

УДК 541.49:546.562:539.12

**КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА:
СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ****С.И. Доровских, Н.В. Куратьева, С.В. Ткачёв, С.В. Трубин, П.А. Стабников,
Н.Б. Морозова***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: reter16@yandex.ru*Статья поступила 6 августа 2014 г.*

Лиганды с основаниями Шиффа были получены при конденсации пропилендиамин (pda) или 2,2-диметилпропилендиамин (dmpda) с ацетилацетоном (Насас) в молярном соотношении 1:2. Лиганды охарактеризованы методами элементного анализа, $T_{пл} = 90—92$ °С для pda(Насас)₂ (pda(асас)₂ — N,N'-пропилен-бис(ацетилацетониминато) (2-)), $T_{пл} = 84—86$ °С для dmpda(Насас)₂ (dmpda(асас)₂ — N,N'-2,2-диметилпропилен-бис(ацетилацетониминато) (2-)). Таутомерия лигандов была установлена методами рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК спектроскопии и ¹H, ¹³C ЯМР спектроскопии. Синтезированные комплексы [Cu(pda(асас)₂)] (**1**), $T_{пл} = 121—122$ °С и [Cu(dmpda(асас)₂)] (**2**), $T_{пл} = 156—158$ °С были исследованы методом РСА. Атомы меди в обоих комплексах имеют плоскоквадратную геометрию, а величины хелатных длин связей и углов составляют: Cu—O ≈ Cu—N 1,903(2)—1,942(3) Å, ∠O—Cu—N = 94,44(12)—94,99(12)° для **1** и Cu—O ≈ Cu—N 1,909(1)—1,943(2) Å, ∠O—Cu—N = 94,63(6)° для **2**. Методом термогравиметрии установлено, что оба комплекса переходят в газовую фазу практически количественно.

Ключевые слова: лиганды с основаниями Шиффа, комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы 3d-переходных металлов с основаниями Шиффа интенсивно исследуются в связи с перспективой их практического применения в качестве катализаторов [1—3] и носителей кислорода [4]. Некоторые хелаты меди(II) с основаниями Шиффа проявляют люминесцентные свойства [5]. Исследованы процессы одноэлектронного восстановления Cu(II)/Cu(I) в растворах комплексов [Cu(pda(асас)₂)·H₂O] и [Cu(pda(асас)₂)·KClO₄] [6] в ацетонитриле.

Хелаты меди(II) с основаниями Шиффа [Cu(en(асас)₂)] и [Cu(Meen(асас)₂)] были впервые синтезированы МакКари и др. [4]. Электронографическим исследованием газовой фазы установлено строение ряда комплексов: [Cu(en(асас)₂)] [7, 8], [Cu(salen)] [8, 9] (enacac — N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминато) (2-), salen — N,N'-этилен-бис(салицилальдиминато) (2-)). Показано, что молекулы имеют почти плоское строение координационного центра CuN₂O₂. В работе [10] сообщается, что комплекс [Cu(en(асас)₂)] сублимируется конгруэнтно в интервале температур 450—600 К и может рассматриваться как потенциальный предшественник для получения медьсодержащих пленок методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических соединений (МО CVD). Основной проблемой, препятствующей широкому использованию комплексов меди(II) с указанными лигандами, является их умеренная летучесть.

Варьирование функциональных групп в лигандах позволяет изменять летучесть соответствующих комплексов меди(II) в широких пределах [11—13]. Как правило, введение терминальных CF_3 -групп приводит к повышению летучести комплексов переходных металлов с β -дикетонами и их производными на несколько порядков [11, 12]. Однако в ряде работ показано, что в случае хелатов Ni и Cu с основаниями Шиффа введение CF_3 -групп приводит к понижению летучести [12, 13]. На примере комплексов $[\text{Ni}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ и $[\text{Ni}(\text{Meen}(\text{acac})_2)]$ показано, что вариация заместителей в этилендииминном фрагменте приводит к увеличению давления пара в 4 раза [14, 15].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния заместителей в лигандах на кристаллохимические характеристики и термическое поведение комплексов меди(II) с основаниями Шиффа.

ЭКСПЕРИМЕНТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. В работе использовали реактивы: пропилендиамин и 2,2-диметилпропилендиамин (Merck, чистота >98%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДалХим, чистота >97%), ацетилацетон (Насас) (ДалХим, чистота >98%). В качестве растворителей использовали ацетон, толуол, гептан (Химреактив, чистота >97%).

Синтез исходных реагентов. Соединения $[\text{pda}(\text{Насас})_2]$ и $[\text{dmpda}(\text{Насас})_2]$ получены по методу [4]. Исходный реагент $[\text{dmpda}(\text{Насас})_2]$ был впервые получен путем взаимодействия 2,2-диметилпропилендиамина (0,01 моль, 1,9 мл) с ацетилацетоном (0,02 моль, 3,7 мл). Экзотермическая реакция сопровождается выделением паров воды, а полученный раствор окрашивается в желтый цвет. Раствор нагревают на водяной бане (60 °С) в течение 2 ч, после чего охлаждают, используя смесь $\text{CCl}_4/\text{N}_2(\text{ж.})$. Светло-желтый закристаллизовавшийся осадок дважды перекристаллизовывают в гептане. Выход $[\text{dmpda}(\text{Насас})_2]$ составляет 60%, $T_{\text{пл}} = 84\text{—}86$ °С. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ ($M = 266,4$ г/моль): С 67,6, Н 9,8, N 10,5. Найдено: С 67,5, Н 9,9, N 10,7. Лиганд. ^1H (500 МГц, 25 °С, м.д.): 1,07 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$]; 1,89 [s, 2($\text{CH}_3\text{CNH—}$)]; 2,06 [s, 2(CH_3CO)]; 3,15 [d, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$, $^3J_{\text{H—H}} = 6$ Гц]; 4,98 [s, 2(CH)]; 11,18 [br, s, 2(NH)]. ^{13}C ЯМР{ ^1H } (125,76 МГц, 25 °С, м.д.): 18,93 [s, 2($\text{CH}_3\text{CNH—}$)]; 23,59 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$]; 28,73 [s, 2(CH_3CO)]; 35,76 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$]; 50,31 [s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$]; 95,68 [s, 2(CH)]; 163,65 [s, 2(CO)]; 195,09 [s, 2(CNH)]. Исходный реагент $[\text{pda}(\text{Насас})_2]$ был получен при взаимодействии пропилендиамина (0,01 моль, 1,6 мл) с ацетилацетоном (0,02 моль, 3,7 мл) и очищен по вышеописанной процедуре. Выход лиганда составил 65%, $T_{\text{пл}} = 91\text{—}93$ °С. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ ($M = 238,3$ г/моль): С 65,5, Н 9,3, N 11,8. Найдено: С 65,3, Н 9,3, N 11,7.

Синтез комплексов меди(II). Синтез комплексов **1** и **2** проводили согласно методике [4] взаимодействием соответствующего лиганда и свежееосажденного и промытого ацетоном гидроксидом меди(II). Через сутки после испарения растворителей сухой остаток помещали в воронку с бумажным фильтром и промывали бензолом. Полученный темно-зеленый раствор упаривали и перекристаллизовывали из гептана. Выходы комплексов **1** и **2** ~80%. Для хелата **1** $T_{\text{пл}} = 121\text{—}122$ °С, вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$ ($M = 299,9$ г/моль, Cu 21,2%): С 52,1, Н 6,7, N 9,3, найдено: С 52,0, Н 6,8, N 9,3. Для хелата **2** $T_{\text{пл}} = 156\text{—}158$ °С, вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cu}$ ($M = 327,9$ г/моль, Cu 19,4%): С 54,9, Н 7,4, N 8,5, найдено: С 55,0, Н 7,6, N 8,4.

Идентификация веществ. Элементный анализ на С, Н, N проведен на анализаторе Carlo Erba 1106 (Italy). ИК спектры поглощения исследуемых образцов снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 375—4000 cm^{-1} . Образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr. Отнесение полос ИК спектров проводили путем сравнения с литературными данными [16]. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов в CDCl_3 сняты при комнатной температуре на спектрометре AVANCE 500 фирмы BRUKER. Химические сдвиги измерены относительно сигнала хлороформа и пересчитаны по отношению к ТМС.

Монокристаллы, пригодные для РСА, были выращены медленной кристаллизацией из ацетонового раствора. РСА комплексов проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детекто-

Кристаллохимические данные и условия эксперимента для лиганда и комплексов меди(II)

Стехиометрическая формула	$C_{15}H_{26}N_2O_2$	$C_{13}H_{20}N_2O_2Cu$	$C_{15}H_{24}N_2O_2Cu$
Молекулярный вес	226,4	299,9	327,9
Температура, К	123,0(2)	150(2)	150(2)
Длина волны, Å	1,5418	0,71073	0,71073
Сингония, пр. группа	$P21/c$	$Pbca$	Fdd_2
$a, b, c, \text{Å}$	10,7416(4), 6,2329(2), 23,8430(8)	14,8672(12), 10,7597(7), 17,1581(14)	11,6434(4), 27,5742(8), 9,7641(3)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$	90, 96,134(3), 90	90, 90, 90	90, 90, 90
Объем, Å ³	1587,2	2744,7(4)	3134,8
Z , плотность $d_{\text{cal}}, \text{мг/мм}^3$	4, 1,115	8, 1,451	8, 1,390
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,585	1,587	1,396
$F(000)$	584,0	1256	1384
Размер кристалла, мм	0,4835×0,2901×0,2198	0,45×0,38×0,15	0,20×0,12×0,12
Область θ , град.	от 7,46 до 133,52	от 2,37 до 25,35	от 2,82 до 30,50
Диапазон h, k, l	$-9 \leq h \leq 12,$ $-7 \leq k \leq 7,$ $-28 \leq l \leq 23$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-8 \leq k \leq 12,$ $-20 \leq l \leq 20$	$-16 \leq h \leq 6,$ $-33 \leq k \leq 39,$ $-9 \leq l \leq 13$
Число измер. / независ. рефлексов (R_{int})	5820 / 2768 (0,0369)	15916 / 2473 (0,0409)	7267 / 2174 (0,0385)
Полнота сбора данных по θ , %	98,3 ($2\theta = 135^\circ$)	98,5 ($2\theta = 50^\circ$)	100,0 ($2\theta = 50^\circ$)
Максимальное и минимальное поглощение	0,8605 и 0,7470	0,7967 и 0,5352	0,8503 и 0,7676
Число рефлексов / огр. / параметров	2768 / 0 / 187	2473 / 0 / 167	2174 / 1 / 95
S -фактор по F^2	1,049	1,070	1,051
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0489,$ $wR2 = 0,1284$	$R1 = 0,0434,$ $wR2 = 0,1095$	$R1 = 0,0251,$ $wR2 = 0,0594$
R -фактор (все данные)	$R1 = 0,0569,$ $wR2 = 0,1392$	$R1 = 0,0600,$ $wR2 = 0,1188$	$R1 = 0,0291,$ $wR2 = 0,0609$
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ³	0,24 и -0,22	1,278 и -0,598	0,272 и -0,221

ром, при температуре 150 К с использованием молибденового излучения ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [17]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных упорядоченных атомов по комплексу программ SHELXTL [17]. Детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1. Атомы водорода уточнены в приближении жесткого тела. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CCDC под номерами (886503 — $dmpda(\text{Hacac})_2$), 886504 — $\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)$ и 886505 — $\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$ www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 Iris с пакетом программ Proteus analysis. Масса навески составляла 10 мг. Эксперимент проводили в атмосфере гелия (30,0 мл/мин, открытый тигель Al_2O_3 , $10^\circ/\text{мин}$). Масс-спектры комплексов записывали на приборе высокого разрешения Thermo Scientific Double Focusing Sector Mass Spectrometer (DFS HRMS), а в качестве газа использовали смесь аргон/ксенон, энергия электронов 70 эВ, с прямым вводом при $T = 240^\circ\text{C}$, $P = 10^{-7}$ Торр. Работу проводили в химическом Сервисном центре коллективного пользования СО РАН.

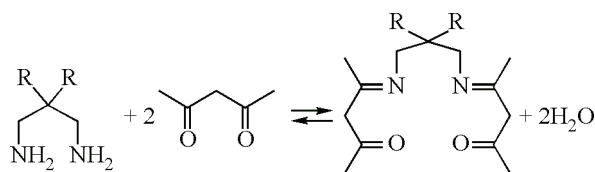
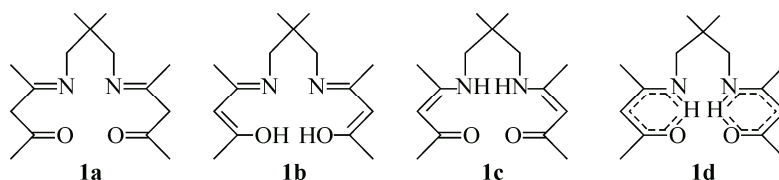


Рис. 1. Схема синтеза исходных реагентов

Рис. 2. Возможные таутомерные формы $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$ в растворе

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

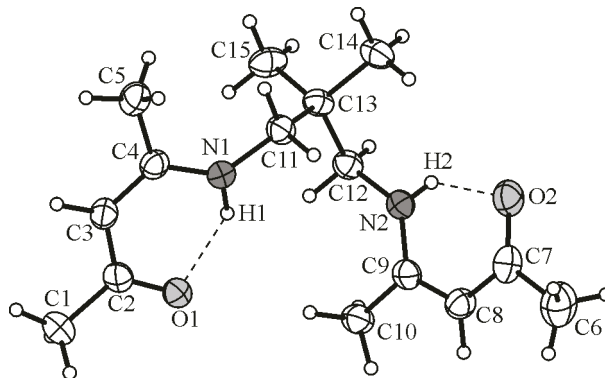
Характеризация лигандов $\text{pda}(\text{Hacac})_2$ и $\text{dmpda}(\text{Hacac})_2$. Оба исходных реагента были получены по реакции, представленной на рис. 1, где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$. В работе [4] лиганды очищали перекристаллизацией из воды. Присутствие воды может привести к разрушению исходного реагента, поэтому полученные нами вещества были очищены перекристаллизацией из гептана. Данный метод очистки позволяет увеличить выход исходных реагентов до 85 %.

Впервые полученный и очищенный $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$ был исследован методами РСА, ИК спектроскопии и ЯМР спектроскопии. Можно предположить его существование в растворе в виде четырех таутомерных форм **1a–1d** (рис. 2).

В ИК спектре исходного реагента появляются полосы валентных колебаний $\nu(\text{N—H}, \text{O—H})$ 3425 и 3226 см^{-1} , что свидетельствует о существовании комплекса в енольной форме **1b** или **1c**. Аналогичные полосы валентных колебаний $\nu(\text{N—H}, \text{O—H})$ 3409 и 3212 см^{-1} присутствуют также и в ИК спектре $[\text{pda}(\text{Hacac})_2]$. В спектрах $[\text{pda}(\text{Hacac})_2]$ и $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$ присутствуют интенсивные полосы в области $1610\text{—}1560 \text{ см}^{-1}$, которые, по данным [18, 19], могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{C=O})_{\text{ac}}$ и $\nu(\text{C=O})_{\text{c}}$.

Изучение $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$ методом ЯМР спектроскопии показало, что таутомер **1a** в исследованных растворах отсутствует. Расщепление сигналов протонов $\text{—CH}_2\text{—}$, связанных с группой —NH— , в дублет с $^3J_{\text{H—H}} = 6 \text{ Гц}$ свидетельствует в пользу существования лиганда в растворе в форме таутомера **1c**. Этот вывод подтверждается сопоставлением химических сдвигов измеренных в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах и рассчитанных с помощью программы ChemDraw Ultra 8.0. Однако значительный сдвиг сигнала протона —NH— в слабое поле дает основание предполагать наличие внутримолекулярных водородных связей $=\text{N}\dots\text{H}\dots\text{O}=\text{O}$ и образование псевдоароматической структуры типа **1d**.

Структура $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$ (рис. 3) была идентифицирована методом РСА. Обе ацетиоиминные группировки в молекуле исходного реагента имеют сходные геометрические характеристики. Длины связей $\text{C}_\beta\text{—C}_\alpha(\text{N})$ ($\text{C}_\alpha(\text{X})$ — атом углерода, связанный с атомом X) несколько меньше длин связей $\text{C}_\beta\text{—C}_\alpha(\text{O})$. Их значения составляют $1,3839(22)$, $1,3816(23)$ и $1,4152(23)$, $1,4208(24) \text{ \AA}$ соответственно. Длины связей C—O составляют $1,2560(19)$ и $1,2536(22) \text{ \AA}$, тогда как в случае

Рис. 3. Строение молекулы $[\text{dmpda}(\text{Hacac})_2]$

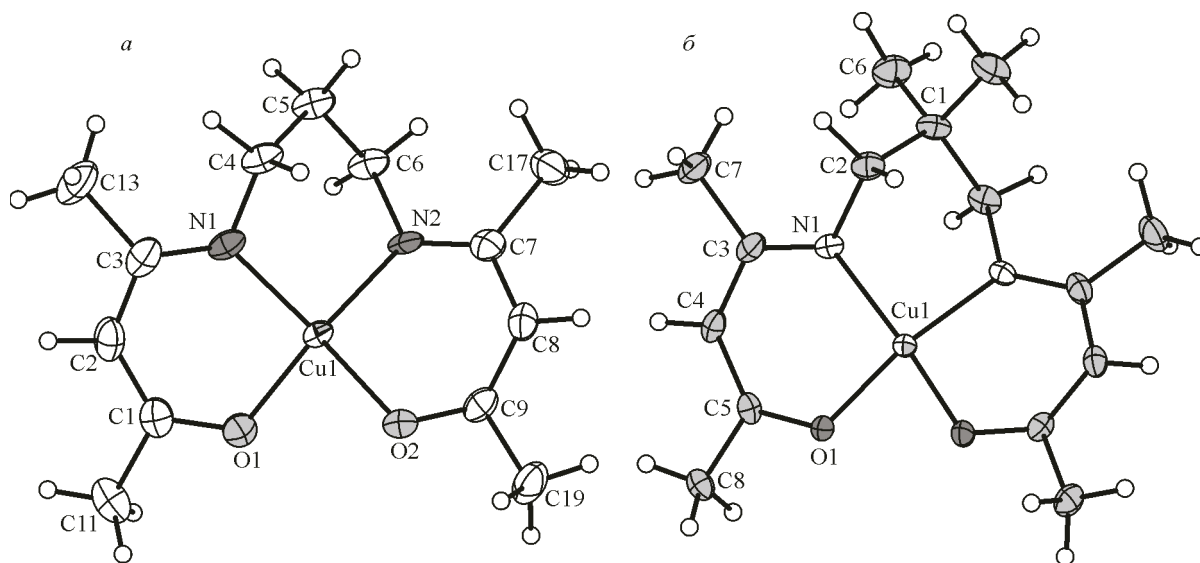


Рис. 4. Строение молекул комплексов меди(II) $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ (а) и $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$ (б)

C—N — 1,3343(19) и 1,3351(21) Å. Оба ацетиоминовых фрагмента образуют 6-членные циклы благодаря возникновению внутримолекулярных водородных связей $\text{N—H}\cdots\text{O}$ с длинами 2,6514(16) и 2,6596(18) Å. Таким образом, можно ожидать, что исходный реагент присутствует в форме **1d**, что согласуется с данными ЯМР.

Характеризация комплексов $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ и $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$. Монокристаллы $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ (**1**) и $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$ (**2**) были выращены при выпаривании соответствующих ацетоновых растворов комплексов. Молекулы комплексов состоят из катиона Cu^{2+} и координированных к нему тетрадентатных анионов лигандов ($[\text{pda}(\text{acac})_2]^{2-}$ или $[\text{dmpda}(\text{acac})_2]^{2-}$) (рис. 4).

Искаженное плоскоквадратное окружение катиона меди образовано двумя атомами азота pda- или dmpda-групп и двумя атомами кислорода от acac-групп. Геометрические параметры координационного ядра сведены в табл. 2. Хелатные длины связей Cu—O несколько короче по сравнению с Cu—N . Различие в длинах связей C—O и C—N в обоих комплексах не превышает 0,04 Å.

В структурах обоих комплексов присутствуют: два 6-членных сопряженных цикла (CuOCCCN) и один 6-членный цикл (CuNCCCN). В структуре **1** один из хелатных циклов CuOCCCN практически плоский (с углом перегиба по линии $\text{O}(1)\text{N}(1)$ $5,5^\circ$), тогда как второй хелатный цикл изогнут на $12,0^\circ$ (по линии $\text{O}(2)\text{N}(2)$). В структуре **2** оба хелатных цикла практически плоские (с равными углами перегиба $6,3^\circ$). Сопоставление структурных параметров хелатов меди(II) $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ и $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$ с литературными данными $[\text{Cu}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ [7, 8] показало, что замена фрагмента en на pda и dmpda сопровождается искажением плоскоквадратной геометрии хелатного узла центрального атома металла. Углы между плоскостями $\text{N}(1)\text{Cu}(1)\text{O}(1)$ и $\text{N}(2)\text{Cu}(1)\text{O}(2)$, находящимися внутри хелатных циклов, равны $0,7^\circ$ для $[\text{Cu}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ [7, 8], $36,8^\circ$ для $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ и $37,4^\circ$ для $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$.

Молекулы в кристаллах комплексов меди(II) с основаниями Шиффа упаковываются за счет ван-дер-ваальсовых контактов. Терминальные CH_3 -группы в органических лигандах свободно вращаются. Замена в молекулах комплексов меди(II) дииминного фрагмента с en на pda и dmpda сопровождается изменением типа упаковки молекул в кристаллах. Кристаллическая структура $[\text{Cu}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ построена из фрагментов, содержащих две молекулы, расположенные практически в параллельных плоскостях и сдвинутые относительно друг друга (кратчайшие расстояния между атомами меди 4,648 Å) [7, 8].

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.)
для комплексов **1** и **2**

1 [Cu(pda(acac) ₂)]		2 [Cu(dmpda(acac) ₂)]	
Связь	d	Связь	d
Cu(1)—O(1)	1,903(2)	Cu(1)—O(1)	1,909(1)
Cu(1)—O(2)	1,913(2)	Cu(1)—O(1) ^{<i>i</i>}	1,909(1)
Cu(1)—N(1)	1,940(3)	Cu(1)—N(1)	1,943(2)
Cu(1)—N(2)	1,942(3)	Cu(1)—N(1) ^{<i>i</i>}	1,943(2)
Угол	ω	Угол	ω
O(1)—Cu(1)—O(2)	89,81(10)	O(1)—Cu(1)—O(1) ^{<i>i</i>}	90,40(8)
O(1)—Cu(1)—N(1)	94,99(12)	O(1)—Cu(1)—N(1)	94,63(6)
O(2)—Cu(1)—N(1)	152,41(12)	O(1) ^{<i>i</i>} —Cu(1)—N(1)	152,65(6)
O(1)—Cu(1)—N(2)	153,80(12)	O(1)—Cu(1)—N(1) ^{<i>i</i>}	152,65(6)
O(2)—Cu(1)—N(2)	94,44(11)	O(1) ^{<i>i</i>} —Cu(1)—N(1) ^{<i>i</i>}	94,63(6)
N(1)—Cu(1)—N(2)	93,10(12)	N(1) ^{<i>i</i>} —Cu(1)—N(1)	93,12(9)

^{*i*} Элементы симметрии $(-x, 1-y, z)$.

Молекулы комплекса **1** расположены в вершинах примитивной прямоугольной упаковки. Молекулы комплексов в кристаллах существуют в виде двух конформационных изомеров, зеркально связанных между собой (рис. 5). Кратчайшее расстояние между атомами меди составляет 5,586 Å.

Молекулы в комплексе **2** упаковываются за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий и располагаются одна над другой со смещением по оси $b/2$, образуя стопки вдоль оси b (рис. 6). Кратчайшее расстояние между атомами меди составляет 7,425 Å. Похожий тип упаковки также наблюдается в случае комплекса никеля с основаниями Шиффа [20].

Сопоставление ИК спектров исходных реагентов (pda(Насас)₂) и (dmpda(Насас)₂) комплексов меди(II) **1** и **2** показало, что широкие полосы в области 3430—3230 см⁻¹, присутствующие

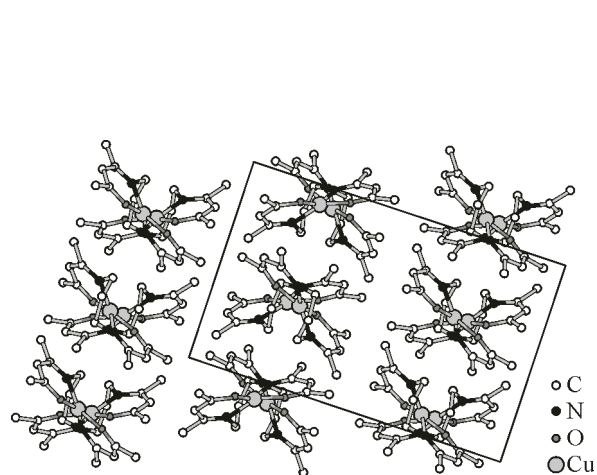


Рис. 5. Упаковка молекул [Cu(pda(acac)₂)] в кристалле

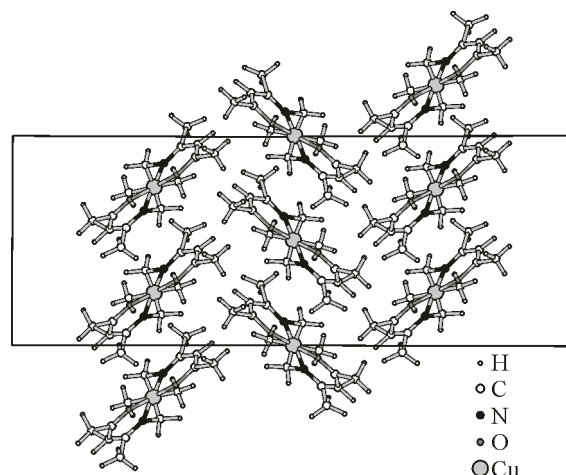


Рис. 6. Упаковка молекул [Cu(dmpda(acac)₂)] в кристалле

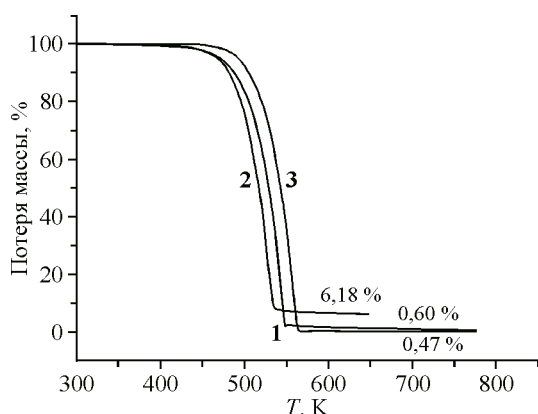


Рис. 7. Кривые потери массы $[\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)]$ **1**; $[\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)]$ **2**; $[\text{Cu}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ **3**

в спектрах исходных реагентов, не наблюдаются в спектрах **1** и **2** [21]. Интенсивные характеристические полосы в области $1610\text{--}1560\text{ см}^{-1}$, присутствующие в спектрах $(\text{pda}(\text{Hacac})_2)$ и $(\text{dmpda}(\text{Hacac})_2)$, исчезают в спектрах комплексов меди(II). Появление новых полос, относящихся к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1237 см^{-1} в случае **1** и 1232 см^{-1} в случае **2**, указывает на образование связей $\text{C}=\text{O}-\text{Cu}$ [22, 23]. Новые полосы, наблюдаемые в ИК спектрах обоих комплексов в области $510\text{--}528$ и $470\text{--}490\text{ см}^{-1}$, могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ и $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ соответственно [22].

Термические свойства комплексов меди(II) с основаниями Шиффа. Данные термогравиметрии хелатов **1**, **2**, а также $[\text{Cu}(\text{en}(\text{acac})_2)]$ представлены на рис. 7.

Соединения **1** и **2** являются более летучими по сравнению с **3** и некоторыми β -дикетонатными производными меди(II) [24–26]. Температура потери 50 % массы составляет для $\text{Cu}(i\text{-acac})_2$ 485 К [25]; для $\text{Cu}(\text{Mei-acac})_2$ 490 К [25]; для **2** 516 К; для $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 520 К [25]; для **1** 528 К; для $\text{Cu}(i\text{-tmhd})_2$ 540 К [26]; для **3** 543 К и для $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ 550 К [26] (*i-acac* — 2-амино-пенен-4-онато(-), *Mei-acac* — 2-метиламино-пенен-4-онато(-), *i-tmhd* — 2,2,6,6-тетраметил-3-амино-гептен-5-онато(-), *tmhd* — 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато(-)).

В условиях проведения ТГ экспериментов комплексы **1** и **3** количественно переходят в газовую фазу (убыль массы составляет для **1** 99,4 и для **3** 99,5 %), тогда как **2** переходит в газовую фазу с небольшим разложением (убыль массы составила 93,8 %).

В масс-спектрах обоих соединений наблюдается пики ионов, соответствующие молекулярным формам $[\text{ML}_2]^+$ при $m/z = 299,1$ (100 %) для **1** и $327,0$ (62,2 %) для **2**. Под действием электронного удара от комплексов отделяются органические фрагменты и образуются следующие металлсодержащие ионы (табл. 3).

В спектрах обоих соединений наблюдаются пики ионов одинаковых органических остатков при $m/z = 111,0, 97,1, 55,0$ и $43,0$, присутствуют также пики, относящиеся к металлической меди при $m/z = 63,0$.

Т а б л и ц а 3

Металлсодержащие ионы в масс-спектре соединений $\text{Cu}(\text{pda}(\text{acac})_2)$ и $\text{Cu}(\text{dmpda}(\text{acac})_2)$

Ион	m/z	Отн. содержание, %	Ион	m/z	Отн. содержание, %
Соединение 1			Соединение 2		
$[\text{CuL}-\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}]^+$	200,0	65,1	$[\text{CuL}-\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}]^+$	228,0	3,8
$[\text{CuL}-\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]^+$	188,0	65,0	$[\text{CuL}-\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]^+$	216,1	100
$[\text{CuL}-\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}]^+$	174,0	72,3	$[\text{CuL}-\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}]^+$	174,0	45,6
$[\text{CuL}-\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}]^+$	145,0	14,6	$[\text{CuL}-\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$	145,0	9,7
Cu^+	63,0	10,1	Cu^+	63,0	5,7

Синтетические процедуры выполнены в лабораторной установке для синтеза с объемами реакционных сред до 3 л. при финансовой поддержке Минобрнауки России "Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., уникальный идентификатор ПНИ RFMEF160414X0081".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leung W.H., Che C.M.* // *Inorg. Chem.* – 1989. – **28**. – P. 4116 – 4120.
2. *Enikolopyan N.S., Bogdanova K.A., Askarov K.A.* // *Russ. Chem. Rev.* – 1983. – **52**. – P. 13 – 18.
3. *El-Hendawy A.M., Alkubaisi A.H., El-Ghany A., El-Kourashy K., Sharab M.N.* // *Polyhedron.* – 1993. – **12**. – P. 2343 – 2347.
4. *McCarthy P.J., Hovey R.J., Ueno K., Martell A.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – **77**. – P. 5820 – 5825.
5. *Aksuner N., Henden E., Yilmaz I., Cukurovali A.* // *Dyes and Pigments.* – 2009. – **83**. – P. 211 – 216.
6. *Cai Y-P., Su C-Y., Xu A-W., Kang B-S., Tong Y-X., Liu H-Q., Jie S.* // *Polyhedron.* – 2001. – **20**. – P. 657 – 661.
7. *Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Кузьмина Н.П., Медведев Ю.С., Рогачев А.Ю.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 5. – С. 871 – 882.
8. *Tverdova N.V., Pelevina E.D., Giricheva N.I., Girichev G.V., Kuzmina N.P., Kotova O.V.* // *J. Molec. Struct.* – 2012. – **1012**. – P. 151 – 161.
9. *Гуричев Г.В., Гуричева Н.И., Кузьмина Н.П., Котова О.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2009. – **50**, № 1. – P. 58 – 62.
10. *Charles R.C.* // *J. Phys. Chem.* – 1961. – **65**, N 3. – P. 3383 – 3390.
11. *Чумаченко Ю.В.* Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Новосибирск, 1979.
12. *Zharkova G.I., Dorovskikh S.I., Sysoev S.V., Asanov I.P., Panin A.V., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // *Surf. Coat. Techn.* – 2013. – **230**. – P. 290 – 296.
13. *Charles R.G.* // *Thermochim. Acta.* – 1980. – **38**. – P. 315 – 327.
14. *Premkumar P.A., Pankajavalli R., Sreedharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S., Mallika C.* // *Mater. Lett.* – 2004. – **58**. – P. 2256 – 2260.
15. *Arockiasamy S., Premkumar P.A., Pankajavalli R., Sreedharan O.M., Raghunathan V.S., Nagaraja K.S., Mallika C.* // *J. Mater. Sci.* – 2006. – **41**. – P. 3383 – 3390.
16. *Bruker AXS Inc.* (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
17. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
18. *Yue-Peng Cai, Cheng-Yong Su, An-wu Xu, Bei-Sheng Kang, Ye-Xiang Tong, Han-Qin Liu, Sun Jie* // *Polyhedron.* – 2001. – **20**. – P. 657 – 662.
19. *Martell A.E., Belford R.N., Calvin M.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1958. – **5**. – P. 170 – 176.
20. *Dorovskikh S.I., Alexeyev A.V., Kuratieva N.V., Basova T.V., Kiselev V.G., Sheludyakova L.A., Shubin Yu.V., Morozova N.B., Igumenov I.K.* // *J. Organometallic Chem.* doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.001
21. *Percy G.C., Thornton D.A.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1972. – **34**. – P. 3357 – 3362.
22. *Кендалл Д.Н.* Прикладная инфракрасная спектроскопия / Ю.А. Пентина. – М.: Мир, 1970.
23. *Abn-El-Wafa S.M., Issa R.A., McAuliffe C.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 1985. – **99**. – P. 103 – 113.
24. *Rees W.S., Caballero C.R.* // *Adv. Mater. Optic. Electron.* – 1992. – **1**. – P. 59 – 63.
25. *Байдина И.А., Стабников П.А., Васильев А.Д., Громилов С.А., Игуменов И.К.* // *Журн. структур. химии.* – 2004. – **45**, № 4. – С. 671 – 677.
26. *Stabnikov P.A., Zharkova G.I., Baidina I.A., Tkachev S.V., Krisyuk V.V., Igumenov I.K.* // *Polyhedron.* – 2007. – **26**. – P. 4445 – 4449.