

УДК 54-386:547.234

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАЛОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ФЕНИЛАЦЕТИЛГИДРАЗИДОМ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (L = ФЕНИЛАЦЕТИЛГИДРАЗИД, Mal^{2-} = АНИОН МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ)

© 2019 г. В. С. Сергиенко^{1,2}, Т. В. Кокшарова³, М. Д. Суражская¹, Т. В. Мандзий³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

³Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

*e-mail: sergienko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.05.2018 г.

После доработки 13.06.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Синтезированы три комплекса $[\text{M}(\text{L}_3)](\text{Mal})$ фенилацетилгидразид малонатов кобальта(II) (I), никеля(II) (II), цинка(II) (III), а также $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (IV). Полученные соединения охарактеризованы методами химического анализа, спектроскопии ИК, диффузного отражения и термогравиметрии. Проведен РСА соединения IV, где L – фенилацетилгидразид, Mal^{2-} – анион малоновой кислоты (CIF file CCDC № 1844502).

Ключевые слова: синтез, спектроскопия ИК, диффузного отражения, термогравиметрия, РСА, фенилацетгидразид, малонаты 3d-металлов

DOI: 10.1134/S0132344X19020075

Малонат-анион (дианион малоновой кислоты) по своему поведению отличается от других дикарбоксилатных лигандов. Авторы [1] обнаружили, что с ионами 3d-металлов он может проявлять различные способы координации: бидентатный, бидентатный + монодентатный, бидентатный + бис(монодентатный), бидентатный + бис(монодентатный) + μ -оксо. В последнем случае в дополнение к бидентатной и бис(монодентатной) координации один из атомов кислорода действует как μ -оксомостик между двумя металлическими центрами. Ранее мы синтезировали и структурно охарактеризовали $[\text{Co}(\text{R})(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ [2] (R = бензгидразид, малонат-анион входит в состав внутрикомплексного соединения с образованием хелатного шестичленного цикла [2]) и $[\text{Ni}(\text{Z})_2][\text{Ni}(\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ (Z = тиосемикарбазид, малонат-ион также образует шестичленные циклы, однако в составе комплексного аниона [3]). Для фенилацетгидразида описано мало комплексов; мы определили структуру гидратированных комплексов никеля состава 1 : 3 на основе бензоата [4] и 5-сульфосалицилата [5].

В настоящей статье описаны синтез, спектры ИК и диффузного отражения, термогравиметрии комплексов малонатов с фенилацетилгидразидом $[\text{M}(\text{L})_3]\text{Mal}$ (M = Co (I), Ni (II), Zn (III); L = фенилацетил гидразид, Mal^{2-} = анион малоновой кислоты), $[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (IV). Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов I–IV. 4.5 г фенилацетгидразида (0.03 моль) растворяли в 50 мл метанола, прибавляли 0.01 моль сухого измельченного малоната соответствующего металла и перемешивали до полного растворения. Смесь оставляли на неделю для самопроизвольного испарения растворителя. Выпавший осадок отделяли, промывали смесью воды с метанолом (1 : 1) и сушили на воздухе до постоянной массы. В случае меди(II) выпавшие кристаллы оказались пригодными для РСА.

Исходные малонаты получали взаимодействием малоната натрия с нитратом соответствующего 3*d*-металла.

Найдено, %: C 53.05; H 5.03; N 13.46; Co 9.79.

Для $C_{27}H_{32}N_6O_7Co$ (I)

вычислено, %: C 53.02; H 5.24; N 13.75; Co 9.66.

Найдено, %: C 53.01; H 5.37; N 13.43; Ni 9.63.

Для $C_{27}H_{32}N_6O_7Ni$ (II)

вычислено, %: C 53.02; H 5.24; N 13.75; Ni 9.66.

Найдено, %: C 52.30; H 5.50; N 13.77; Zn 10.95.

Для $C_{27}H_{32}N_6O_7Zn$ (III)

вычислено, %: C 52.51; H 5.19; N 13.61; Zn 10.53.

Найдено, %: C 37.05; H 4.37; N 7.46; Cu 17.79.

Для $C_{22}H_{33}N_4O_{14.5}Cu_2$ (IV)

вычислено, %: C 37.03; H 4.63; N 7.85; Cu 17.95.

Элементный анализ на металл проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin-Elmer Optima 8000, на углерод, водород и азот – с помощью CHN анализатора.

ИК-спектры снимали на приборе Perkin-Elmer Spectrum BX II FT-IR System, образцы готовили в виде таблеток с KBr. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 (Perkin-Elmer), стандарт – MgO ($\beta_{MgO} = 100\%$).

Термограммы снимали на дериватографе системы Paulik–Paulik–Erdey на воздухе, скорость нагрева 10 град/мин.

РСА IV. Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Позиции всех атомов водорода (включая атомы H молекул воды) рассчитаны геометрически и включены в уточнение по модели “наездника”. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для кристаллов IV приведены в табл. 1, основные межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей – в табл. 3.

Координаты атомов и другие параметры структуры IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД № 1844502; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов химического анализа следует, что соотношение металл : фенилацетил гидразид составляет 1 : 1 для Cu(II) в комплексе IV и 1 : 3 для Co(II), Ni(II), Zn(II) в соединениях I–III. По

данным РСА, структурные единицы соединения IV – комплексные катионы $[Cu(1)(L_2)]^{2+}$ (рис. 1), комплексные анионы $[Cu(2)(Mal)_2]^{2-}$ (рис. 2) и кристаллизационные молекулы воды. Оба центросимметричных комплексных иона имеют искаженную квадратную координацию: атом Cu(1) катиона – четырьмя атомами кислорода двух бидентатно-хелатных малонат-ионов (средн. Cu(1)–O 1.900(4) ± 0.013 Å, атом Cu(2) аниона – двумя атомами кислорода и двумя атомами азота двух бидентатно-хелатных молекул фенилацетилгидразида (Cu(2)–O(5) 1.958(4), Cu(2)–N(1) 1.983(5) Å, хелатный угол O(5)Cu(2)N(1) 83.8(2)°). При координации с атомами меди ионов Mal^{2-} и молекул L замыкаются по два эквивалентных металлоцикла – шестичленные Cu(1)O₃O (А) и пятичленные Cu(2)N₂CO (Б) соответственно. Хелатный цикл А практически плоский (±0.004–0.014 Å), металлоцикл Б несколько гофрирован (±0.027–0.065 Å, среднее отклонение атомов от усредненной плоскости 0.040 Å).

В КБСД (6, версия 5.38, ноябрь, 2017) нет результатов о строении комплексных ионов $[Cu(L)_2]^{2+}$ и $[Cu(Mal)_2]^{2-}$, но есть сведения о кристаллической структуре четырех соединений, содержащих дианион диаквадималонат меди(II), $[Cu(Mal)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (Ан) и одного нейтрального комплекса с монопротонированными однозарядными малонат-ионами $HMAL^-$ – все с вытянутой вследствие эффекта Яна–Теллера тетрагонально-бипирамидальной координацией атома металла. Известны три оригинальных варианта структуры $[Cu(H_2O)_6] \cdot Ан$ (V) [7–9], результаты РСА при двух температурах – 120 и 294 К – комплекса $[Cu(HMal)_2(H_2O)_2]$ (VI) [10]. Кроме того, в КБСД есть данные о кристаллической структуре трех соединений более сложного состава с общей формулой $\{Cu(H_2O)_n(\mu-Mal)_2[Cu(H_2O)_4]_2\}^{2+}[Cu(Mal)_2(H_2O)_2]^{2-} \cdot \{[Cu(H_2O)_2(Mal)(\mu-Mal)]\}[Cu(H_2O)_4]$, содержащих, кроме трехядерных комплексных анионов и моноядерного анионного комплекса, нейтральные биядерные молекулы. Для соединений с $n = 2$ (определена структура двух моноклинных модификаций: пр. гр. C_2/c , $Z = 8$ (VII) [11] и пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 8$ (VIII) [12]). Для комплекса с $n = 1$ (IX) [13] центральный атом меди в трехядерном комплексном катионе имеет удлиненную тетрагонально-пирамидальную координацию, а для аналогичного атома Cu в структуре VII, VIII – вытянутую тетрагонально-бипирамидальную.

Связи Cu–O(Mal) в комплексе $[Cu(Mal)_2]^{2-}$ исследованной нами структуре IV в среднем заметно короче, чем в комплексных анионах структуры V–IX (соответственно 1.900 и 1.936–1.994 Å). Интервалы длин аксиальных связей Cu–O(H₂O)_{акс} и хелатных углов O(Mal)CuO(Mal) в структуре V–IX составляют соответственно 2.409–2.480 Å и 91.0°–

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры соединения IV

Параметр	Значение
<i>M</i>	712.60
Температура, К	293(2)
Сингония; пр. гр.	Триклинная; $P\bar{1}$
Параметры ячейки:	
<i>a</i> , Å	7.904(2)
<i>b</i> , Å	10.191(3)
<i>c</i> , Å	11.143(3)
α , град	110.12(2)
β , град	97.254(10)
γ , град	111.98(2)
<i>V</i> , Å ³	747.3(4)
<i>Z</i> ; ρ (выч.), г/см ³	1; 1.584
<i>F</i> (000)	367
μ , мм ⁻¹	2.414
Размер кристалла, мм	0.18 × 0.08 × 0.03
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD4
Тип сканирования	ω
Излучение; λ , Å	CuK α ; 1.5418
θ_{\min} – θ_{\max} , град	4.42– 62.47
Интервалы индексов	$-9 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -20 \leq l \leq 20$
Число отражений:	
Измеренных/независимых	3380/1880
<i>R</i> _{int}	0.0231
Комплектность по θ , %	79.3
Учет поглощения	ψ -scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.6705, 0.9311
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	203
GOOF (<i>F</i> ²)	1.03
<i>R</i> _{hkl} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0552, <i>wR</i> ₂ = 0.1471
<i>R</i> _{hkl} (по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0654, <i>wR</i> ₂ = 0.1576
$\Delta_{\max}/\Delta_{\min}$ e/Å ³	1.286/–0.590

93.5°. Угол O(Mal)CuO(Mal) в структуре IV составляет 93.8(2)°.

На рис. 3 показана упаковка структурных единиц в кристалле IV. Комплексные катионы и анионы, а также кристаллизационные молекулы воды соединены разветвленной сеткой водородных связей (ВС) — акцепторных (с участием атомов азота лиганда L и молекул воды) и донорных (при участии атомов кислорода лигандов Mal²⁻, L и молекул H₂O). Отметим весьма прочную ВС O(7)–H(71)···O(8) между молекулами воды (H···O 1.55, O···O 2.40 Å, угол ОНО 180°).

Сравнение ИК-спектров фенилацетгидразида и синтезированных комплексов с малонатами 3*d*-металлов (табл. 4), проведенное с учетом литературных данных [14–17], показывает, что частота поглощения ν (C=O) увеличивается. Обычно при координации через атом кислорода происходит ее понижение [18–24]. Необычное поведение ν (C=O) для полученных нами комплексов связано с тем, что эта полоса в спектре исходного фенилацетгидразида понижена из-за присутствия внутри- и межмолекулярных ВС. Еще в 1956 г. Йенсен [15] подтвердил наличие у фенилацетгидразида ВС и в твердом состоянии, и даже в

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (град) в структуре IV

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)–O(1)	1.912(4)	N(2)–N(1)	1.422(6)
Cu(1)–O(2)	1.887(4)	N(2)–C(4)	1.310(8)
O(1)–C(1)	1.275(7)	C(4)–C(5)	1.509(8)
O(2)–C(2)	1.272(7)	C(5)–C(6)	1.518(8)
O(3)–C(2)	1.239(7)	C(6)–C(7)	1.375(9)
O(4)–C(1)	1.234(7)	C(7)–C(8)	1.374(10)
C(1)–C(3)	1.484(8)	C(8)–C(9)	1.334(11)
C(2)–C(3)	1.492(8)	C(9)–C(10)	1.374(12)
Cu(2)–O(5)	1.958(4)	C(6)–C(11)	1.366(9)
Cu(2)–N(1)	1.983(5)	C(11)–C(10)	1.378(11)
O(5)–C(4)	1.255(7)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(2)Cu(1)O(1)	93.76(16)	N(2)N(1)Cu(2)	105.9(3)
C(1)O(1)Cu(1)	128.4(4)	O(5)C(4)N(2)	121.4(6)
C(2)O(2)Cu(1)	129.7(3)	O(5)C(4)C(5)	120.6(6)
O(4)C(1)O(1)	122.0(5)	N(2)C(4)C(5)	118.0(6)
O(4)C(1)C(3)	116.1(5)	C(4)–C(5)–C(6)	111.4(5)
O(1)C(1)C(3)	121.8(5)	C(11)C(6)C(7)	119.2(6)
O(3)C(2)O(2)	121.6(5)	C(11)C(6)C(5)	120.2(6)
O(3)C(2)C(3)	117.8(5)	C(7)C(6)C(5)	120.5(6)
O(2)C(2)C(3)	120.6(5)	C(6)C(11)C(10)	119.0(8)
C(1)C(3)C(2)	123.4(5)	C(6)C(7)C(8)	120.5(7)
O(5)Cu(2)N(1)	83.79(18)	C(9)C(8)C(7)	120.7(8)
C(4)O(5)Cu(2)	111.2(4)	C(8)C(9)C(10)	119.2(7)
C(4)N(2)N(1)	117.7(5)	C(9)C(10)C(11)	121.2(8)

концентрированных растворах в хлороформе. Он установил, что при отсутствии ВС поглощение $\nu(\text{C}=\text{O})$ должно проявляться около 1710 см^{-1} . Таким образом, можно утверждать, что в результате комплексообразования частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ понижается, но, очевидно, величина сдвига, вызванного комплексообразованием, уступает величине ее понижения, обусловленного ВС. Повышение $\nu(\text{C}=\text{O})$ в результате комплексообразования составляет $13\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ для комплексов I–III состава 1 : 3 и 25 см^{-1} для IV. Еще одно отличие в спектре последнего – отсутствие полос $\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{NH}_2)$ и $\nu(\text{C}-\text{C})$ ароматического кольца, которые в спектрах комплексов I–III наблюдаются, соответственно, практически при одинаковых частотах. Полосы $\delta(\text{CH}_2)$ в спектрах комплексов I–III (1 : 3) почти совпадают с соответствующей поло-

сой в спектре органической молекулы L, а для комплекса меди IV частота этой полосы понижается. В ИК-спектрах всех четырех синтезированных нами комплексов для валентных колебаний $\nu(\text{NH})$ исчезает дублет, что соответствует участию азота в координации и разрушению ВС. Уменьшается число полос и в области $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, где также проявляются полосы связей с участием азота, при этом положение полос почти одинаково для всех комплексов I–IV. Для дублета в области $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, в который также вносят вклад связи с участием азота, уменьшение разности частот между двумя полосами, примерно одно и то же для всех комплексов I–IV. Для комплекса меди IV частота $\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$ чуть выше, а $\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{NCO})$ чуть ниже, чем для I–III.

Таким образом, изменения полос в ИК-спектрах согласуются с данными РСА для IV об уча-

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в соединении IV*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D–H	H...A	D...A	
N(1)–H(1B)···O(8)	0.90	2.12	2.80(2)	132
N(1)–H(1A)···O(2)	0.90	2.08	2.862(6)	144
N(2)–H(2A)···O(6)	0.86	1.84	2.688(8)	169
O(7)–H(71)···O(8) ^{#1}	0.85	1.55	2.40(2)	179
N(1)–(1A)···O(1) ^{#2}	0.90	2.53	3.311(6)	146
O(6)–H(6)···O(4) ^{#2}	0.86	1.90	2.761(7)	179
N(1)–H(1B)···O(7) ^{#3}	0.90	2.20	3.056(8)	160
O(6)–H(61)···O(7) ^{#4}	0.85	2.02	2.866(9)	179
O(7)–H(7)···O(3) ^{#5}	0.85	1.86	2.712(7)	179

* Симметрические преобразования эквивалентных атомов: ^{#1} $x, y, z - 1$; ^{#2} $-x + 1, -y, -z$; ^{#3} $x, y, z + 1$; ^{#4} $x + 1, y, z + 1$; ^{#5} $-x, -y - 1, -z - 1$.

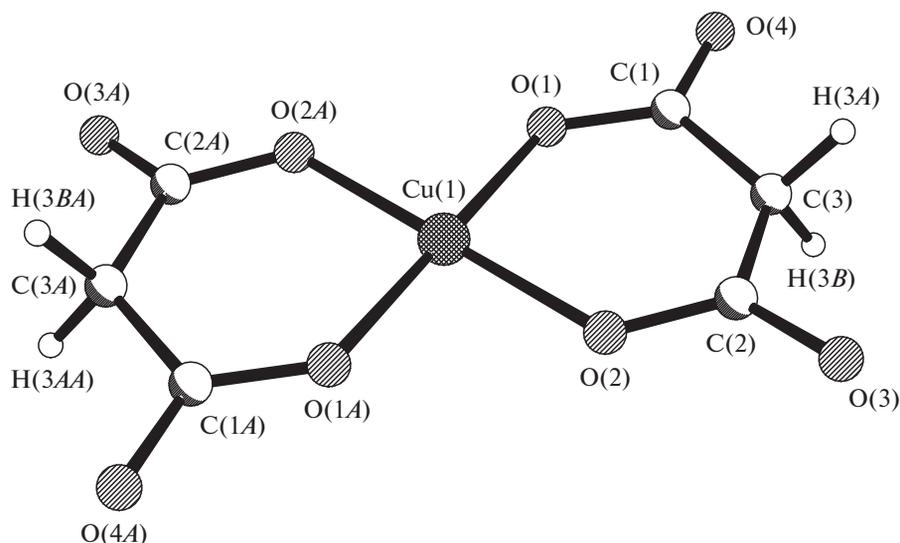
стии кислорода и азота в образовании хелатного цикла в комплексных катионах.

Ранее при сопоставлении данных ИК-спектроскопии и РСА [25–27] мы показали, что величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ – разность $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ между смешано-лигандным комплексом и исходным карбоксилатом металла (где $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$) – может характеризовать тип связывания карбоксилат-ионов в координационных соединениях. Большие величины $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ характерны для монодентатной координации карбоксилата, гораздо меньшие – при бидентатной координации и для внешнесферных анионов. Для полученных соединений I–III состава 1 : 3 величина $\Delta\nu(\text{COO}^-)$ сравнительно невелика, что соответствует внешнесферному характеру малонат-

ионов, а для IV она отрицательна, поскольку уже в исходном малонате меди присутствует идентичный комплексный анион (табл. 5).

Данные СДО (табл. 6) для комплексов I и II согласуются с их октаэдрическим строением. Широкая полоса с максимумом при 15400 см^{-1} в спектре IV характерна для квадратных комплексов меди(II) [28].

Термогравиметры (табл. 7) соединений I–III состава 1 : 3 довольно похожи: сначала наблюдается эндоэффект с небольшой потерей массы при $120\text{--}140^\circ\text{C}$, затем экзоэффект при $\sim 200^\circ\text{C}$ с потерей массы несколько больше 20% и экзоэффект при $\sim 400^\circ\text{C}$, на который приходится более половины всей потери массы. Очевидно, эндоэффекты соответствуют деструкции комплексов, экзо-

Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{Cu}(1)(\text{Mal})_2]^{2-}$.

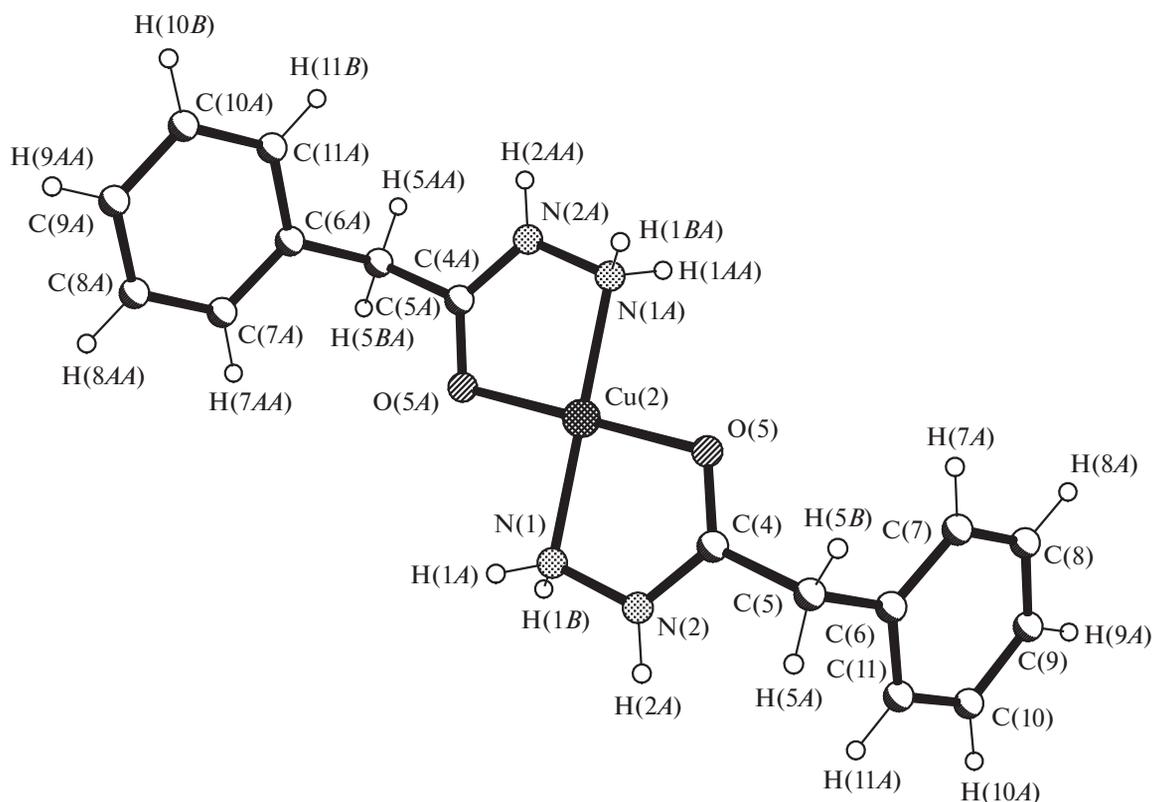

 Рис. 2. Строение комплексного катиона $[\text{Cu}(2)(\text{L})_2]^{2+}$.

 Таблица 4. Отнесение полос поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах фенилацетгидразида и его комплексов с малонатами 3d-металлов

Отнесение	L	$[\text{Co}(\text{L})_3]\text{Mal}$	$[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{Mal}$	$[\text{Zn}(\text{L})_3]\text{Mal}$	$[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{NH}), \nu(\text{NH}_2)$	3294, 3200	3221	3214	3224	3205
$\nu_{as}(\text{C}-\text{H}) (\text{CH}_2)$	3030	3062, 3031	3062, 3030	3062, 3031	
$\nu_s(\text{C}-\text{H}) (\text{CH}_2)$	2917			2951	2896
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1644	1659	1657	1659	1669
$\delta(\text{NH}_2)$		1607	1609	1610	
$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{аром. кольца}}$	1529	1545	1543	1542	
$\delta(\text{CH}_2)$	1455	1454	1454	1454	1433
$\omega(\text{NH}_2)$	1352, 1265	1358	1360, 1277	1354, 1277	1369, 1275
$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{N}-\text{N}) + \tau(\text{NH}_2) + \delta(\text{CCH})$	1205, 1156, 1137	1195, 1165	1196, 1171	1190, 1162	1195, 1163
$\nu_{\text{пульс. кольца}} + \rho(\text{NH}_2) + \tau(\text{NH}_2)$	1074, 1007	1060, 1032	1062, 1033	1064, 1033	1063, 1033
$\rho(\text{CCH}) + \delta(\text{CCH})$	773			780	784
$\delta(\text{CNH}) + \delta(\text{CCC})$	705, 623	696	696	696	702
$\delta(\text{CCN}) + \delta(\text{NCO})$		539	542	547	530

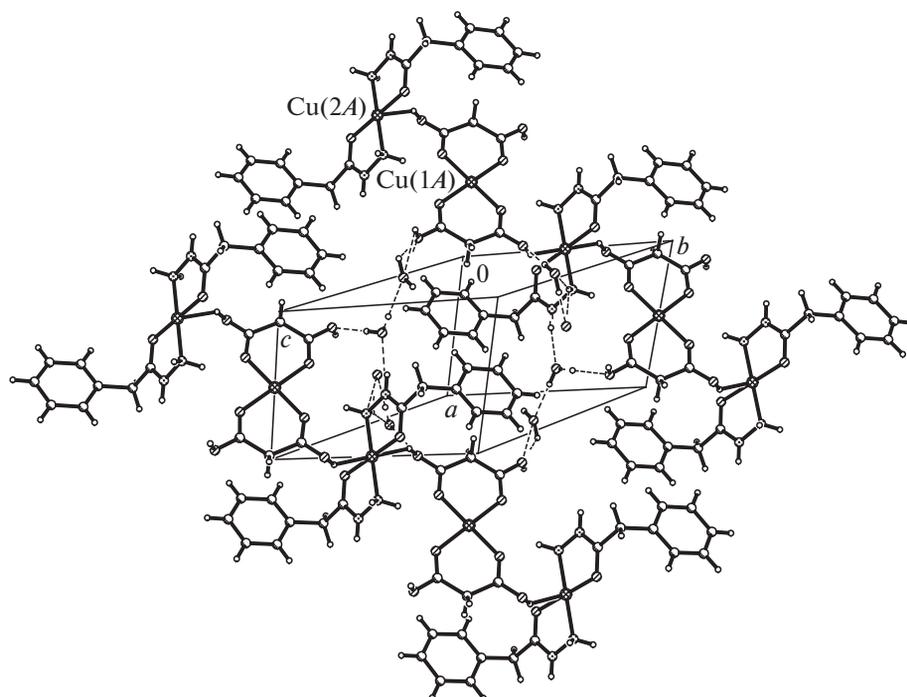


Рис. 3. Упаковка структурных единиц в кристалле IV.

Таблица 5. Полосы поглощения (см^{-1}) карбоксилат-ионов в ИК-спектрах малонатов $3d$ -металлов и их комплексов с фенилацетгидразидом

Соединение	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\Delta\Delta\nu(\text{COO}^-)$
$\text{Co}(\text{Mal}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1567	1374	193	
$[\text{Co}(\text{L})_3]\text{Mal}$	1594	1358	236	43
$\text{Ni}(\text{Mal}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1567	1380	187	
$[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{Mal}$	1595	1360	235	48
$\text{Zn}(\text{Mal}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1566	1378	188	
$[\text{Zn}(\text{L})_3]\text{Mal}$	1596	1354	242	54
$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1592	1366	226	
$[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	1584	1369	215	-11

Таблица 6. Спектры диффузного отражения комплексов фенилацетгидрида с малонатами $3d$ -металлов

Соединение	$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение
$[\text{Co}(\text{L})_3]\text{Mal}$	19850	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	8750	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$
$[\text{Ni}(\text{L})_3]\text{Mal}$	16300	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	9600	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
$[\text{Cu}(\text{L})_2][\text{Cu}(\text{Mal})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	15400 ш	

Таблица 7. Данные термогравиметрии для комплексов фенилацетгидразида с малонатами 3d-металлов

Соединение	Эндоэффект		Экзоэффект		Общая убыль массы, %
	T, °C*	Δm, %	T, °C*	Δm, %	
[Co(L) ₃]Mal	120–140(130)	4.4	190–260(240) 400–570(540)	22.2 42.8	78.8
[Ni(L) ₃]Mal	140–160(150)	3.5	210–260(230) 260–270(265) 400–530(500)	3.5 28.2 40.5	80.0
[Zn(L) ₃]Mal	120–140(130)	2.4	190–250(220) 330–360(350) 420–570(560)	20.4 4.9 42.3	78.8
[Cu(L) ₂][Cu(Mal) ₂] · 4.5H ₂ O	110–140(130) 140–200(190)	12.3 35.7	200–270(250) 330–400(360) 400–510(450)	5.4 11.3 7.4	73.8

* В скобках приведена температура максимума эффекта.

эффекты – выгоранию органической части. Для комплекса IV эффектов на термогравиграмме больше, что, вероятно, связано с более сложным строением (две координационные сферы). В зависимости от комплексообразователя термостабильность падает в ряду: Ni²⁺ > Co²⁺ ≈ Zn²⁺ > Cu²⁺.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rodriguez-Martin Y., Hernandez-Molina M., Delgado F.S. et al. // CrystEngComm. 2002. V. 4. № 87. P. 522.
- Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В., Садиков Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 455. (Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sadikov G.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 4. P. 434).
- Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 176. (Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 2. P. 50).
- Кокшарова Т.В., Сергиенко В.С., Суражская М.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1576. (Koksharova T.V., Sergienko V.S., Surazhskaya M.D. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1568).
- Koksharova T.V., Sergienko V.S., Surazhskaya M.D. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 678. doi 10.1134/S1070328418110040
- Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 20012. V. 58. P. 380.
- Димитрова Г.И., Аблов А.В., Куосе Г.А. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 5. С. 1055.
- Филиппова И.Г. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 4. С. 295.
- Rodrigues-Marin Y., Sanchiz J., Ruiz-Perez C. et al. // CrystEngComm. 2002. V. 4. P. 631.
- Lenstra A.T.H., Kataeva O.N. // Acta Crystallogr. B. 2001. V. 57. P. 497.
- Филиппова И.Г., Кравцов В.Х., Гданец М. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 11. С. 860.
- Naumov P., Ristova M., Soptrajanov B. et al. // Croat. Chem. Acta. 2002. V. 75. № 3. P. 701.
- Ruiz-Perez C., Sanchiz J., Hernandez Molina M. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 1363.
- Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 2002. V. 32. № 4. P. 801.
- Jensen J.B. // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. № 4. P. 667.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Ul Ain Q., Ashiq U., Ara J.R. et al. // Arab. J. Chem. 2017. V. 1. № 4. P. 488.
- Odunola O.A., Adeoye I.O., Woods J.A.O. et al. // Synth. React. Inorg Metal-Org. Chem. 2003. V. 33. № 2. P. 205.
- Issa R.M., El-Shazly M.F., Iskander M.F. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1967. V. 354. № 1–2. P. 90.
- Zidan A.S.A. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 2004. V. 34. № 4. P. 743.
- Гогоришвили П.В., Каркарашвили М.В., Каландаришвили Д.З. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 6. С. 1516.
- Dutta A.A., Chaudhuri N.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 1. P. 189.
- Narang K.K., Singh M. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 1985. V. 15. № 6. P. 821.
- Narang K.K., Pandey J.P., Singh K.P. et al. // Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem. 1990. V. 20. № 10. P. 1301.
- Кокшарова Т.В., Садиков Г.Г., Анцышкина А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 966. (Koksharova T.V., Sadikov G.G., Antsyshkina A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 6. P. 895).
- Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В., Садиков Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 6. С. 972. (Antsyshkina A.S., Koksharova T.V., Sadikov G.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 6. P. 901).
- Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 10. С. 1671. (Antsyshkina A.S., Sadikov G.G., Koksharova T.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 10. P. 1571).
- Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т. 2. М.: Мир, 1987.