Е. Бусыгина – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, bustmr@mail.ru.

© L. V. Antonova – Ph.D. (Chemistry) associate professor, Department of Inorganic Chemistry, KNRTU, lvant@yandex.ru; Т. Е. Busygina – Ph.D. (Chemistry) associate professor, Department of Inorganic Chemistry, KNRTU, bustmr@mail.ru.