

**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.

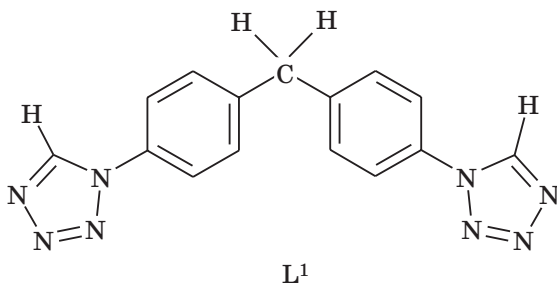
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 (метиловый, этиловый), ацетонитрил. Реагенты и растворители использовались квалификации не ниже ч., которые при необходимости дополнительно очищали по общепринятым методикам [8].

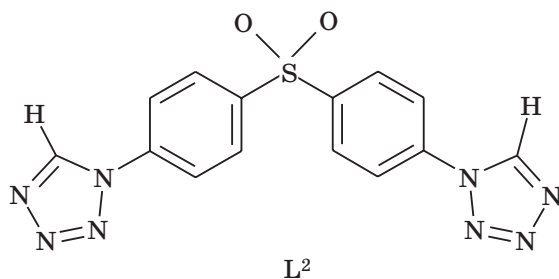
Содержание меди(II) в комплексах определяли методом косвенного иодометрического титрования, а хлорид-ионов — методом обратного титрования по Фольгарду [9]. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре «Thermo Avatar 330» производства 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.), $\text{DMSO-}D_6$: 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.), $\text{DMSO-}D_6$: 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 характеристичности 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 С=С 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 С—Н метиленовой группы ($\sim 1120 \text{ см}^{-1}$), которая в спектрах комплексов сохраняет характеристичность 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) _φ |
| 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)дифенилсульфоне 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 тетраэдрических 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 тетраэдрических 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 тетраэдродержащих 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], термолиз комплексов с выделением тепла обусловлен деструкцией энергоемкого тетразольного цикла. Конечным продуктом термолиза могут быть металлы или продукты их термомпревращения.

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., Богатиков 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., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорганической 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. Лейчык С. У., Дзягцярык М. М., Гапонік П. М. і інш. // Весці АН БССР. Сер. хімі. 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.