

2. Термическая изомеризация тетразолсодержащих комплексов хлорида платины(II) может использоваться в качестве препаративного метода синтеза комплексов *транс*-строения из их *цис*-изомеров.

3. Результаты исследования термической изомеризации тетразолсодержащих комплексов хлорида платины в твердой фазе согласуются с полученными ранее данными об их устойчивости к изомеризации в растворе и в дальнейшем могут найти применение для прогнозирования такой устойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 569—603.
2. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 3. С. 3—29.
3. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2009. Вып. 5. С. 192—200.
4. Anderson G. K., Cross R. J. // Chem. Soc. Rev. 1980. Vol. 9. P. 185—215.
5. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. 455 с.
6. Хрипун А. В., Хаука М., Кукушкин В. Ю. // Известия Академии наук. Сер. хим. 2006. С. 242—249.
7. Macdonald F. M., Sadler P. J. // Polyhedron. 1991. Vol. 10. P. 1443—1448.
8. Natile G., Coluccia M. // Coord. Chem. Rev. 2001. Vol. 216—217. P. 383—410.
9. Серебрянская Т. В., Гапоник П. Н., Ляхов А. С., Ивашкевич О. А. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 119—125.
10. Voitekovich S. V., Serebryanskaya T. V., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. // Polyhedron 2009. Vol. 28. P. 3614—3623.
11. Иванова М. И. // Журн. неорг. хим. 1957. Т. 11. С. 1318—1323.

УДК 541.49 + 547.796.1

М. М. ДЕГТЯРИК, А. П. МОСАЛКОВА, Д. А. КОТИКОВ,
П. Н. ГАПОНИК, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ

СИНТЕЗ, СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИФЕНИЛМЕТАНА И ДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

Интерес к комплексам переходных металлов, особенно меди(II), с производными тетразола обусловлен тем, что эти соединения обладают рядом специфических свойств, связанных с природой металла и тетразольного лиганда, что делает их уникальными объектами для теоретических исследований [1, 2] и практического применения [3, 4]. Успехи, достигнутые в последнее время в синтезе производных тетразола [5], а также их комплексных соединений (КС) [6] инициировали всестороннее изучение их физико-химических свойств. В то же время сведения о синтезе и свойствах биядерных N-замещенных тетразолов весьма ограничены, несмотря на их склонность к образованию 1-, 2-, и 3d-металлосодержащих структур [7].

Целью настоящей работы является синтез новых биядерных N-монозамещенных тетразолов и их КС с солями меди(II), а также изучение состава и физико-химических свойств выделенных в твердую фазу комплексов.

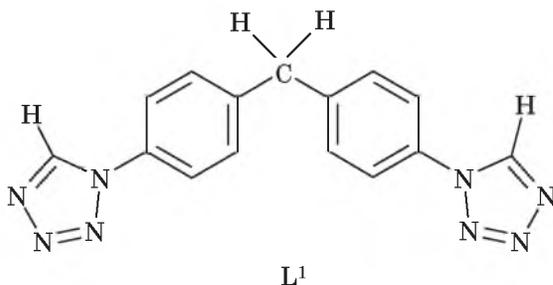
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза КС применяли кристаллогидраты солей — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также растворители — спирты (метилловый, этиловый), ацетонитрил. Реагенты и растворители использовались квалификации не ниже ч., которые при необходимости дополнительно очищали по общепринятым методикам [8].

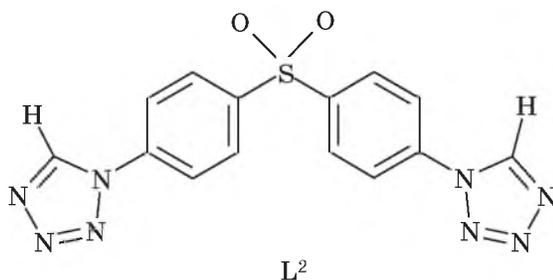
Содержание меди(II) в комплексах определяли методом косвенного иодометрического титрования, а хлорид-ионов — методом обратного титрования по Фольгарду [9]. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре «Thermo Avatar 330» производства фирмы «Nicolet». Длинноволновые спектры (область $50\text{—}400\text{ см}^{-1}$) исходных тетразолов и комплексных соединений регистрировали на приборе «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH». Термический анализ проводили на термическом анализаторе «STA 449» производства фирмы NETZSCH в атмосфере азота.

Синтез лигандов. К суспензии 0,1 моль 4,4'-диаминодифенилметана или 4,4'-диаминодифенилсульфона и 14,3г (0,22 моль) NaN_3 в 88 см^3 (0,6 моль) триэтилортоформиата при перемешивании добавляли 96 г (1,6 моль) ледяной уксусной кислоты и смесь нагревали, перемешивая, на кипящей водяной бане в течение 3 ч. По окончании процесса реакцию смесь смешивали с 1000 см^3 5 %-й HCl . Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

4,4'-Ди(тетразол-1-ил)дифенилметан (L^1). Выход 29,8 г (98 %), T разл. $221\text{ }^\circ\text{C}$ (без плавления). Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.), DMCO-D_6 : 4,17 (с, 2H, CH_2), 7,70 (м, 8H, C_6H_4), 10,03 (с, 1H, CH). Найдено: С 59,38 %; Н 3,80 %; N 36,59 %. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_8$. Вычислено: С 59,21 %; Н 3,95 %; N 36,84 %.



4,4'-Ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфон (L^2). Выход 32,2 г (91 %), T разл. $235\text{ }^\circ\text{C}$ (без плавления). Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.), DMCO-D_6 : 8,23 (м, 8H, C_6H_4), 10,18 (с, 1H, CH). ИК-спектр (ν , см^{-1}). Найдено: С 47,17 %; Н 2,90 %; N 31,51%; Hg 44,36 %. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$. Вычислено: С 47,46 %; Н 2,82 %; N 31,64 %.



Синтез комплексных соединений. Комплексные соединения 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметана CuL^1Cl_2 . В 30 см³ смеси $CH_3CN : MeOH = 2 : 1$, нагретой до 50 °С, растворяли 0,61 г (0,002 моль) L^1 и при перемешивании добавляли 0,17 г (0,001 моль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, растворенной в 5 см³ метилового спирта, нагретого до 50 °С. Комплекс образуется сразу же при добавлении раствора соли. Реакционную смесь перемешивали при температуре 50—55 °С в течение 0,5 ч, медленно охлаждали и фильтровали. Комплекс промывали на фильтре охлажденной исходной смесью растворителей и сушили на воздухе.

Таблица 1

Выход, состав и элементный анализ комплексных соединений $Cu(II)$ с L^1 и L^2

Комплекс	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cu	Cl	Cu	Cl
$Cu(L^1)Cl_2$	98	зеленый	14,9	16,3	14,5	16,0
$Cu(L^1)(NO_3)_2$	88	голубой	12,7	—	12,9	—
$Cu(L^1)_2(BF_4)_2$	79	светло-голубой	7,3	—	7,5	—
$Cu(L^2)Cl_2$	95	светло-зеленый	12,7	13,8	12,9	14,2
$Cu(L^2)_3(NO_3)_2$	78	светло-голубой	5,3	—	5,1	—
$Cu(L^2)_2(BF_4)_2 \cdot 2H_2O$	85	светло-голубой	6,1	—	6,4	—

$CuL^1(NO_3)_2$. Раствор 0,12 г (0,0005 моль) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 5 см³ метилового спирта, нагретый до 50—55 °С, добавляли при перемешивании к подогретому до такой же температуры раствору 0,15 г (0,0005 моль) L^1 в 20 см³ CH_3CN . Твердая фаза комплекса начинает образовываться после добавления 2/3 объема раствора соли. Реакционную смесь перемешивали при этой температуре в течение 0,5 ч, охлаждали и фильтровали. Комплекс промывали на фильтре охлажденным метиловым спиртом и сушили на воздухе.

$Cu(L^1)_2(BF_4)_2$. В 50 см³ CH_3CN , нагретого до 55—60 °С, растворяли 0,3 г (0,001 моль) L^1 и при перемешивании добавляли раствор 0,17 г (0,0005 моль) $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 5 см³ того же растворителя. Комплекс начинает образовываться сразу же при сливании растворов. Реакционную смесь перемешивали при температуре 60 °С в течение 1 ч, затем охлаждали, фильтровали, промывали на фильтре этиловым спиртом и сушили на воздухе.

Комплексные соединения 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона CuL^2Cl_2 . К раствору 0,35 г (0,001 моль) L^2 в смеси $MeOH : CH_3CN = 10 : 1$, нагретому до

60 °С, добавляли при перемешивании нагретый до 60 °С раствор 0,51 г (0,003 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 см³ смеси этих же растворителей. При сливании растворов сразу же образуется комплекс. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, охлаждали, фильтровали и промывали на фильтре метиловым спиртом. Сушили на воздухе.

$\text{Cu}(\text{L}^2)_3(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нагретый до 35—45 °С раствор 0,0004 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,097 г) или $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,14 г) в 10 см³ смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{MeOH} = 3 : 1$ добавляли при интенсивном перемешивании к нагретому раствору 0,43 г (0,0012 моль) L^2 в 30 см³ этой же смеси растворителей. Реакционную смесь перемешивали при 35—45 °С в течение 1 ч. Комплексы образовывались в течение двух недель выдерживания реакционных смесей при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку изученные 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметан (L^1) и 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфон (L^2) при комнатной температуре имеют низкую растворимость в некоординирующихся растворителях, взаимодействие их с кристаллогидратами хлорида, нитрата и тетрафторбората меди(II) проводили в условиях, исключающих кристаллизацию лиганда и соли металла из реакционной среды. Для синтеза комплексов воспроизводимого состава с достаточно высоким выходом применяли в качестве растворителей ацетонитрил, метиловый и этиловый спирты или же их смеси. В отличие от моно- или дизамещенных тетразолов [6, 10], при синтезе КС которых возможно применение нерастворенного кристаллогидрата исходной соли, в случае синтеза комплексов L^1 и L^2 исходная соль обязательно растворялась и перед смешиванием исходных реагентов их растворы предварительно нагревались. Использование нерастворимых кристаллогидратов исходных солей в некоторых случаях провоцирует временную кристаллизацию лиганда и приводит к выделению КС неопределенного состава. В то же время при добавлении подогретых растворов солей меди(II) к раствору лиганда как в случае L^1 , так и L^2 комплекс в виде твердого осадка образуется практически сразу же при смешивании исходных реагентов. Следует отметить, что реакционная смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и L^2 при соотношениях медь : лиганд от 1 : 1 до 1 : 3 в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{EtOH}$ (3 : 1) представляет собой гомогенную, устойчивую длительное время даже при нагревании систему, из которой конечный продукт выделяют путем медленной концентрации исходной смеси в течение примерно 14 дней на воздухе при комнатной температуре. При этом состав КС и выход конечного продукта (табл. 1) определяется в основном анионом соли и природой лиганда. Так, в случае хлорида $\text{Cu}(\text{II})$ комплексы состава CuLCl_2 , где $\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$, с достаточно высоким выходом (табл. 1) получены для обоих лигандов независимо от соотношения исходных реагентов и растворителя. Независимо от соотношения взятых в реакцию нитрата меди(II) и L^1 (1 : 1+1 : 3) и природы растворителя также образуется комплекс $\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2$. В случае нитрата меди(II) и L^2 только при соотношении $\text{Cu} : \text{L}^2 = 1 : 3$ и выше в смеси $\text{CH}_3\text{CN} : \text{EtOH}$ (3 : 1) синтезирован комплекс, содержащий три молекулы лиганда, в то время как при соотношениях металл : лиганд 1 : 1 или 1 : 2 образуется смесь КС различного состава.

Как показали исследования, при взаимодействии изученных лигандов с тетрафторборатом меди(II) состав КС не определяется соотношением акцептор : лиганд или природой соответствующего тетразола и растворителя, так как при смешении исходных реагентов в смеси различных растворителей образуется устойчивая гомогенная система. Из этой системы конечный продукт кристаллизуется в твердую фазу в течение 10—14 дней. Очевидно, это связано с тем, что в $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ молекулы воды довольно прочно координированы центральным атомом [11], и выделение КС в твердую фазу определяется дегитратацией исходного аквакомплекса. Попытки выделить КС тетрафторбората меди(II) иного состава, чем 1 : 2, несмотря на варьирование соотношения $\text{Cu} : \text{L} = (1:1\div 1:3)$, а также других условий реакции не увенчались успехом.

Как правило, все синтезированные комплексы двухвалентной меди выделены в виде кристаллических соединений, не изменяющихся длительное время при хранении в обычных условиях на воздухе. Рентгенофазовое исследование показало, что изученные КС являются индивидуальными соединениями, которые, согласно базе порошковых данных PDF [12], не содержат примесей солей металлов, а также свободного лиганда.

Анализ средней области ИК-спектров (4000—400 см^{-1}) свободных лигандов и их комплексов показывает, что наибольшие изменения при комплексообразовании претерпевают области валентных колебаний связи С(5)-Н тетразольного цикла, а также валентных и валентно-деформационных связей тетразольных и фенильных фрагментов (табл. 2, 3). Из данных, представленных в табл. 2, следует, что при координации L^1 ионом меди происходит смещение и перераспределение интенсивностей полос поглощения валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ всех ароматических циклов, входящих в состав лиганда. Однако необходимо отметить, что если полоса поглощения $\nu(\text{CH})$ тетразольных циклов смещается исключительно в высокочастотную область и $\Delta\nu$ этого смещения может достигать $> 20 \text{ см}^{-1}$, то смещение аналогичных полос поглощения фенильных колец происходит в низкочастотную область. При этом низкочастотное смещение одной из полос поглощения $\nu(\text{CH})$ фенильных колец превышает 30 см^{-1} , в то время как вторая полоса $\nu(\text{CH})$ характеризуется увеличением интенсивности с сохранением характерности по частоте.

В целом же подобное низко- или высокочастотное смещение $\nu(\text{CH})$ ароматических циклов в ИК-спектрах изученных КС по сравнению со спектром свободного лиганда можно объяснить эффектом кристаллической упаковки, связанным с различным положением тетразольных циклов в координационном полиэдре, перераспределением электронной плотности при координации тетразольного лиганда, а также наличием или отсутствием водородных связей фрагмента С(5)-Н с анионом соли [13]. Подтверждением этому могут также служить изменения интенсивностей полос поглощения $\sigma(\text{CH})_{\text{ф}}$ и скелетных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ фенильных колец в спектрах комплексов в области 1600—1700 см^{-1} (табл. 2).

Следует также отметить, что в ИК-спектрах L^1 и его КС хорошо идентифицируется полоса деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ метиленовой группы ($\sim 1120 \text{ см}^{-1}$), которая в спектрах комплексов сохраняет характеричность по частоте, но изменяется по интенсивности, что может свидетельствовать об

изменении геометрии (положение отдельных фрагментов относительно друг друга) лиганда при его комплексообразовании. К сожалению, в связи с ограниченной растворимостью лиганда и комплексов, нам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для анализа их методом РСА.

Таблица 2

**Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
L^{1*} и его комплексов. Область 50—4000 см⁻¹**

L ¹	CuL ¹ Cl ₂	CuL ¹ (NO ₃) ₂	Cu(L ¹) ₂ (BF ₄) ₂	Отнесение
122 ср	105 ос	126 ср	126 с	-[C ₆ H ₄] ₂ -CH ₂
	253 ср	263 ос	252 с, 273 ос	Cu-Nт
	283 ос, 299 с			Cu-Cl _{конц}
		335 с, 344 с		Cu-ONO ₂
886 ср, 965 ср, 997 ос, 1038 с, 1091 ос	907 ср, 957 сл, 1003 ос, 1047 ср, 1084 ос	893 с, 964 сл, 1057 ср, 1088 ос	894 сл, 962 ср, 996 с, 1044 с	(ν, σ) _т
		1025 с, 1014 с		ν(NO ₃) ₂
			341 ср	ν ₂ (Cu-FBF ₃)
			1084 ос, 1005 ос	ν ₃ (BF ₄)
			765 сл, 523 ос	N ₁ и n ₄ (BF ₄)
1122 осл	1113 ср	1118 ср	1120 ср	σ(CH ₂)
1176 с, 1196 ос, 1215 ос, 1280 осл	1178 с, 1217 с	1186 с, 1224 с, 1272 ос	1176 с, 1208 ос, 1238 осл, 1279 сл	(N, σ) _т + (σ) _ф σ(CH)
1302 осл, 1328 сл	1300 ср, 1341 сл	1296 ос	1301 осл, 1333 сл	(N-N)
1390 ср, 1441 ср, 1472 с	1371 осл, 1410 с, 1443 ср, 1490 с	1405 с, 1474 ос	1392 ср, 1440 ср, 1464 ос	N(N=N), ν(CN) + σ(CH)
1516 ос	1517 ос	1519 ос	1515 ос	ν(C=N)
1610 сл, 1641 сл, 1683 сл	1604 ср, 1643 осл, 1669 сл, 1688 осл	1604 ср, 1659 сл, 1697 осл	1598 сл, 1636 осл, 1662 сл, 1687 осл	σ(CH) _ф
2865 осл, 2930 ср	2924 сл	2920 ср, 2939 сл	2854 ср, 2926 ср	ν(-CH ₂ -)
3029 осл, 3073 ср	2959 ср, 3079 ос	2972 осл, 3077 с	2960 осл, 3100 с	ν(CH) _ф
3116 ос	3119 сл	3130 ос	3141 с	ν(CH) _т

* Здесь и далее в таблицах и по тексту: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая; пл — плечо; ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, м — мостиковые, конц — концевые атомы хлора; т — тетраэдрический цикл, ф — фенил; Н — водородные связи.

Таблица 3

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах L²
и его комплексов. Область 50—4000 см⁻¹

L ²	CuL ² Cl ₂	Cu(L ²) ₃ (NO ₃) ₂	Cu(L ²) ₂ (BF ₄) ₂ · 2H ₂ O	Отнесение
126 ос	135 с	102 ос	123 с	[C ₆ H ₄] ₂ -SO ₂
	255 ср	263 ср	252 ср	Cu-N _T
	305 ос			Cu-Cl _M
		321 ос		Cu-ONO ₂
325 ср	336 ср	330 пл	322 сл	SO ₂
			520 ср, 354 сл	N ₄ и ν ₂ (BF ₄)
			1088 ос, 1000 с	ν ₃ (BF ₄)
		1024 ос, 1010 ос		ν(NO ₃) ₂
869 ср, 957 сл, 993 с, 1035 ср, 1085 ос	890 сл, 998 с, 1043 сл, 1080 с	895 сл, 957 сл, 997ср, 1042 осл, 1090 ср	874 сл, 956 сл	(ν,σ) _T
1108 ос, 1154 ос, 1185 ср, 1210 с, 1284 с	1107 с, 1153 ос, 1195 сл, 1219 ср, 1294 ос	1102 ср, 1150 ос, 1185 сл, 1216 ср, 1296 ос	1154 ос, 1204 сл, 1185 сл, 1224 ср, 1290 с	(ν,σ) _T + (σ) _φ
1310 ос, 1331 с	1320 с, 1371 осл	1327 ср	1312 ср	(N-N)
1392 с, 1436 сл, 1464 с, 1505 с	1400 ср, 1445 сл, 1474 ср, 1509 ос	1394 ср, 1461 ос, 1503 ср	1395 ср, 1443 осл, 1462 ср, 1506 ос	N(N=N), ν(CN) + σ(CH)
1594 с	1592 с	1592 с	1592 ос	ν(C=N)
			1626 ср	σ(HOH)
1626 осл, 1687 ср	1641 осл, 1661 сл	1631осл, 1661сл		σ(CH) _н
2980 осл, 3019 сл, 3082 с	2950 сл, 2984 ср, 3039 ср	2913 сл, 2982 осл, 3021 осл	2914 сл, 2984 сл, 3076 ср	N(CH) _φ
3133 ос	3102 с, 3121 с	3105 с, 3138 ср	3108 ср, 3177 сл	ν(CH) _T
			3607 ср, 3532 сл	ν(HOH)

В ИК-спектрах комплексов L¹ по сравнению со спектром свободного лиганда наибольшие изменения наблюдаются в области валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла 886—1091см⁻¹ и, как неоднократно отмечалось нами [13—16], наблюдаемая перестройка спектроскопической картины в этой области при переходе от свободных лигандов к их комплексам свидетельствует об участии тетразольного цикла в образовании координационной связи.

Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что при координации 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона ионом меди(II) наблюдаются изменения, аналогичные полученным для L¹ и его КС. Однако необходимо отметить некоторые отличия в ИК-спектрах комплексов Cu(II) с L² от описанных выше. Во-первых, полоса поглощения ν(CH)_T в спектрах в КС L² расщепляется

на две компоненты, одна из которых смещается до 25 см^{-1} в область низких частот, вторая — исключительно в высокочастотную область. Подобную картину в спектрах изученных комплексов L^2 можно объяснить различным положением тетразольных циклов в координационном полиэдре и отличием в длине связей $\text{Cu}-\text{N}_T$. Во-вторых, в области валентных и деформационных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ фенильных циклов отмечены трудно объяснимые изменения этих колебаний по частоте с одновременным перераспределением интенсивностей полос поглощения.

В спектрах комплексов $\text{CuL}^1(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_3(\text{NO}_3)_2$ хорошо идентифицируются полосы поглощения $\nu(\text{NO}_3)$, положение и интенсивность которых (табл. 2, 3) могут свидетельствовать о координации этих групп центральным атомом [17]. В длинноволновой области ИК-спектров этих соединений также отмечены полосы поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{ONO}_2)$ сильной или очень сильной интенсивности.

В ИК-спектрах КС состава $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы сильной интенсивности колебаний $\nu_4(\text{BF}_4)$ при ~ 523 и 520 см^{-1} , а также интенсивные полосы колебаний $\nu_3(\text{BF}_4)$ выше 1000 см^{-1} (табл. 2, 3). Кроме того, в ИК-спектрах комплексов регистрируются полосы поглощения координированных (колебания ν_1 и ν_2) анионов BF_4 . В спектрах комплекса $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$ при этом наблюдается тенденция к дополнительному расщеплению ν_3 , в то время как в спектрах $\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эта область маскируется поглощением группы SO_2 лиганда. Следует отметить, что в длинноволновой области ИК-спектров КС тетрафторбората меди(II) с L^1 и L^2 появляются полосы поглощения деформационных симметричных колебаний (ν_2) аниона BF_4 , которые становятся активными в спектре КС при образовании связи $\text{Cu} \cdots \text{F}$ [18].

Наличие новых полос поглощения в спектрах комплексов, отсутствующих в спектрах исходных тетразольных лигандов, дает возможность предположить, что эти частоты обусловлены колебаниями связей металл-лиганд. Полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$ проявляются в спектрах изученных КС меди(II) в области $273-252$ в случае L^1 и $263-252 \text{ см}^{-1}$ в спектрах L^2 . Полосы поглощения некоординированных тетразолсодержащих лигандов в этой области спектра отсутствуют. Следует отметить, что только в ИК-спектре комплекса $\text{Cu}(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)_2$ полоса поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$ расщепляется на две компоненты, что, очевидно, можно связать с различной длиной связи $\text{Cu}-\text{N}_T$ в координационном полиэдре. В спектрах остальных КС как L^1 , так и L^2 полосы поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{N}_T)$ проявляются в виде синглета.

В спектре комплекса хлорида $\text{Cu}(\text{II})$ с L^1 появляются интенсивные полосы поглощения, положение и интенсивность которых позволяют идентифицировать их как валентные колебания мостиковых связей медь-галоген $\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_m)$. В длинноволновой области ИК-спектра соединения CuL^2Cl_2 валентные колебания связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ фиксируются в виде полосы поглощения очень сильной интенсивности при 305 см^{-1} , что характерно для колебаний концевых атомов хлора [14, 19].

При нагревании изученных лигандов L^1 и L^2 и их КС в динамическом режиме в атмосфере азота термодеструкция протекает, как правило, без плавления в экзотермическом режиме в одну стадию. Максимумы экзоэффектов температуры разложения изученных образцов представлены в табл. 4. Как следует из представленных в табл. 4 данных, L^2 и его комплексы разлагаются при

более высоких температурах, что обусловлено наличием прочных водородных связей в этих соединениях. Максимальная потеря массы всех изученных образцов при нагревании их в динамическом режиме до 500 °С обусловлена термодеструкцией органической составляющей комплексов и удалению ее из зоны нагревания. Согласно данным, представленным в сообщениях [20, 21], термолит комплексов с выделением тепла обусловлен деструкцией энергоемкого тетразольного цикла. Конечным продуктом термолита могут быть металлы или продукты их термопревращения.

Таблица 4

Данные термического разложения L¹ и L² и их комплексных соединений

Соединение	Температура максимума экзотермического эффекта, °С	Потеря веса, %
L ¹	221	30
CuL ¹ Cl ₂	203	45
CuL ¹ (NO ₃) ₂	216	43
Cu(L ¹) ₂ (BF ₄) ₂	240	50
L ²	235	52
CuL ² Cl ₂	238	55
Cu(L ²) ₃ (NO ₃) ₂	233	42
Cu(L ²) ₂ (BF ₄) ₂ · 2H ₂ O	239	44

Таким образом, исследовано поведение нового типа тетразолсодержащих лигандов — 4,4'-ди(тетразол-1-ил)дифенилметана и 4,4-ди(тетразол-1-ил)дифенилсульфона — в реакциях комплексообразования в среде органических растворителей с солями меди(II). По разработанным методикам синтезирован, выделен в твердую фазу и физико-химическими методами определен состав и некоторые свойства ряда ранее не описанных комплексов. На основании данных ИК-спектроскопии обсуждается способ координации изученных лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 6. С. 569—603.
2. Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Изб. Тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 353—381.
3. Илюшин М. А., Целинский И. В. // Росс. хим. журн. 2001. Т. 45, № 1. С. 72—78.
4. Островский В. А., Колдобский Г. И. // Росс. хим. журн. 1997. Т. 41, № 2. С. 84—98.
5. Гапоник П. Н. N-замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. Минск, 2000. 317 с.
6. Дегтярик М. М. Синтез, физико-химические свойства и строение комплексных соединений солей меди(II) с N-монозамещенными тетразолами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; 02.00.01. Минск, 2004. 133 с.
7. Grunert M., Thesis Ph. D. Vienna University of Technology, Vienna, 2002.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 437—445.
9. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 2-х т. Т. 2. М.: Изд-во «Химия», 1970. С. 324—325; С. 338—346.

10. Мосалкова А. П., Богатииков А. Н., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162—168.
11. Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. // Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука. 1990. С. 59.
12. Powder Diffraction File. JCPDS Int. Centre for Diffraction Data. Swarthmore, 1989. С. 5—209.
13. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. и др. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2000. № 2. С. 23—26.
14. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N. et al. // Spectrochim. Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349—353.
15. Дегтярик М. М., Мосалкова А. П., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 6—12.
16. Serebryanskaya T. V., Matulis Vadim E., Lyakhov A. S. et al. // Heteroatom Chemistry. 2010. Vol. 21, № 1. P. 24—34.
17. Лавренова Л. Г., Бикжанова Г. А., Богатииков А. Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 4. С. 587—592.
18. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Науменко В. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10—12.
19. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. 2009. № 2. С. 3—6.
20. Леуцьк С. У., Дзягярк М. М., Гапонік П. М. і інш. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 6. С. 61—64.
21. Ивашкевич О. А., Лесникович А. И., Гапоник П. Н., Балабанович А. И. // Избр. тр. Белгосуниверситета: В 7 т. Т. 5. Химия / Под ред. В. В. Свиридова. Минск: БГУ, 2001. С. 337—352.

УДК 541.6.678

А. И. ГЛОБА, Э. Т. КРУТЬКО

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Полиимиды — это большой класс полимеров, которые имеют комплекс ценных свойств, включающий высокую (> 400 °С) термостойкость, химическую и радиационную стойкость, механические и электрофизические свойства в уникально широком температурном интервале, простирающемся от криогенных температур до 350—400 °С. Чаще всего эти полимеры получают по так называемой двухстадийной схеме, при которой сначала получают форполимер — полиамидокислоту (ПАК), а затем реакцией термической имидизации (плавным нагревом в инертной атмосфере или в вакууме до 300—350 °С) или химической имидизацией превращают в полиимид.

Получаемая на первой стадии ПАК является гидролитически нестабильным соединением, растворимым в апротонных амидных растворителях, склонным