

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:  $4Ag^{2+} + 2H_2O \rightarrow 4Ag^{+} + 4H^{+} + O_2$ . Наряду с окислением возможен гидролиз:  $Ag^{2+} + H_2O \rightarrow AgOH^{+} + H^{+}$  [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]:  $Ag^{2+} + 4HL \rightleftharpoons [AgL_4]^{2+} + 4H^{+}$  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,Oсодержащие лиганды, такие как: дипиридил - *dipy*, хинальдиновая - *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  $(g_{\parallel} - g_e)/(g_{\perp} - g_e)$ , согласно теории, можно ожидать значения 4. Спектр комплекса  $[Ag(4,4'-dipy)_2]^{2+}$  имеет ярко выраженную аксиальную анизотропию и значения  $g_{\parallel} = 2.194 \pm 0.003$ ,  $g_{\perp} = 2.049 \pm 0.003$ . Эти значения близки к величинам, полученным для  $[Ag(2,2'-dipy)_2]SO_4$  [5]. Авторы [5] обосновывают плоскоквадратную геометрию ближайшего лигандного окружения серебра (II). Для серебра (II) с  $4,4'-dipy$  предполагается тетрагонально-вытянутое

октаэдрическое или плоскоквадратное окружение [6]. Ниже приведены параметры исследованных комплексов состава  $\text{AgL} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{quin}, \text{nic}, \text{i-nic}, \text{hin}$ ).  
 комплекс  $g^\perp \parallel g \pm 0.005 \pm 0.003$   $\text{Ag}(\text{quin})_{22}$ - 2.038 2.186 4.895  $\text{Ag}(\text{hin})_{22}$ - 2/049 2.166 3.338  $\text{Ag}(\text{nic})_{22}$ - - - 2.090  $\text{Ag}(\text{i-nic})_{22}$ - - - 2.103  $(g^\perp - g_e)/(g^\perp + g_e)$  для  $\text{Ag}(\text{quin})_{22}$ - 4.895 и для  $\text{Ag}(\text{hin})_{22}$ - 3.338. Значения g-фактора для комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами типичны для иона  $\text{Ag}^{2+}$  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  $\text{Ag}(\text{II})$ , 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  $(g^\perp - g_e)/(g^\perp + g_e)$  для комплексов с хинолиновой и хинальдиновой кислотами близки к значению 4, ожидаемому для тетрагонально вытянутых октаэдрических комплексов, что может служить мерой ковалентности связи М-Л. Экспериментальная часть  
 Спектры ЭПР синтезированных комплексов регистрировали с помощью радиоспектрометра ERS-230 на частоте 9 ГГц в виде первой производной сигнала поглощения. Частоту клистрона измеряли частометром 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'-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