

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕМИКАРБАЗОНОВ С Cu(II)

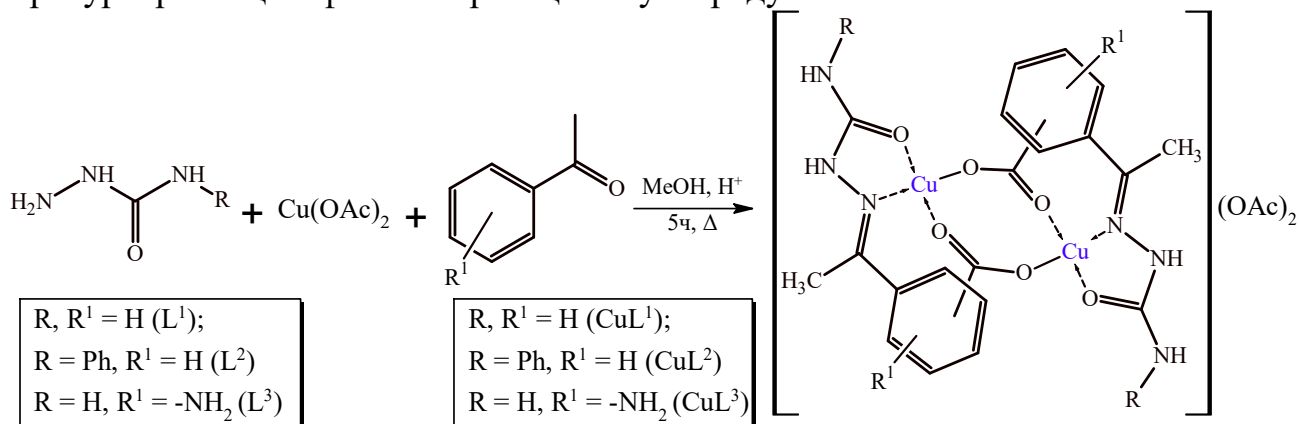
Чернова У.Д., Игонин А.С., Байчури Р.И., Исаева Е.И.

РГПУ им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

chernova_ulyana00@inbox.ru

За счет наличия в структуре N,O-донорных атомов, семикарбазоны находят широкое применение в координационной химии в качестве полидентатных лигандов. Помимо этого, в литературе отмечена значительная биологическая активность семикарбазонов, а также их координационных соединений [1, 2]. В связи с этим синтез координационных соединений семикарбазонов с Cu(II), а также изучение их состава и свойств является актуальной задачей современной химии.

Комплексные соединения меди(II) с семикарбазоном ацетофенона (CuL^1), 4-N-фенилсемикарбазоном ацетофенона (CuL^2) и семикарбазоном *n*-аминоацетофенона (CuL^3) были получены по стратегии *one pot* при последовательном введении соответствующих семикарбазидов, медного прекурсора и ацетофенона в реакционную среду:



Состав координационных соединений был подтвержден комплексом физико-химических методов: ИК-спектроскопией, ТГА/ДСК, электронной спектроскопией. ИК-спектры комплексных соединений в сравнении со спектрами исходных лигандов (таблица 1) характеризуются смещением полос, характерных для C=O, C=N в низкочастотную область, что свидетельствует о ее координации с металлическим центром. При этом стоит отметить появление полосы поглощения около 2200 см⁻¹ в спектрах комплексов, природу которой можно объяснить влиянием металла, выражающееся в значительном смещении электронной плотности с азометинового атома азота, с формированием на нем частичного положительного заряда.

Таблица 1. Интерпретация сигналов в ИК спектрах L^{1-3} , CuL^{1-3}

	ИК спектр, ν , cm^{-1} , KBr
L^1	3480, 3275, 3186, 3143 (NH), 3052 (C-H), 1740 (C=O), 1584 (C=N, C=C, δ_{NH})
CuL^1	3430, 3321, 3209 (NH), 2208 (C=NH ⁺), 1631 (C=O), 1523 (C=N, C=C, δ_{NH})
L^2	3353, 3210, 3102 (NH), 3067 (C-H), 1684 (C=O), 1601, 1593, 1540 (C=N, C=C, δ_{NH})
CuL^2	3309, 3220 (NH), 3052, 3032 (C-H), 1600 (C=O), 1568, 1499, 1473 (C=N, C=C, δ_{NH}), 1440 ($\delta_{as}CH_3$), 1399 (δ_sCH_3).
L^3	3481, 3191, 3148 (NH ₂ , NH), 3053 (C-H), 2877 (CH ₃) 1730 (C=O), 1582 (C=N, C=C, δ_{NH})
CuL^3	3462, 3323, 3214 (NH ₂ , NH), 2210 (C=NH ⁺) 1672, 1666 (C=O), 1583 (C=N, C=C, δ_{NH})

По данным электронной спектроскопии комплексообразование можно подтвердить смещением полос в комплексных соединениях по сравнению с семкарбазонами (206, 272 нм для L^1 и 216, 236 для CuL^1 ; 235, 282 нм для L^2 и 238, 243 нм для CuL^2 , растворитель - этанол), а также появлением новых полос при 288, 311, 365 нм (CuL^1), 312 нм (CuL^2).

CuL^1 и CuL^2 были исследованы методом термогравиметрического анализа в атмосферах аргона и воздуха. Показано, что термическое разложение комплексов в атмосфере аргона происходит в три этапа. Потеря массы при 136 – 175°C соответствуют удалению внешнесферной и адсорбированной воды. На втором этапе потеря массы образца (26.48% при 222°C) предположительно связана с удалением уксусной кислоты в результате разрыва мостиковых связей в димерах. Третья ступень (20.91%) в диапазоне от 300 до 600°C с экзотермическим пиком около 423°C определяется потерей массы в результате разрыва связей Cu-N, Cu-O. При ТГА комплексов в атмосфере воздуха четко различимы лишь две стадии. Первая потеря массы (17.2%) наблюдается в диапазоне от 153 до 175°C, что так же соответствует отщеплению воды. Вторая стадия характеризуется потерей массы около 16.5% с экзотермическим пиком при 260°C. Окисление прекращается после 280°C. Анализ состава твёрдого остатка позволяет предположить присутствие оксида меди (II) в атмосфере аргона и воздуха.

Список литературы

1. Venkatachalam T.K., Bernhardt P.V., Noble C.J., Fletcher N., Pierens G.K., Thurecht K.J., Reutens D.C. // J. Inorg. Biochem. 2016. Vol. 162. P. 295. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.04.006.
2. Gatto C.C., Lima F.C., Miguel P.M. // J. Chem. Sci. 2020. Vol. 132. Art. № 146. DOI: 10.1007/s12039-020-01847-5.