

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АПИКАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА БИЯДЕРНЫХ ЧЕТЫРЕХМОСТИКОВЫХ ПИВАЛАТОВ МЕДИ $LCu(\mu-PIV)_4CuL$ (L = ЗАМЕЩЕННЫЙ ПИРИДИН)

А.В. Тюрин<sup>1</sup>, М.А. Рюмин<sup>1</sup>, А.Л. Емелина<sup>2</sup>, И.Г. Фомина<sup>1</sup>

Ж.В. Доброхотова<sup>1</sup>, К.С. Гавричев<sup>1</sup>

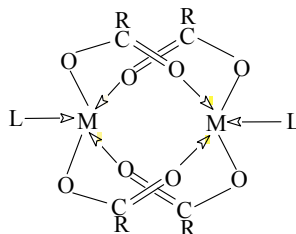
1 - ИОНХ РАН

2 – Химический факультет МГУ

Использование комплексов металлов в качестве молекулярных прекурсоров для получения наноразмерных частиц металлов в последние годы приобрело особый интерес из-за уникальных физических и каталитических свойств таких металлических материалов.

С этой точки зрения перспективными молекулярными предшественниками при получении функциональных материалов являются биядерные карбоксилатные комплексы с атомами *3d*-металлов (кобальта(II), никеля(II), железа(II), марганца(II) и меди(II)). Триметилацетатные (пивалатные) комплексы переходных металлов обладают рядом интересных свойств, что обусловило их широкое применение в практике научных исследований. Они имеют постоянный состав и кристаллическую структуру, что позволяет провести их однозначную идентификацию, устойчивы на воздухе, легко подвергаются термолитизу при относительно невысоких температурах (60-500°C). Благодаря высокой растворимости этих веществ как в воде, так и во многих органических растворителях, они представляют собой удобные объекты для моделирования химических и биохимических процессов. Варьируя молекулярное строение комплексов, можно влиять как на их свойства, так и свойства получающихся из них материалов.

Наиболее простыми представителями этого класса соединений являются биядерные четырехмостиковые пивалаты переходных металлов с известной структурой «китайского фонарика» -  $L_2M_2(Me_3CCOO)_4$  (L – апикальный лиганд, М – переходный металл).

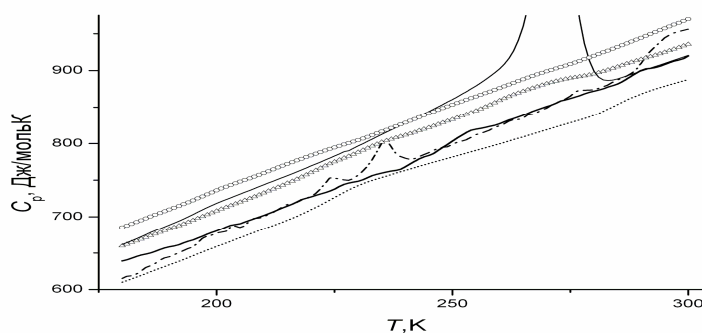


Строение комплексов со структурой «китайского фонарика»: М = Cu(II), L - N-донорный лиганд, R – заместитель при карбоксильной группе

В настоящей работе мы остановились на исследовании биядерных тетрамоностиковых комплексов меди с апикальными молекулами замещенного пиридина.  $LCu(\mu-OOCMe_3)_4CuL$  (L = производные пиридина: хинолин (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N) (1), 2,3-диметилпиридин (2,3-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N) (2), 2,6-диаминопиридин (2,6-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N) (3), 2-амино-6-метил-пиридин (2-NH<sub>2</sub>)(6-CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N) (4), 2-аминопиридин ((2-NH<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (5) и 3-аминопиридин ((3-NH<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (6).

Целью данной работы является экспериментальное определение термодинамических свойств, исследование фазовых переходов указанной серии биядерных пивалатов меди в конденсированной фазе и изучение влияния природы L на фазовый состав продуктов термолитиза.

Изучение температурной зависимости теплоемкости методами адиабатической калориметрии и ДСК позволило установить наличие двух воспроизводимых аномалий на зависимостях  $C_p(T)$  в температурных интервалах порядка 210 – 240К и 260 – 290К.

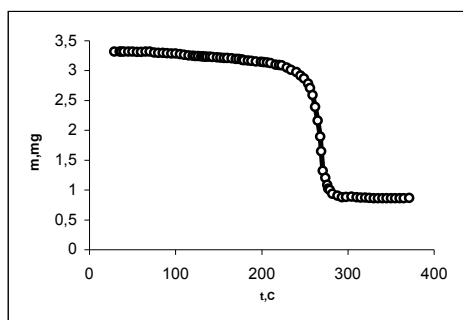


Фрагменты кривых ДСК комплексов: **1** – тонкая линия, **2** – пунктир, **3** – штрих-пунктир, **4** – жирная линия, **5** – треугольники, **6** – кружки

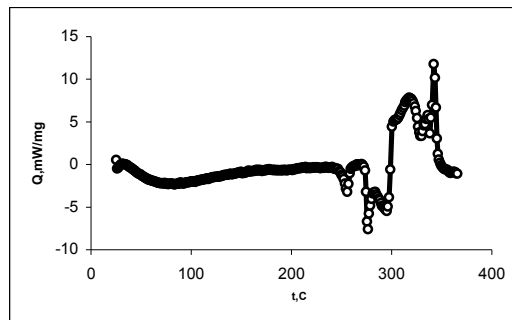
Фаза до аномалии представляет собой «конформационное стекло», первая аномалия соответствует освобождению вращательных степеней свободы молекул замещенных пиридинов, заторможенность вращения которых при низких температурах, вероятно, обусловлена наличием водородного внутри- или межмолекулярного связывания между атомами водорода amino-групп и атомами кислорода карбоксилатных мостиков, вторая аномалия связана с размораживанием вращением третбутильных фрагментов вокруг оси С – С.

В случае твердофазного термического разложения комплексов, содержащих катионы металлов, без применения внешних восстановителей важную роль восстановителя могут играть органические компоненты прекурсоров. Обычно при твердофазном термоллизе повышение температуры приводит к постепенному отщеплению органических фрагментов и кластеризации металлоостова вплоть до формирования частиц металла. Понятно, что эти процессы будут существенно зависеть от природы ионов металла в прекурсор, а также от структурных и электронных особенностей как лигандов-восстановителей, так и молекулы в целом. Пивалатный лиганд ( $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2^-$ ) является потенциальным восстановителем по отношению к иону металла, поскольку содержит большое количество С-Н связей. Однако не менее важную роль играет природа металла и апикальный лиганд.

Так как для синтеза биядерных пивалатов меди(II) с  $\alpha$ -замещенными пиридинами с высоким выходом в качестве исходного препарата было удобно применять полиядерный пивалат  $[\text{Cu}(\text{OOCMe}_3)_2]_n$ , то интерес представляло исследование его термоллиза. Показано, что разложение начинается при 206°C, имеет сложный характер, протекает без образования устойчивых интермедиатов и сопровождается поглощением энергии. Продуктом разложения является смесь фаз Cu, Cu<sub>2</sub>O; CuO в соотношении 1:1:1.



**а**



**б**

Зависимости изменения массы (а) и теплового потока (б) от температуры для полимера  $[\text{Cu}(\text{OOCMe}_3)_2]_n$

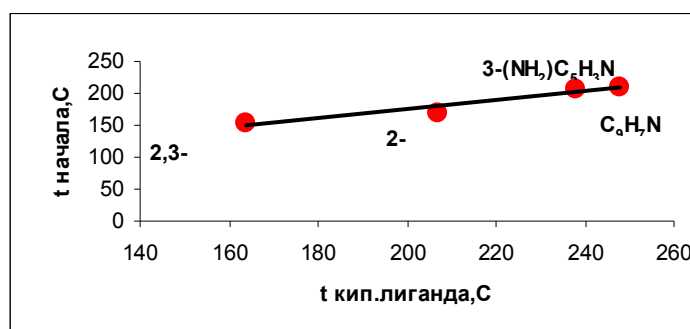
Видно, что уже при термоллизе полимерного пивалата меди (II) отмечается протекание внутримолекулярных редокс-процессов. Тогда вполне естественно предполагать, что введение в состав комплексов пиридиновых лигандов, содержащих в качестве заместителей группы, которые легко окисляются и формально могут выполнять роль внутрисферного восстановителя, приведет к более глубокому внутримолекулярному окислению – восстановлению при термическом разложении.

Исследование термоллиза комплексов **2** – **6** показало, что введение в координационную сферу металла в пивалате меди пиридиновых лигандов, содержащих в качестве заместителей группы, которые могут легко окисляться, приводит к более глубокому протеканию внутримолекулярных редокс- процессов.

Анализ полученных результатов позволит установить, что для серии изученных комплексов **1-6** температура начала разложения ниже температуры кипения чистого лиганда - замещенного пиридина, причем процесс разложения для всех комплексов, кроме **2** сопровождается плавлением. Термическая устойчивость комплексов **1-6** зависит от положения и природы заместителей в пиридине (таблица). Для комплексов – с заместителями в 2 и 3 положения (орто-, мета-) прослеживается корреляция между температурой кипения лиганда и температурой начала разложения комплекса (рис. ).

**Таблица**

Комплекс	Продукт разложения	$t_{\text{кип.}}$ N-лиганда, °C	$t_{\text{нач.}}$ °C
$\text{Cu}_2\text{piv}_4$	Cu, $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO		230
$\text{Cu}_2\text{piv}_4(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2$ <b>1</b>	CuO	238	207
$\text{Cu}_2(\text{piv})_4(2,3\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2$ <b>2</b>	CuO, $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu;	163.7	153
$\text{Cu}_2(\text{piv})_4(2,6\text{-(NH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2$ <b>3</b>	Cu	285	139
$\text{Cu}_2(\text{piv})_4(2\text{-NH}_2)(6\text{-CH}_3)\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2$ <b>4</b>	Cu	208	128
$\text{Cu}_2\text{piv}_4(2\text{-(NH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2$ <b>5</b>	Cu	207.2	170
$\text{Cu}_2\text{piv}_4(3\text{-(NH}_2)\text{C}_5\text{H}_3\text{N})_2$ <b>6</b>	Cu	248	208



### **Выводы.**

В результате проведенных исследований для пивалатных тетрааминных комплексов с апикальными лигандами – замещенным пиридином – получены зависимости теплоемкости от температуры, рассчитаны из экспериментальных данных термодинамические свойства, показана близость величине решеточной составляющей теплоемкости для всех комплексов до температуры структурных изменений, выше этой температуры структурные изменения определяются природой апикального лиганда.

Показано, что фазовый состав твердого продукта разложения комплексов **1 - 6** определяется характером заместителей в пиридине. Введение активных алкильных заместителей в апикальные молекулы пиридина уже значительно влияет на характер продуктов термоллиза. Тогда как введение в координационную сферу меди аминопиридиновых лигандов приводит к более глубокому протеканию внутримолекулярных окислительно-восстановительных процессов и формированию металлической меди в качестве единственного твердого продукта разложения.