

УДК 546.562:543.421/.424/.427

Л.І. Коваль, О.Л. Ільницька, В.І. Дзюба, О.М. Кордубан, В.І. Пехньо

**ЕЛЕКТРОННІ ТА РЕНТГЕНОФОТОЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ І БУДОВА  
β-ДИКАРБОНІЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (II) З МАСИВНИМИ ЛІНІЙНИМИ  
ТА РОЗГАЛУЖЕНИМИ АЛКІЛЬНИМИ ЗАМІСНИКАМИ**

Ряд не досліджуваних раніше β-дикарбонільних комплексів міді (II), у порівнянні з деякими відомими, вивчено у розчинах та у твердому стані сукупністю спектральних методів (рентгенофотоелектронна спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання у видимій області, спектроскопія дифузного відбиття та коливальна спектроскопія). Електронні спектри поглинання вивчалися в різних за полярністю та координуючою здатністю органічних розчинників. Статистична обробка даних електронної спектроскопії проводилась за допомогою програми Peak Fit Module (PFM). На основі одержаних результатів зроблено висновок про плоскокватратну будову координаційного вузла  $[CuO_4]$  в досліджених сполуках.

Комплекси металів з β-дикарбонільними лігандами викликають постійний інтерес науковців як в теоретичному, так і практичному аспекті. Як класичні представники внутрішньокомплексних сполук β-дикарбонільні похідні — зручна модель для дослідження теоретичних питань хімії координаційних сполук. В аналітичній хімії β-дикетони та їх похідні використовують для фотометричного визначення йонів металів, для їх розділення і концентрування [1]. В промисловості їх застосовують в якості прекурсорів для одержання різноманітних захисних плівок, матеріалів для електроніки, радіоелектроніки, оптики [2], в різних каталітичних процесах [3], у тому числі полімеризації вінілових мономерів та бутадієну [4]. При цьому для вирішення багатьох практичних завдань важливою є висока розчинність β-дикарбонільних комплексів у різноманітних органічних середовищах.

У даній роботі синтезовані та досліджені високорозчинні в неполярних органічних розчинниках комплекси міді (II) загальної формули  $CuL_2$ , де HL — 2,4-декандіон, 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіон, гексил-, трет-бутил та етилацетоацетат. Для виявлення впливу довжини та розгалуженості замісників на будову комплексів нові сполуки міді у порівнянні з відомими досліджені у розчинах та у твердому стані сукупністю спектроскопічних методів (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання у видимій області, спектроскопія дифузного відбиття та коливальна спектроскопія).

β-Дикарбонільні комплекси металів зазвичай одержують з водно-органічних розчинів взаємодією солей металів з відповідними лігандами [5]. *Bic*(гексилацетоацетато)мідь синтезували вперше. При цьому до розчину 0.0258 моль ацетату міді у суміші ДМФА—вода при 50 °C додавали по краплях розчин 0.0645 моль кетоефіру в ДМФА. Реакційну суміш перемішували 0.5 год, комплекс осаджували додаванням води. Після охолодження продукт відфільтровували, промивали декілька разів водою, сушили на повітрі, очищали дворазовою кристалізацією із гексану. Валовий склад одержаного комплексу відповідає формулі  $Cu(C_{10}H_{17}O_3)_2$  (розраховано/знайдено, %: Cu 14.65/14.6; C 55.4/55.44; H 7.8/7.78;  $T_{пл}$  105—106 °C,  $T_{розкл}$  174—176 °C).

Гексилацетоацетат синтезували переетерифікацією етилацетоацетату за методикою [6] з наступною вакуумною перегонкою ( $T_{кип}$  127—128 °C при 20 мм рт.ст.).

Аналогічним чином одержували *bis*(трет-бутилацетоацетато)мідь (II), комплекс очищали дворазовим переосадженням із суміші ДМФА—вода, сушили на повітрі та у вакуумі 0.1 мм рт.ст. Використовували вихідний трет-бутилацетоацетат фірми MERCK. Валовий склад комплексу відповідає формулі  $Cu(C_8H_{13}O_3)_2$  (розраховано Cu 16.8 %, знайдено 16/5 %,  $T_{пл}$  106—108 °C,  $T_{розкл}$  156—158 °C).

*Bis*(2,4-декандіонато)мідь (II) ( $T_{пл}$  126.5—127.5 °C, літ. 125—126 °C) одержували виходячи з 2,4-декандіону, що синтезували за реакцією аци-

## Т а б л и ц я 1

Дані ІЧ-спектроскопії для  $\beta$ -дикарбонільних комплексів Cu(II) та вихідних лігандів

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	$\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$	1720, 1745	—	1720 м	—	—	—
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ енольної форми	1645 д	—	1635 м	—	—	—
$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ , $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$	—	1600, 1590, 1545	—	1615, 1530, 1515 д	1565, 1540, 1510	1540 м, 1490
$\nu_{(\text{M}-\text{O})}$	—	455	—	485	480, 450	500, 480

П р и м і т к а: д — дублет, м — мультиплет.

лювання 2-октанону етилацетатом (конденсація Кляйзена) [7], комплекс очищали багаторазовою кристалізацією із толуолу. Слід відмітити, що мідні комплекси досить широко використовують в препаративних синтезах вищих  $\beta$ -дикетонів для їх очистки.

*Bic*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)мідь (II) ( $T_{\text{пл}} 198^\circ\text{C}$ , літ. —  $198^\circ\text{C}$ ) синтезували у відповідності з [8], *bic*(етилацетоацетато)мідь (II) ( $T_{\text{пл}} 193^\circ\text{C}$ , літ. —  $193^\circ\text{C}$  з розкл.) — за методикою [9], використовуючи вихідні 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіон та етилацетоацетат фірми MERCK.

Рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕС) реєстрували на модернізованому електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором RHOI-BOS-100 SPECS. Джерело збудження — рентгенівська гармата з магнієвим анодом ( $E_{\text{MgK}\alpha} = 1253.6$  еВ,  $P=300$  Вт). Робочий вакуум  $2 \cdot 10^{-7}$  Па. Калібрування спектрометра виконувалося на початку та в кінці енергетичної шкали з використанням металічних зразків золота та міді по положенню максимумів  $\text{Au}4f_{7/2}$  та  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній. Одержані після калібрування значення енергій зв'язку  $E_{\text{зв}}$  склали відповідно 84.0 та 932.6 еВ, що відповідає стандартним значенням для цих ліній [10]. Абсолютне розділення, виміряне по піку  $\text{Au}4f_{7/2}$ , складало 0.9 еВ, точність визначення максимумів  $\text{Au}4f_{7/2}$  та  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній —  $\pm 0.05$  еВ. Зразки готували розпилюванням розчину комплексів на поверхню підкладок із алюмінієвої фольги ( $10 \times 10$  мм).

Електронні спектри поглинання реєстрували в області 400—1100 нм на спектрометрі Shimadzu UV-mini 1240 для 0.005 молярних розчинів у кварцевих кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Для приготування розчинів використовували попередньо очищені гексан, толуол, хлороформ та етилацетат [11]. Піридин кваліфікації ч.д.а. застосовували без додаткового очищення.

Спектри дифузного відбиття реєстрували в області 400—1100 нм на спектрофотометрі Spectord M-40, оснащеному модернізованою IBM сумісною операційною обчислювальною системою.

ІЧ-спектри реєстрували в таблетках KBr в області 4000—200  $\text{cm}^{-1}$  на спектрометрі Spectord M-80. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують утворення безводних комплексів міді (II): спостерігається зникнення характеристичних смуг поглинання вихідних  $\beta$ -дикарбонільних сполук ( $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ ) і з'являються смуги поглинання валентних коливань спряжених у хелатному кільці зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  та  $\text{C}=\text{C}$ , а у довгохвильовій частині спектру — смуги  $\nu_{(\text{M}-\text{O})}$  (табл. 1).

Експериментальні лінії РФЕС-спектрів розкладали на компоненти методом Гауса–Ньютона. Варіювалася інтенсивність компонент та енергія зв'язку, решта параметрів (ширина компонент, відношення гаус-лоренцівського розподілу, постійний та експоненціальний компоненти крила) в процесі розкладання спектрів фіксувалась. Площа компонент визначалась після вирахування фону за методом Ширлі.

Значення енергій зв'язку максимумів  $\text{Cu}2p_{3/2}$ -ліній ( $E_{\text{зв}}=934.51$ — $934.75$  еВ, табл. 2) та наявність інтенсивних сателітних компонент свідчать про дво-валентний стан міді у досліджуваних комплексах.

В результаті розкладу  $\text{O}1s$ -ліній виділено три компоненти у випадку кетоефіратів та дві — для *bic*(2,4-декандіонато)міді (II) (рис. 1) (РФЕ-спектр *bic*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)міді (II) за-реєструвати не вдалося). Компоненти 1 відповідають атомам кисню  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхні алюмінієвої підкладки. Головні компоненти 2 можна співвіднести з киснем хелатного кільця [10]. Компонента 3, що відсутня в  $\text{O}1s$ -спектрі *bic*(2,4-декандіонато)міді (II), відповідає атомам кисню кетоефірної групи. Інтегральна інтенсивність компоненти 3 складає 50 % від інтенсивності компоненти 2, що відповідає формульному складу сполук, куди вхо-

Т а б л и ц я 2

Енергії зв'язку внутрішніх електронів  $\beta$ -дикарбонільних комплексів міді

$E_{3B}$ , eV	$Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$	$Cu(C_{10}H_{17}O_3)_2$	$Cu(C_8H_{13}O_3)_2$	$Cu(C_6H_9O_3)_2$
$Cu2p_{3/2}$ (сателітна компонента)	934.51 (939.48)	934.62 (939.68)	934.73 (940.97)	934.75 (940.39)
O1s	531.54	531.44; 532.94	531.58; 532.73	531.77; 533.15
C1s	284.92; 287.00	284.90; 286.68; 287.99	284.96; 286.78; 288.62	284.90; 286.77; 288.48

дять чотири атоми кисню хелатного вузла, пов'язаних з металом та два атоми кисню складноестерної групи.

Аналіз C1s-спектрів також підтверджує структурні відмінності  $\beta$ -дикетонатів та  $\beta$ -кетоефіратів. Так, C1s-лінія *bic*(гексилацетоацетато)міді (II) представлена трьома компонентами. Компонента з  $E_{3B}$ =284.90 eV відповідає вуглецю  $CH_n$ -груп [10], компонента з  $E_{3B}$ =286.68 eV — атомам вуглецю хелатного кільця. Компонента з  $E_{3B}$ =287.99 eV відповідає атому, на якому електронна густина найменша, тобто вуглецю, що оточений двома електронегативними атомами кисню. C1s-спектр *bic*(2,4-декандіonato)міді (II) складається з двох компонент, значення  $E_{3B}$  яких дорівнюють 284.92 та 287.0 eV.

В РФЕ-спектрах  $\beta$ -кетоефіратів міді (II) спостерігається динаміка збільшення значення  $E_{3B}$   $Cu2p_{3/2}$ -лінії порівняно з комплексом 2,4-декандіону (табл. 2), що можна пов'язати зі зменшен-

ням електронної густини на атомах міді внаслідок впливу індукційного ефекту алкоксигруп.

Мідні хелати  $\beta$ -дикарбонільних сполук раніше досить широко досліджувалися методом електронної спектроскопії поглинання: похідні ацетилацетону [12, 15, 16], гексафторацетилацетону і трифторацетилацетону [14, 15], етилацетату [9, 13, 16], бензоілацетону, дипівалоїлметану та інш. [16, 17]. Проте в інтерпретації спектральних даних спостерігалась певна неоднозначність: експериментальні криві поглинання різні автори розкладали на дві, три та чотири гаусові компоненти. В наш час доступність потужної комп'ютерної техніки, у поєднанні з конструктивним удосконаленням спектрофотометрів (реєстрація ними даних у цифровій формі та наявність стандартного інтерфейсу (RS-232) для інформаційного зв'язку з комп'ютером) мінімізує інструментальну похибку вимірювань та дозволяє одержати більш достовірні результати у порівнянні зі спектроскопією на приладах попередніх поколінь.

Статистична обробка одержаних нами спектрів поглинання  $\beta$ -дикетонатів і  $\beta$ -кетоефіратів Cu (II) з об'ємними лінійними та розгалуженими замісниками проводилась з використанням програми Peak Fit Module of the Microcal Origin (PFM). Загальновідоме програмне забезпечення PFM дозволяє з максимальною достовірністю визначати місцезнаходження екстремумів та розраховувати параметри піків [18]. У результаті гаусового аналізу одержані експериментальні криві, розкладені на дві та три, у випадку піридину, індивідуальні смуги поглинання. Дані про положення максимумів  $\lambda$ , напівширини хвиль  $\delta_{1/2}$  та молярні коефіцієнти екстинкції наведені в табл. 3.

Як відомо, електронні спектри поглинання комплексів міді у видимій області обумовлені забороненими  $d-d$  переходами і складаються із ряду смуг, що перетинаються, при цьому їх кількість обумовлена стереохімією комплексів. З рис. 2,3 видно, що в гексані, толуолі та хлороформі положення смуг поглинання, їх інтенсивність та за-

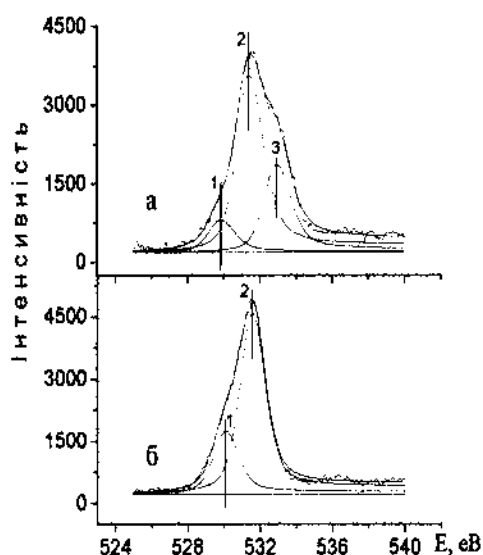


Рис. 1. Рентгенофотоелектронний спектр O1s *bic*(гексилацетоацетато)міді (II) (а) та *bic*(2,4-декандіonato)міді (II) (б).

Т а б л и ц я 3

Спектральні характеристики  $d-d$ -переходів електронних спектрів  $\beta$ -дикарбонільних комплексів Cu (II)

Розчинник	Спектри поглинання								
	$\lambda_1$ , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$	$\lambda_2$ , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$	$\lambda_3$ , нм	$\epsilon_{\max}$	$\delta_{1/2}$
<i>Біс</i> (гексилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2$									
Гексан	558.9	21.2	149.6	711.1	34.4	188.3			
Толуол	562.5	20.2	142.5	705.9	33.4	190.0			
Хлороформ	549.9	18.7	137.5	695.9	33.7	205.5			
Етилацетат	596.3	23.6	163.8	733.8	31.4	193.2			
Толуол / Піридин*	544.9	8.01	96.8	693.5	41.5	232.3	931.0	8.95	249.9
Піридин	669.8	27.0	128.4	771.8	55.5	230.5	964.5	30.0	239.3
Спектри дифузного відбиття	569.2		116.2	696.9		215.6			
<i>Біс</i> (трет-бутилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$									
Гексан	541.3	27.6	149.6	702.3	36.3	188.3			
Толуол	551.0	23.6	140.8	702.4	32.4	188.3			
Хлороформ	540.4	26.3	131.1	686.1	34.4	202.6			
Етилацетат	594.7	29.1	163.8	729.9	33.9	188.5			
Толуол / Піридин*	547.5	14.7	135.5	697.1	36.6	207.6	910.0	6.8	228.7
Піридин	668.0	28.0	124.9	767.4	49.5	241.1	970.7	20.5	239.3
Спектри дифузного відбиття	588.6	—	130.4	725.1	—	216.6			
<i>Біс</i> (2,4-декандіonato)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2)_2$									
Толуол	524.0	17.2	100.2	662.6	30.4	190.0			
Хлороформ	524.9	21.6	100.2	663.5	44.9	184.3			
Етилацетат	542.2	18.6	111.3	665.8	41.5	196.4			
Толуол / Піридин*	521.3	14.4	87.7	658.9	42.4	200.6	870.1	4.7	191.4
Піридин	632.2	32.5	114.5	715.4	42.3	202.0	908.6	17.9	273.7
Спектри дифузного відбиття	551.3	—	93.4	678.8	—	135.8			
<i>Біс</i> (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіonato)мідь $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$									
Гексан	515.9	32.4	103.5	664.2	44.7	176.2			
Толуол	519.9	33.4	100.7	663.6	46.5	185.4			
Хлороформ	511.9	37.2	108.6	660.9	48.7	190.7			
Етилацетат	536.4	26.1	104.6	661.6	48.9	205.3			
Піридин	626.5	53.1	113.9	715.2	54.7	192.1	896.7	23.6	279.5
Спектри дифузного відбиття	495.7	—	137.1	651.7	—	203.6			
<i>Біс</i> (етилацетоацетато)мідь $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$									
Толуол	563.8	20.9	141.7	714.4	34.8	268.9			
Хлороформ	543.8	22.8	140.9	688.7	39.7	237.1			
Етилацетат	593.8	23.5	161.2	724.3	36.2	180.5			
Піридин	668.9	29.3	148.3	784.1	49.1	230.5	969.5	24.2	211.9
Спектри дифузного відбиття	564.5	—	120.1	693.8		217.2			

\* 0.05 Молярний толуольний розчин комплексу містить піридин у молярному співвідношенні піридин : комплекс = 0.5.

гальна форма кривої поглинання є характерними для плоскочватратного оточення атома міді. У відповідності з енергетичною схемою рівнів  $d^9$ -електронної конфігурації короткохвильову смугу

$\lambda_1$  двокомпонентних спектрів віднесено до переходу  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{xy}$ . Смуга  $\lambda_2$ , імовірно, відповідає двом близьким за енергіями переходам  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  та  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  [19].

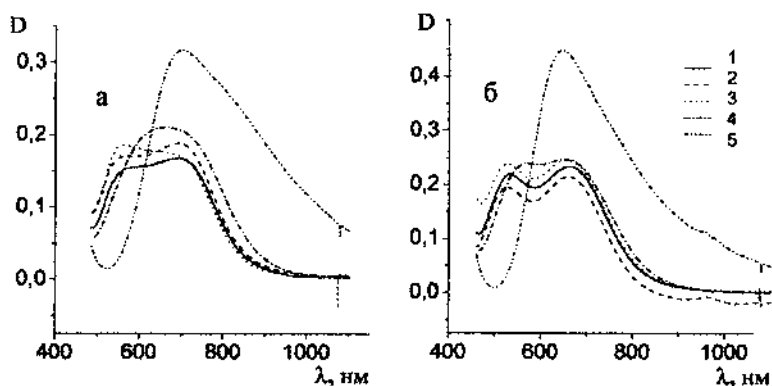


Рис. 2. Електронні спектри поглинання *bis(mpt)*-бутилацетоацетато)міді (II) (а) та *bis*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)міді (II) (б): 1 — толуол; 2 — гексан; 3 — хлороформ; 4 — етилацетат; 5 — піридин.

У неполярних середовищах (гексан, толуол) спектральні характеристики  $d-d$  переходів комплексів міді, що розглядаються, дуже близькі (табл. 3). При цьому порівняно з  $\beta$ -дикетонатами всі смуги поглинання в спектрах  $\beta$ -кетоефіратів зміщені в довгохвильову область. Це спостерігається у всіх досліджених розчинниках, а також у спектрах дифузного відбиття, і пояснюється особливостями електронної будови лігандів. Алкоксигрупа, проявляючи досить сильний індукційний ефект, відтягує електронну густину з хелатного кільця, при цьому збільшується позитивний заряд на міді. З іншого боку, мезомерний ефект цієї групи спричиняє протилежну дію. В результаті відбувається зближення  $d_{xz,yz}$ - та  $d_{xy}$ -орбіталей металу і зменшення енергії відповідного переходу [16].

Полярні розчинники також обумовлюють перерозподіл електронної густини в комплексах і зміну енергій  $d$ -орбіталей. Це відбувається внаслідок специфічної сольватації молекул хелатів полярними молекулами розчинника. Проте у хлороформі порівняно з гексаном спостерігається лише незначна зміна спектральних параметрів  $\lambda$ ,  $\epsilon$  та  $\delta_{1/2}$  (табл. 3). В етилацетаті, що є більш сольватуєчим розчинником, має місце зміна форми кривої поглинання, її суттєве батохромне зміщення, а також незначна зміна  $\epsilon$  та  $\delta_{1/2}$ . При цьому вплив розчинника в більшій мірі проявляється у випадку  $\beta$ -кетоефіратів, для яких зміна положення максимуму поглинання  $\lambda_1$  порівняно з толуолом складає 34—43 нм, що майже в два рази вище за  $\beta$ -дикетонати (16.5—18 нм).

Характер спектрів у піридині принципово відрізняється від розглянутих вище: має місце сильне батохромне зміщення кривої поглинання та збільшення її інтенсивності. При цьому загаль-

ний вигляд спектрів свідчить, що поглинаюча речовина вже не є плоскочватратним комплексом, а має будову тетрагонально викривленого октаедру [20]. Отже, досліджувані комплекси міді виявляють акцепторні властивості по відношенню до піридину, утворюючи з ним *bis*-піридинові комплекси, що можливо у випадку плоскочватратної будови координаційного вузла  $[\text{CuO}_4]$ .

Гаусовий аналіз кривої поглинання розчинів комплексів у піридині дає можливість виділити три компоненти (рис. 3). Найбільш чутливою до комплексоутворення є, звичайно, орбіталь  $d_{z^2}$ , що орієнтована на аксіально розміщені ліганди, її енергія збільшується [19]. Тому, імовірно, що саме переходу  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  відповідає третя гаусова компонента  $\lambda_3$ .

Аналізуючи дані електронної спектроскопії поглинання, слід відмітити батохромне зміщення  $\lambda_1$  та зменшення  $\epsilon_1$  в ряду  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 < -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \ll -\text{OC}(\text{CH}_3)_3 < -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \sim -\text{OC}_2\text{H}_5$ . В спектрах дикетонатів аналогічним чином змінюються також  $\lambda_2$  та  $\epsilon_2$ . Кореляція в ряду досліджених  $\beta$ -кетоефіратів виявляється менш чітко, при цьому спектральні характеристики дуже близькі. Причиною цієї закономірності є, як уже зазначено вище, електронна природа замісників. Різницю спектральних характеристик дикетонатів можна пояснити впливом  $+I$ -ефекту алкільних фрагментів, значення якого залежить від довжини та розгалуженості групи.

Спектри дифузного відбиття практично не відрізняються від спектрів поглинання в недонорних розчинниках (табл. 3). При цьому для всіх комплексів, за виключенням *bis*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіонато)міді (II), спостерігається незначне батохромне зміщення смуги  $\lambda_1$ , що обумовлене зміною симетрії комплексів при переході до твердого стану.

На жаль, нам не вдалося одержати придатні для рентгеноструктурного аналізу (РСА) монокристали. Проте в літературі є дані РСА різних  $\beta$ -дикарбонільних комплексів  $\text{Cu}$  (II), в тому числі з ацетилацетоном [21], дипівалоілметаном [22] та етилацетоацетатом міді [23]. Основою координаційного поліедру міді цих сполук є квадрат, атоми вуглецю  $\gamma$ -хелатних кілець сусідніх молекул доповнюють координацію до сильно витягнутої тетрагональної біпіраміди. Аналіз літе-

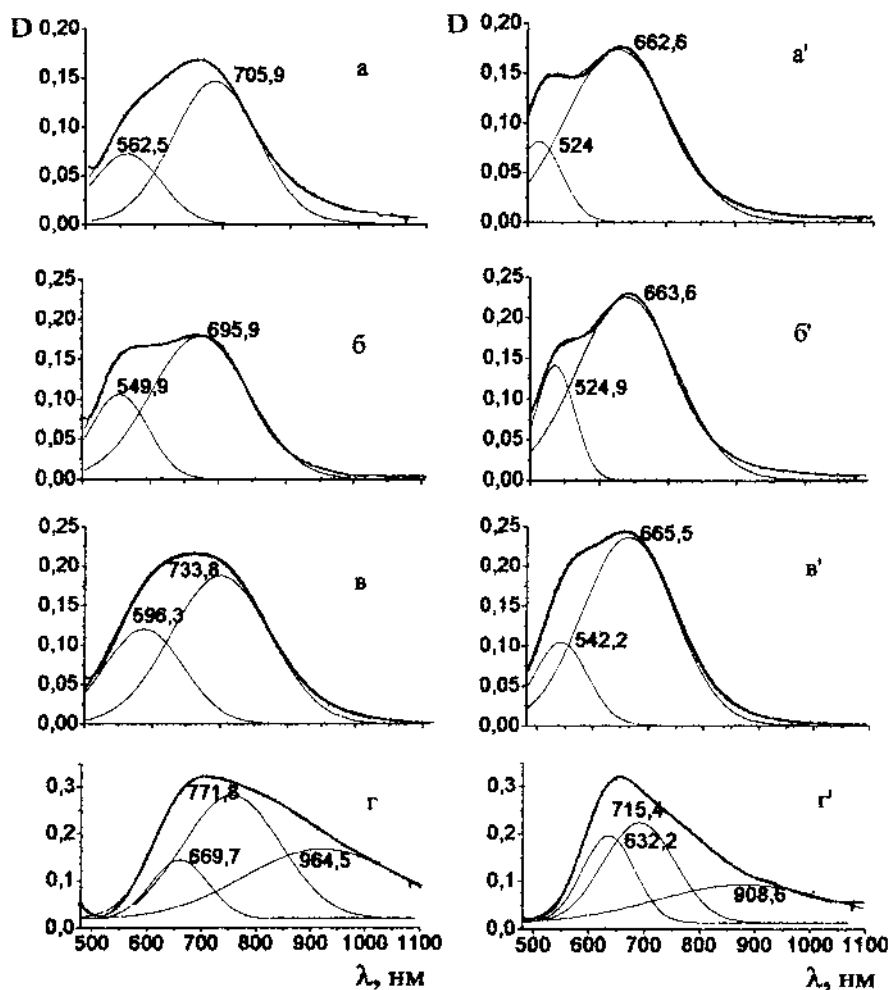


Рис. 3. Гаусовий аналіз електронних спектрів поглинання *bis*(ацетилацетато)міді (II) (зліва) та *bis*(2,4-декандіonato)міді (II) (справа): *a, a'* — толуол; *б, б'* — хлороформ; *в, в'* — етилацетат; *г, г'* — піридин.

ратурних даних свідчить, що на тип координаційного оточення впливає не стільки об'єм замісника в хелатному циклі, скільки його електронна природа. Так, поступова заміна метильних груп в лігандах на *трет*-бутильні не викликає помітної зміни довжин зв'язків та валентних кутів у хелатних циклах. Структурні параметри металоциклів *bis*(ацетилацетонато)міді (II): Cu–O 1.92 Å, C–O 1.30 Å, C–C 1.41 Å, OCuO 95° [21]; *bis*(2,2-диметил-3,5-гептандіonato)міді (II): Cu–O 1.92 Å, C–O 1.30 Å, C–C 1.41 Å, OCuO 92.7° [24]; *bis*(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандіonato)міді (II) [22]: Cu–O 1.88 Å, C–O 1.28 Å, C–C 1.40 Å, OCuO 93°. На відміну від цього, в хелатному циклі *bis*(етилацетато)міді знайдено нерівноцінні зв'язки Cu–O (1.92, 1.89 Å) C–O (1.32, 1.28 Å) та C–C (1.31, 1.39 Å), валентний кут складає 90.4° [23].

Подібність даних електронної та РФЕ-спектроскопії для комплексів Cu (II) з гексил- та етилацетатоацетатом дає підстави стверджувати, що ці сполуки мають однакову будову в кристалічному стані. Структура *bis*(2,4-декандіonato)міді (II) подібна до структури *bis*(ацетилацетонато)міді (II).

Таким чином, нарощування молекулярної маси лінійних алкільних замісників β-дикарбонільних комплексів міді (II), помітно збільшуючи їх розчинність в органічних середовищах, не приводить до суттєвого перерозподілу електронної густини металохелатного циклу у порівнянні з їх низькомолекулярними гомологами. Означене може бути використаним у молекулярному дизайні координаційних сполук з наперед заданими властивостями, в тому числі каталізаторів для процесів гомогенної полімеризації.

**РЕЗЮМЕ.** Ряд не исследованных ранее β-дикарбонильных комплексов меди (II), в сравнении с некоторыми известными, изучен в растворах и в твердом состоянии совокупностью спектроскопических методов (рентгенофотозлектронная спектроскопия,

электронная спектроскопия поглощения в видимой области, спектроскопия диффузного отражения и колебательная спектроскопия). Электронные спектры поглощения исследованы в различных по полярности и координирующей способности органических растворителях. Статистическая обработка данных электронной спектроскопии проводилась с использованием программы Peak Fit Module (PFM). На основании полученных результатов сделан вывод о плоскоквадратном строении координационного узла [CuO<sub>4</sub>] в исследованных соединениях.

**SUMMARY.** β-Dicarbonyl complexes of copper (II), which had not been investigated before, have been investigated, in comparison with some known complexes, in solutions and in solid state by a set of spectral methods (X-ray photoelectron spectroscopy, visible electron absorption spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy, and vibration spectroscopy). Electronic absorption spectra were analysed in organic solvents which different in polarity

and coordination ability. The statistical electron-spectroscopic data analysis was performed by means of Peak Fit Module (PFM) program. Basing on an analysis of the spectroscopic data obtained, it has been concluded that the coordination unit [CuO<sub>4</sub>] in the compounds investigated has a square-planar-structure.

1. Kameta Naohiro, Imura Hisanori // Bull. Chem. Soc. Jap. -2001. -**74**, № 9. -С. 1641—1647.
2. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Под ред. Г.А. Разуваева. -М.: Наука, 1981.
3. Низельский Ю.Н., Иценко С.С., Лунатова Т.Э. // Сб. Строение, свойства и применение β-дикетонатов металлов. -М.: Наука, 1978. -С. 88—95.
4. Графов А.В., Коваль Л.И., Дуаиш М.Л. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 3. -С. 20—26.
5. Berg E.W., Truemper J.T. // J. Phys. Chem. -1960. -№ 4. -Р. 487—490.
6. Bader A.R., Cummings L.O., Vogel H. A. // J. Amer. Chem. Soc. -1951. -**73**, № 9. -Р. 4195—4197.
7. Morgan G. T., Holmes E. // J. Chem. Soc. -1924. -**125**. -Р. 760—765.
8. Hammond G.S., Nonhebel D.C., Chin-Hua S. Wu. // Inorg. Chem. -1963. -**2**, № 1. -Р. 73—76.
9. Belford R. L., Martell A. E., Calvin M. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1956. -**2**. -Р. 11—31.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. - М.: Химия, 1984.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
12. Замараев К.И., Низельский Ю.Н., Лунатова Т.Э. и др. // Теор. и эксперим. химия. -1971. -**7**, № 6. -С. 776—788.
13. Graddon D.P. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1960. -**14**. -Р. 161—168.
14. Funck L.L., Ortolano T.R. // Inorg. Chem. -1968. -**7**, № 3. -Р. 567—573.
15. Kato H., Kimura T. // Bull. Soc. Chem. Japan. -1974. -**47**, № 3. -Р. 732—734.
16. Камалов Г.Л., Желтвай И.И., Нехорошков В.П., Митков М.И. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 11. -С. 1142—1147.
17. Cotton F.A., Wise J.J. // Inorg. Chem. -1967. -**6**, № 5. -Р. 917—924.
18. Utter S.B., Crespo Lopez-Urrutia J.R., Beiersdorfer P., Trabert E. // Rev. Sci. Instrum. -2002. -**73**, № 11. -Р. 3737—3741.
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений в 2 ч. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
20. Алексеевский В. А., Муфтахов А. Г., Калмычков Л.Я. // Журн. неорганической химии. -1974. -**19**, № 8. -С. 2182—2185.
21. Старикова З.А., Шугам Е.А. // Журн. структур. химии. -1969. -**10**. -С. 290—293.
22. Кириллова Н.И., Стручков Ю.Т., Мартыненко Л.И., Дзюбенко Н.Г. // Сб.: Дикетонаты металлов / Под ред. В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко. -М.: Наука, 1978. -С. 41—45.
23. Barclay G.A., Cooper A. // J. Chem. Soc. A. -1965. -Р. 3746—3749.
24. Троянов С.И., Кузьмина Н.П., Худяков М.Ю., Мартыненко Л.И. // Координац. химия. -1994. -**20**, № 1. -С. 64—66.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.07.2005

УДК 546.41'42'654'824'72

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак

## ОДЕРЖАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ П'ЯТИШАРОВИХ ФАЗ І СПОЛУК

$A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$ )

### ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Встановлено існування неперервного ряду п'ятишарових перовскітоподібних фаз складу  $A_{1-x}^{II}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$  ( $A^{II} = Ca, Sr, 0 < x < 1$ ) та досліджено механізм їх синтезу із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Показано, що він не залежить від складу фаз і включає стадії утворення, розкладу та твердофазної взаємодії проміжних кристалічних продуктів. На прикладі сполуки  $La_5Ti_4FeO_{17}$  показано, що при синтезі товстоблочних ( $n \geq 5$ ) сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  склад проміжних оксидних кристалічних фаз і характер їх фазових перетворень залежать від хімічної природи осаджувача.

Наявність у представників сімейства оксидних сполук типу  $A_nB_nO_{3n+2}$  ( $A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd, Pb$ ;  $B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc$ ) з ша-

руватою перовскітоподібною структурою (ШПС) комплексу електрофізичних, каталітичних і нелінійно-оптичних властивостей дає підстави для

© Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, 2007