

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СУЛЬФИДА МЕДИ

© 2020 г. Н. В. Чуканов<sup>1\*</sup>, Т. С. Ларикова<sup>1</sup>, Н. Н. Дрёмова<sup>1</sup>, В. В. Захаров<sup>1</sup>, И. Н. Трунькин<sup>2</sup>,  
А. С. Бурлов<sup>3</sup>, В. Г. Власенко<sup>4</sup>, Г. И. Джардималиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>4</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

\*E-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.02.2019;

после доработки 11.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Методами термогравиметрии, электронной микроскопии, микродифракции электронов и ИК-спектроскопии изучены процессы и продукты термических превращений хелатного комплекса бис{N-[2-(аллиламинометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидато}меди(II). Кинетика процесса имеет дисперсионный характер. В зависимости от условий проведения термолиза (атмосфера, температурный режим) в качестве твердых продуктов образуются композитные материалы, наполненные наночастицами меди или сульфида меди.

**Ключевые слова:** композитные материалы, хелатные металлокомплексы, наночастицы металлов и сульфидов металлов.

**DOI:** 10.31857/S0207401X20030036

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы хелатные металлокомплексы исследуются в качестве прекурсоров наноразмерных материалов и супрамолекулярных структур [1–3]. Металлокомплексы оснований Шиффа рассматриваются часто как одномолекулярные (single-source) предшественники для формирования наночастиц нитридов, халькогенидов и оксидов металлов [4–8], поскольку они, как правило, легко могут быть получены при обычных условиях, методики их синтеза достаточно хорошо разработаны, а исходные реагенты сравнительно доступны. Варьируя структуру и соотношение составных элементов хелатных комплексов, можно получать целевые продукты заданного состава и строения.

Многие области применения нанокompозитов на основе хелатных комплексов основаны на свойствах как индивидуальных наночастиц (сенсоры, медицинская диагностика, гомогенный катализ и т.д.), так и их ансамблей (нанoeлектроника, оптоэлектроника, фотоника, гетерогенный катализ и др.).

Одним из удобных, хорошо воспроизводимых и легко контролируемых методов формирования

наноразмерных композитов такого типа является термолиз [9, 10]. При определенных условиях это экологически чистый и легко контролируемый процесс. Среди преимуществ термолиза можно также отметить то, что термическое разложение прекурсора может проводиться в конденсированном состоянии без использования растворителей и поверхностно-активных веществ. Процессы термического синтеза отличаются высокими выходами, а формирующиеся наночастицы характеризуются высокими кристаллическостью и монодисперсностью.

Комплексы меди на основе различных лигандов привлекают широкий интерес благодаря тому, что медь(II) входит в состав многих биологических систем, будучи активным центром протеинов/ферментов. Изучение новых комплексов меди(II) хелатного типа с N-донорными лигандами будет способствовать дальнейшему изучению роли меди в биологических процессах [11, 12] и созданию на их основе селективных катализаторов и сорбентов [13]. Присутствие аллильной группы в лигандном окружении хелатных комплексов расширяет круг реакций с их участием и продуктов с интересными свойствами, в том числе и полимеризационного типа [14, 15].

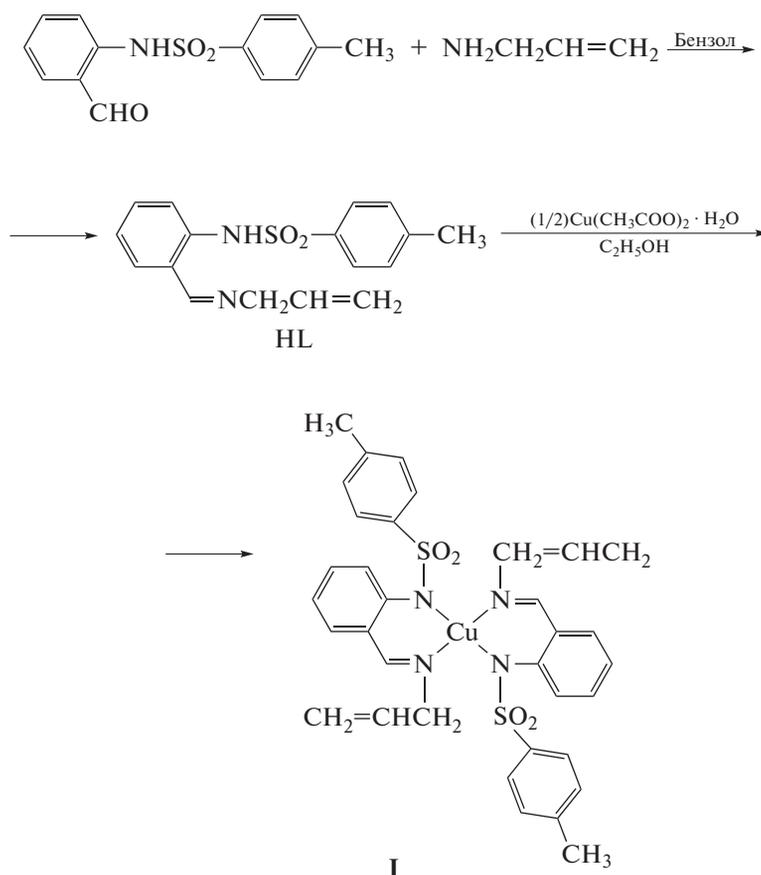
Наноразмерные структуры халькогенидов меди обнаруживают улучшенные оптоэлектронные, фотокаталитические и сенсорные свойства [16, 17]. Для их синтеза в качестве прекурсоров используют алкилксантанаты, меркаптобензотиазолы, дитиокарбаматы и другие хелатные комплексы, в которых атом серы входит, как правило, в состав хелатного узла, и формирующиеся нанокристаллы сульфида металла различаются стехиометрическим соотношением компонентов и морфологией [18, 19]. В то же время представляют интерес также хелатные комплексы меди, в которых со-

ставные элементы содержатся и в некоординирующих центрах молекулы.

Цели данной работы – синтез и изучение термических превращений хелатного комплекса бис{N-[2-(аллиламинометил)фенил]-4-метил-бензолсульфоимидато}меди(II) как прекурсора композитных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса меди осуществляли по следующей схеме:



Все использованные растворители, аллиламин и моногидрат ацетата меди – коммерчески доступные (Alfa Aesar) реактивы; 2-(N-тозиламино)бензальдегид получали по методике из работы [20]. Для получения N-[2-(аллиламинометил)фенил]-4-метил-бензолсульфамида (HL) к раствору 5 ммоль 2-(N-тозиламино)бензальдегида в 20 мл бензола прибавляли раствор 5.5 ммоль аллиламина в 20 мл бензола. Смесь кипятили с насадкой Дина–Старка до полного отделения воды в течение 2 ч. Отгоняли бензол на ротационном испарителе до объема реакционной смеси в 15 мл, охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из гексана. Выход продукта составил

1.40 г (89%). Он представляет собой желтый порошок с температурой плавления 84–85°C. По результатам элементного (HCN) анализа найдено (%): С – 65.07, Н – 5.89, N – 9.10; для  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  вычислено (%): С – 64.94, Н – 5.77, N – 8.91. ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1642 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1634 ( $\text{CH}=\text{N}$ ), 1331 ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ ), 1159 ( $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ ).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\text{DMSO}-d_6$ , 600 МГц),  $\delta$  (м.д.): 2.27 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 4.23–4.25 (2H, м,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.18–5.25 (2H, м,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 6.01–6.07 (1H, м,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 7.06 (1H, т,  $J = 7.3$  Гц,  $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 7.28 (2H, д,  $J = 8.3$  Гц,  $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 7.34 (1H, т,  $J = 7.8$  Гц,  $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 7.45–7.47 (2H, м,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 7.62 (2H, д,  $J = 8.3$  Гц,  $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 8.44 (1H, с,

CH=N), 12.97 (1H, ш.с., NH) (обозначения: с – синглет; д – дублет; т – триплет; м – мультиплет; ш.с. – широкий синглет; 1H, 2H, 3H – количество протонов в анализируемой группе;  $\delta$  – химический сдвиг в миллионных долях;  $J$  – константа спин-спинового взаимодействия, Гц).

Для получения конечного продукта – бис{N-[2-(аллиламинометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидато}меди(II) – I к раствору 0.63 г (2 ммоль) HL в 10 мл этилового спирта прибавляли раствор 0.2 г (1 ммоль) моногидрата ацетат меди в 20 мл спирта. Смесь кипятили в течение 1 ч. Выпавший осадок комплекса отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен – этиловый спирт в соотношении (1 : 2). Выход составил 0.64 г (93%). Продукт представляет собой сиренево-красные кристаллы с  $T_{пл} > 250^\circ\text{C}$ . Найдено (%): C – 59.42, H – 5.12, N – 8.10, Cu – 9.35; для  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_4\text{S}_2$  вычислено (%): C – 59.25, H – 5.00, N – 8.14, Cu – 9.32.

Локальная атомная структура комплекса I определена методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Рентгеновский Cu(K)-край поглощения комплекса I получен на станции “Структурное материаловедение” в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий (Москва) [21]. Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, составляет 2.5 ГэВ при токе 100–120 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовали двухкристальный монохроматор с прорезью из монокристалла Si(111). Обработку полученных рентгеновских спектров поглощения осуществляли с использованием стандартных процедур выделение фона, нормирования на величину скачка K-края и выделения атомного поглощения  $\mu_0$ , после чего проводили фурье-преобразование полученного спектра EXAFS в интервале волновых векторов фотоэлектронов  $k$  от 2.5 до  $13 \text{ \AA}^{-1}$  с весовой функцией  $k^3$ . Полученный модуль фурье-трансформанты (МФТ) EXAFS с точностью до фазового сдвига соответствует радиальной функции распределения атомов вокруг поглощающего атома меди. Пороговую энергию ионизации  $E_0$  выбирали по значению максимума первой производной K-края и в дальнейшем варьировали при подгонке. Точные значения параметров ближайшего окружения атомов меди определяли путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом фурье-фильтрации. Указанную нелинейную подгонку проводили с использованием пакета программ IFFEFIT [22]. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывали с использованием про-

граммы FEFF7 [23]. В качестве исходных атомных координат, необходимых для расчета фаз и амплитуд рассеяния и дальнейшей подгонки, использовали рентгеноструктурные данные монокристаллов комплексов с близким атомным окружением атомов металлов. Поиск таких структур проводился в Кембриджском банке.

Кинетику термического разложения комплекса I изучали термогравиметрическим методом в изотермических (в температурном интервале 210–242.5°C) и неизотермических (в режиме линейного нагрева образца со скоростью 4°C/мин) условиях с использованием автоматических электронных термовесов АТВ-14М. Термогравиметрические опыты проводили в открытой реакционной системе на воздухе, в динамическом вакууме и в атмосфере сухого аргона при давлении 1 атм.

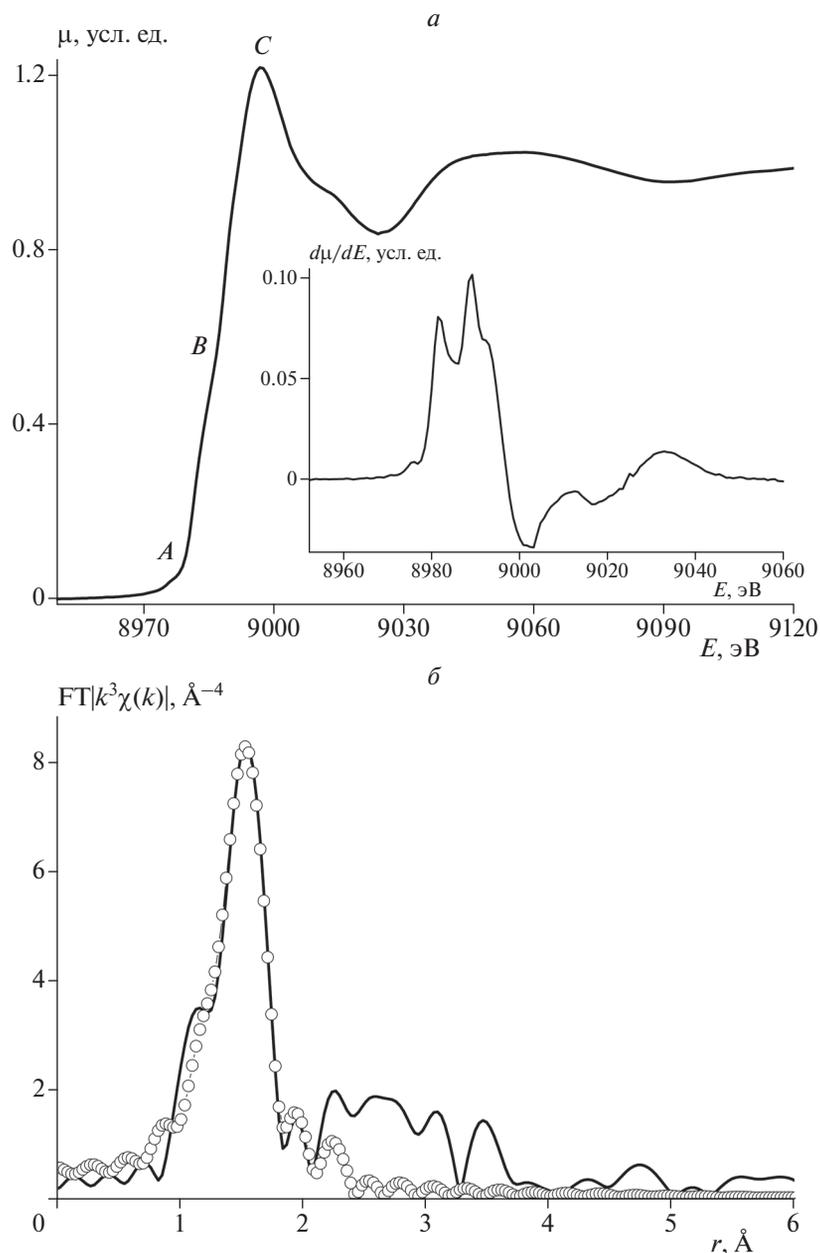
Исследование морфологических характеристик продуктов и полуколичественное определение их химического состава проводили на растровом электронном автоэмиссионном микроскопе Supra 25 производства компании Zeiss с катодом Шоттки и детектором in-lens для сбора вторичных электронов от объекта исследования при ускоряющем напряжении 3.75–3.98 кВ и диаметре электронного пучка 2–3 нм.

Исследование продуктов низкотемпературных превращений комплекса I проводили в просвечивающем/растровом “FET” (США) электронном микроскопе (П/РЭМ) TITAN 80–300 фирмы “FEI” (США) с корректором сферической аберрации зонда в режимах светлого и темного полей. При сканировании образца в режиме ПРЭМ использовался как высокоугловой кольцевой детектор темного поля, регистрирующий электроны, рассеянные на большие углы фирмы “Fischione” (США), так и светлопольный детектор. В режиме ПЭМ для регистрации изображений использована CCD-камера Gatan (США) с разрешением  $4 \times 4$  мегапикселей. Для ЭРМ использован Si(Li)-детектор фирмы “EDAX” (США). Ускоряющее напряжение во всех экспериментах составляло 300 кВ.

Исходный комплекс и твердые продукты его термолитиза охарактеризованы методом ИК-спектроскопии с помощью инфракрасного фурье-спектрометра ALPHA FTIR компании Bruker Optics при разрешении  $4 \text{ см}^{-1}$  и 16-кратном сканировании. Препараты для получения ИК-спектров готовили в виде прессованных таблеток с KBr. В качестве спектра сравнения использовался ИК-спектр аналогичной таблетки из чистого KBr.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение HL и комплекса I установлено на основании данных  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, элементного анализа и рентге-



**Рис. 1.** *a* – Нормированный спектр XANES Cu(*K*)-края (на вставке показана его первая производная); *б* – МФТ EXAFS комплекса I (сплошная линия – эксперимент, кружки – теория).

новской спектроскопии поглощения. Согласно данным элементного анализа комплекс меди I имеет стехиометрию  $\text{CuL}_2$ .

Локальное атомное строение комплекса I установлено из анализа спектров XANES и EXAFS рентгеновского Cu(*K*)-края поглощения. На рис. 1*a* приведены нормированный XANES Cu(*K*)-края поглощения и его первая производная  $d\mu/dE$  комплекса I. Кривые XANES имеют основной пик поглощения *C*, обусловленный электронными переходами  $1s \rightarrow 4p^*$  и малоинтенсивный предкраевой пик *A*, проявление которого в спек-

тре связано, в основном, с *p*–*d*-смешиванием атомных орбиталей иона металла. Малая интенсивность предкраевого пика *A* в XANES комплекса I указывает на незначительное *p*–*d*-смешивание, что характерно для искаженного плоскоквадратного строения координационного центра. На такую геометрию окружения меди указывает и вид первой производной края, имеющей несколько максимумов из-за расщепления вакантных *p*-уровней ионов металла в кристаллическом поле окружения. Кроме того, проявление максимума *B* непосредственно на Cu(*K*)-крае также ха-

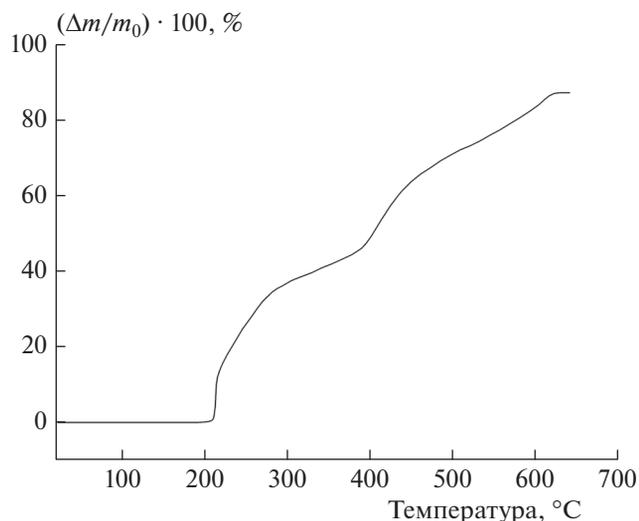


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая разложения комплекса I на воздухе.

рактенно для плоско-квадратной геометрии, что обусловлено проявлением вакантных атомных  $4p_z$ -орбиталей (направление  $z$  перпендикулярно плоскости) [24, 25].

Анализ EXAFS и его односферная аппроксимация для основного пика МФТ (рис. 1б) позволили получить количественные характеристики локального атомного окружения атомов меди в комплексе I. Установлено, что координационное число для атомов меди равно четырем, а средняя длина связи  $\text{Cu}\cdots\text{N}$  — около 1.99 Å. Значение фактора Дебая–Валлера для ближайшей КС равно  $0.0035 \text{ \AA}^2$ , что типично для такой геометрии координационной сферы.

Кинетика термических превращений комплекса I в неізотермическом режиме на воздухе имеет сложный многостадийный характер (рис. 2). Около 12% веса теряется в узком температурном интервале 212–215 °С, после чего процесс замедляется. В температурном диапазоне 220–380 °С можно выделить две стадии, на которых зависимости потери веса от температуры в условиях нагрева с постоянной скоростью близки к линейным. По завершении этих стадий потеря веса составляет около 45%. При дальнейшем нагреве разложение вновь ускоряется. При 620 °С вся органическая составляющая превращается в газообразные продукты, а твердый остаток, масса которого составляет 12% от массы исходного комплекса, по данным ИК-спектроскопии представляет собой оксид меди(II).

Во избежание окислительных процессов и глубокой деструкции органической матрицы дальнейшие опыты проводили в инертной среде (в аргоне или в динамическом вакууме) при температурах не выше 435 °С. На рис. 3 приведена неізотермическая кинетическая кривая разложения комплекса I в ва-

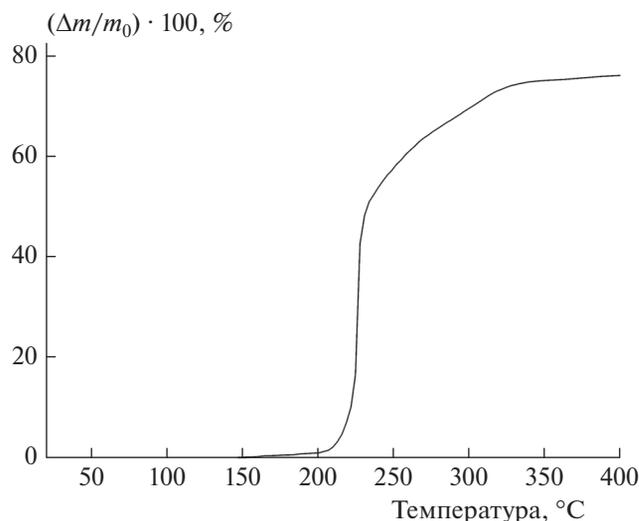


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая разложения комплекса I в динамическом вакууме.

кууме. В этих условиях резкое торможение процесса наблюдается при температуре 350 °С. При этом теряется около 72% массы.

Многостадийность процесса термолиза комплекса I проявляется и в изотермических условиях. На рис. 4 приведены данные изотермических термогравиметрических экспериментов при разных температурах (в диапазоне 210–242.5 °С). Как видно из этого рисунка, на кинетических кривых наблюдаются два участка самоускорения (наиболее наглядно это проявляется при низких температурах). Полная потеря веса зависит от температуры, при которой протекает термолиз. Эта особенность может быть связана как с многостадийностью процесса, так и с дисперсионным характером кинетики, когда энергетический температурный коэффициент скорости реакции зависит от температуры.

Из-за сложного характера кинетики термического разложения комплекса I энергия активации лимитирующей стадии процесса не может быть корректно определена. На рис. 5 приведена зависимость максимальной скорости потери веса,  $v$ , от температуры, построенная в аррениусовских координатах. Эта зависимость существенно отклоняется от линейного закона, что косвенно подтверждает вывод о дисперсионном характере кинетики. Условно на графике рис. 5 можно выделить два участка, отвечающих высокому ( $(100.0 \pm 4.0)$  ккал/моль) и низкому ( $(25.7 \pm 7.6)$  ккал/моль) значениям температурного коэффициента. Последняя величина может относиться к процессу, лимитируемому диффузией или конформационными перестройками.

В продуктах низкотемпературного разложения комплекса I (в атмосфере аргона, в изотермических условиях, в температурном интервале 200.5–

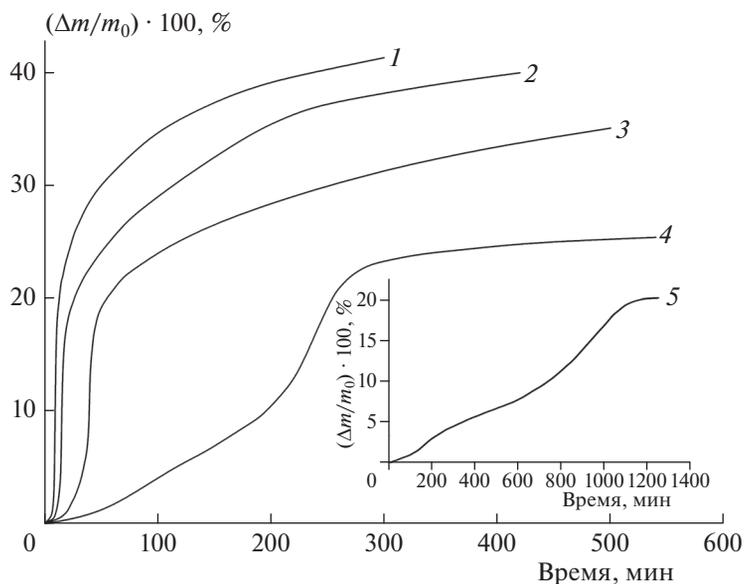


Рис. 4. Изотермические термогравиметрические кинетические кривые разложения комплекса I в атмосфере аргона при 240.5 (1), 230.0 (2), 220.5 (3), 210.0 (4) и 200.5 °C (5).

240.5 °C) на ПЭМ-изображениях наблюдались агрегаты диаметром 100–200 нм, сложенные зернами, имеющими размеры от 5 до 40 нм, и монокристаллические частицы диаметром 5–10 нм. Данные РЭМ показали в области этих частиц наличие Cu и S. Анализ фурье-спектра показал, что одна из частиц представляет собой CuS с гексагональной сингонией ( $a = 0.38$  нм,  $c = 1.63$  нм [26]). Также были зафиксированы межплоскостные расстояния 0.4, 0.36–0.38, 3.2 и 0.27–0.3 нм, что позволяет предположить наличие других фаз, например

Cu<sub>2</sub>S с тетрагональной сингонией ( $a \approx 0.40$  нм,  $c \approx 1.13$  нм [27]).

По данным растровой электронной микроскопии продукт высокотемпературного разложения комплекса I, полученный в неизотермических условиях путем нагревания образца до 435 °C со скоростью 4 °C/мин в вакууме, имеет слоистую структуру, в которой слои расположены субпараллельно (рис. 6а). В направлении, перпендикулярном слоям, видны каналы диаметром 100–200 нм (рис. 6б). Такая структура характерна для процессов “химического травления”, протекающих преимущественно вокруг дислокаций кристалла [28]. В этой матрице равномерно распределены частицы меди размером порядка нескольких десятков нанометров (рис. 7в). В качестве незначительной примеси на поверхности частиц продукта термоллиза I при 435 °C отмечаются кристаллы сульфата меди (рис. 6г).

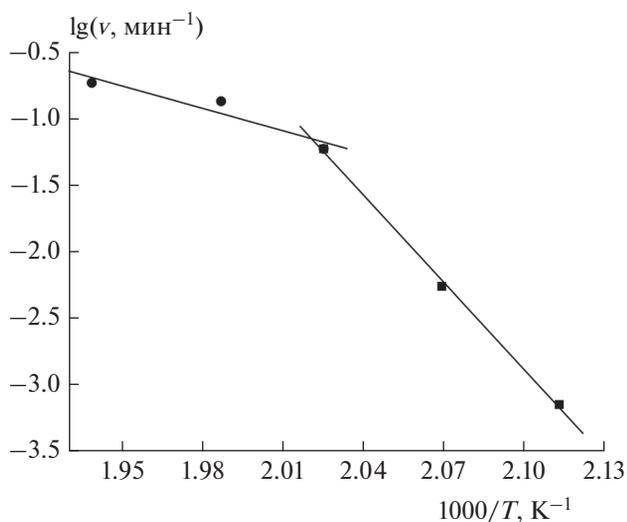
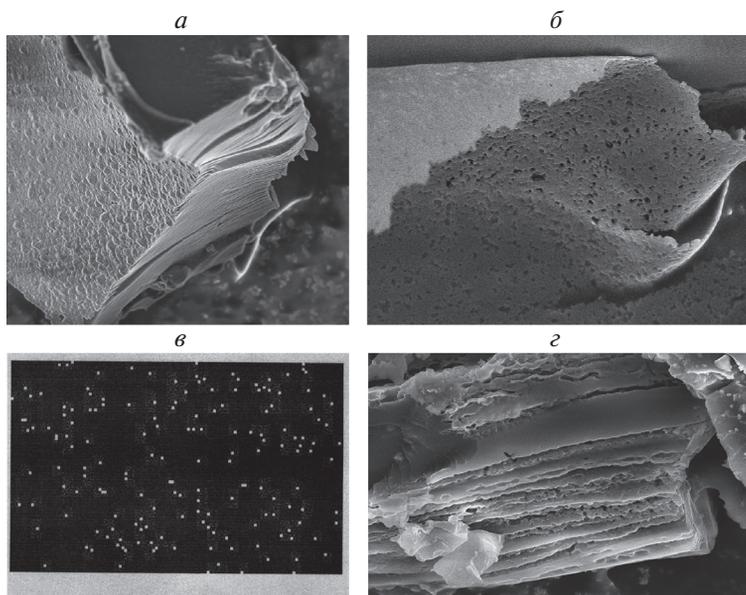
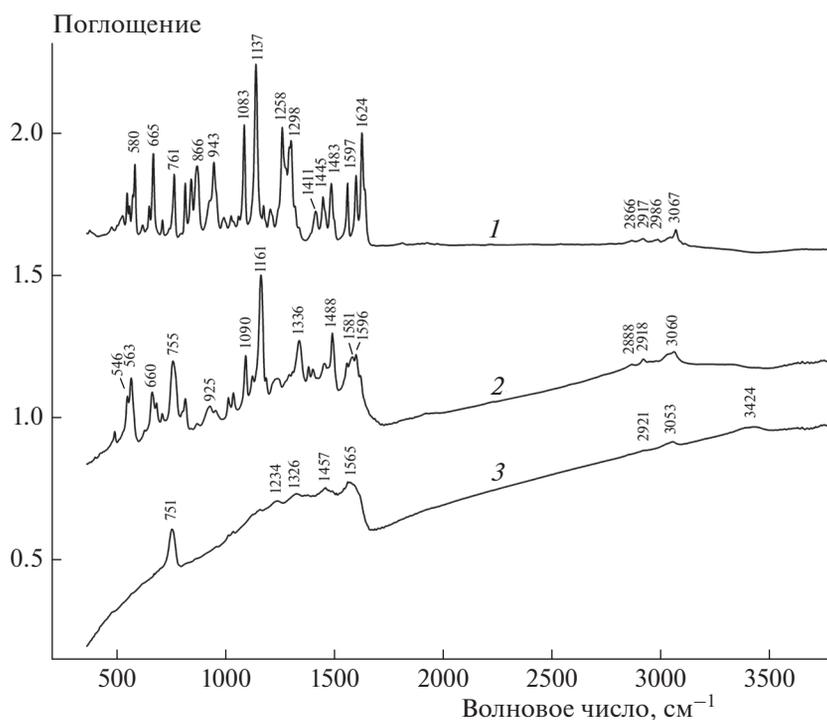


Рис. 5. Зависимость максимальной скорости  $v$  разложения комплекса I от температуры в аррениусовских координатах.

В ИК-спектре исходного комплекса I (рис. 7) присутствуют полосы валентных колебаний C–H ароматических (при 3067 см<sup>-1</sup>) и алифатических (в интервале 2800–3000 см<sup>-1</sup>) углеводородных групп, двойных связей C=N и C=C (полоса при 1624 см<sup>-1</sup> с высокочастотным плечом), сопряженных связей между атомами углерода (и, возможно, азота) в диапазоне 1200–1600 см<sup>-1</sup>, валентных колебаний связей атома S(VI) в тетраэдрической координации с кислородом, имеющих промежуточную кратность между 1 и 2 (при 1137 и 1083 см<sup>-1</sup>), одинарных связей S–N (при 761 см<sup>-1</sup>), деформационных колебаний O–S–O (при 665 см<sup>-1</sup>), а также ряд нехарактеристических полос в диапазоне



**Рис. 6.** *a* – Слоистая структура продукта нагрева комплекса **I** в вакууме до 380 °С; *б* – строение слоев продукта нагрева комплекса **I** в вакууме до 380 °С (видны отверстия в местах прохождения дислокаций в исходном кристалле); распределение частиц меди в приповерхностном слое частицы продукта термоллиза **I** в неизотермических условиях в результате его нагрева до 380 °С в вакууме: изображение в характеристическом  $\text{Cu}(K_{\alpha 1})$ -излучении (*в*) и кристаллы сульфата меди(II) (внизу слева) на поверхности частицы продукта термоллиза **I** при 380 °С в вакууме (*з*). Ширины изображений – 20, 16, 9 и 25 мкм соответственно.



**Рис. 7.** ИК-спектры исходного комплекса **I** (*1*) и продуктов его термоллиза в изотермическом режиме в аргоне при 220 °С (*2*) и в неизотермическом режиме (нагрев до 435 °С) в вакууме (*3*).

800–1000  $\text{cm}^{-1}$  и ниже 600  $\text{cm}^{-1}$ , отнесение которых неоднозначно.

В ИК-спектре комплекса **I** по сравнению с **НЛ** незначительно (на 10  $\text{cm}^{-1}$ ) понижается положение

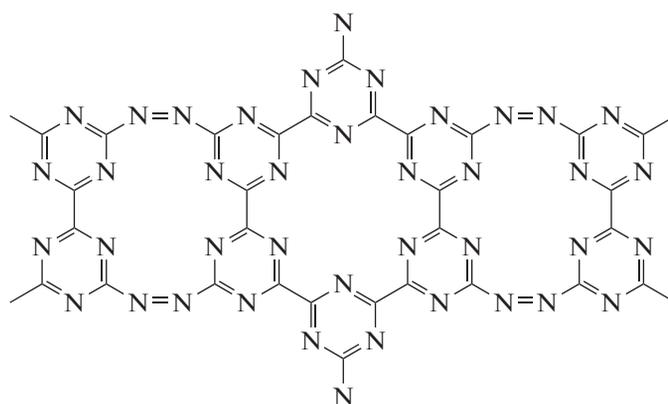
максимума полосы поглощения  $\nu(\text{CH}=\text{N})$ : 1634  $\text{cm}^{-1}$  для **НЛ**, 1624  $\text{cm}^{-1}$  для **I**, а также понижаются частоты колебаний  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ : 1331  $\text{cm}^{-1}$  для **НЛ**, 1298  $\text{cm}^{-1}$  для **I**, и  $\nu_s(\text{SO}_2)$ : 1159  $\text{cm}^{-1}$  для **НЛ**,

1137  $\text{cm}^{-1}$  для **I**. Такие сдвиги полос ИК-спектра при комплексообразовании характерны для образования хелатных структур типа **I**.

В результате термолиза комплекса **I** в изотермическом режиме в аргоне при 220 °С в течение 8 ч двойные связи C=N и C=C практически полностью расходятся, предположительно, в результате полимеризации **I**. При этом система сопряженных связей претерпевает существенные изменения, одинарные связи S–N, ароматические и алифатические углеводородные группы сохраняются, а полосы валентных колебаний группы SO<sub>2</sub> смещаются в сторону высоких частот. Отношение интенсивностей полос деформационных колебаний O–S–O и валентных колебаний связей S–N

уменьшается, на основании чего и с учетом образования на этой стадии частиц сульфида меди можно сделать вывод о восстановлении меди и частичном расхождении групп SO<sub>2</sub>.

В ИК-спектре продукта термолиза комплекса **I** в неизотермическом режиме (нагрев до 435 °С в вакууме – рис. 7) доминирует группа плохоразрешенных полос в диапазоне 1200–1600  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к полисопряженной системе связей C–C и C–N. Близкие ИК-спектры дают продукты термолиза азидозамещенных производных триамина и пиримидина [29–33], основу структур которых составляют плоские сетки полисопряженных связей:



Полоса при 751  $\text{cm}^{-1}$  с учетом ее положения, интенсивности и относительно малой ширины может быть однозначно отнесена к локальным колебаниям одинарных связей S–N [34]. Аналогичная полоса присутствует в ИК-спектре исходного комплекса **I**. В ИК-спектрах продуктов термолиза **I** отчетливо проявляется повышенное рассеяние ИК-излучения в высокочастотной области (рис. 7), вызванное присутствием частиц меди или сульфида меди. Подобно продуктам термического разложения производных триамина и пиримидина, продукт термолиза **I** при 435 °С сорбирует воду из воздуха, о чем свидетельствует широкая полоса при 3424  $\text{cm}^{-1}$  в его ИК-спектре.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате термолиза бис{N-[2-(аллиламинометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидато}меди(II), в зависимости от режима проведения реакции, могут быть получены композитные материалы, наполненные наночастицами меди или сульфида меди. Основу структуры органической матрицы этих материалов составляют слои из полисопряженных связей C–C и C–N. В разных температурных диапазонах процесс осуществля-

ется по разным механизмам, что надежно подтверждается данными электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Работа выполнена по темам госзадания (номера госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и 0089-2019-0012) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН. Синтез лиганда, комплекса меди и установление их строения осуществлено А.С. Бурловой при финансовой поддержке базовой части госзадания (проект 4.5388.2017/8.9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I.* Nanomaterials preparation by thermolysis of metal chelates. Cham: Springer, 2018.
2. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 1. С. 139.
3. *McKenzie B.M., Rowan S.J.* // Molecular Recognition and Polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly / Eds. Rotello V., Thayumanavan S. New York: Wiley, 2008.
4. *Mbese J.Z., Ajibade P.A.* // J. Sulfur Chem. 2017. V. 38. № 2. P. 173; <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.095>

5. Pradhan N., Katz B., Efrima S. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 13843; <https://doi.org/10.1021/jp0357951>
6. Buchmaier C., Glänzer M., Torvisco A. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 10898; <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1265-5>
7. Bera P., Seok S.I. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1872; <https://doi.org/10.1080/00958972.2018.1520984>
8. Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., Khanna S. // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 253. P. 977; <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004>
9. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways. Dordrecht—Heidelberg—New York—London: Springer, 2014.
10. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. // Chemistry of Polymeric Metal Chelates. Springer Ser. Mater. Sci. V. 257. Cham: Springer, 2018. P. 899.
11. Collman J.P., Decreau R.A., Yan Y.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 5794.
12. Kumar S., Sharma R.P., Venugopalan P. et al. // J. Molec. Struct. 2018. V. 1173. P. 261.
13. Morris R.E., Brammer L. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 5444.
14. Hordiichuk O.R., Kinzhalyo V.V., Goreshnik E.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 838. P. 1.
15. Ye Q., Wang X.-S., Zhao H., Xiong R.-G. // Chem. Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 208.
16. Wang X., Hu H.I., Chen S. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 158. P. 67.
17. Coughlan C., Ibáñez M., Dobrozhan O. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 9. P. 5865; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
18. Abdelhady A.L., Ramasamy K., Malik M.A. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17888.
19. Ramasamy K., Malik M.A., O'Brien P., Raftery J. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 1460; <https://doi.org/10.1039/b923179j>
20. Чернова Н.И., Рябокобылко Ю.С., Брудзь В.Г., Болотин Б.М. // Журн. орг. химии. 1974. Т. 7. № 8. С. 1680.
21. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Ya.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. (A). 2009. V. 603. P. 95; <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
22. Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2001. V. 8. P. 96; <https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
23. Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. // Phys. Rev. 1995. V. 52. P. 2995; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.2995>
24. Власенко В.Г., Ураев А.И., Зубавичус Я.В. и др. // Изв. АН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 500.
25. Левченко С.И., Попов Л.Д., Шербаков И.Н. и др. // Координац. химия. 2014. Т. 40. № 8. С. 451.
26. Roberts H.S., Ksanda C.J. // Amer. J. Sci. Ser. 5. 1929. V. 17. P. 489.
27. Janosi A. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 311.
28. Zakharov V.V., Chukanov N.V., Dremova N.N. et al. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2016. V. 41. P. 2006; <https://doi.org/10.1002/prep.201600071>
29. Неделько В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 9.
30. Неделько В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. № 8. С. 2068.
31. Неделько В.В., Корсунский Б.Л., Ларикова Т.С. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 9.
32. Чуканов Н.В., Чапышев С.В., Неделько В.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 19.
33. Неделько В.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 36.
34. Hampton C., Demoin D., Glaser R.E. Vibrational Spectroscopy Tutorial: Sulfur and Phosphorus. Univ. Missouri College of Engineering, 2010; [https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03\\_Silver.pdf](https://faculty.missouri.edu/~glaserr/8160f10/A03_Silver.pdf)