

# СПЕКТРАЛЬНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ МІДІ (III).

*Нікітін К.А., Кандерал О.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

kostay@univ.kiev.ua

Синтезовано ряд моноядерних комплексів міді(III) шляхом темплатної конденсації комплексів міді (II) з оксалодигідразидом (**oxh**) та карбонільними компонентами [ацетоном (1), формальдегідом (2), циклогексаном (3)] (Рис 1). В процесі синтезу Cu(II) окислюється киснем повітря до Cu(III) (Схема 1). Наявність Cu(III) в синтезованих комплексах було доведено методами ЯМР, електронними спектрами та за відсутністю сигналу в спектрі ЕПР. Будову комплексів було підтверджено методом РСТА.

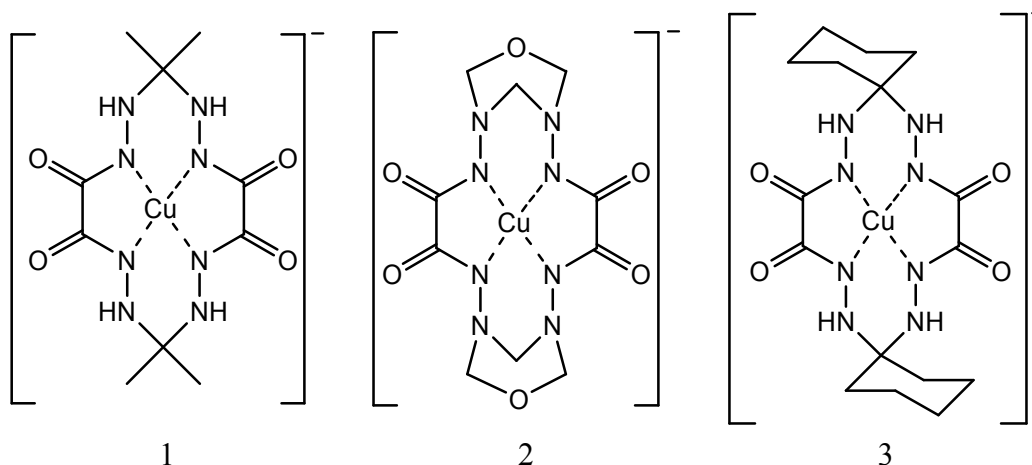


Рис 1. Будова комплексних аніонів:

1 -  $[\text{Cu}(\text{aoxh-4H})]^-$ , 2 -  $[\text{Cu}(\text{fohx-4H})]^-$ , 3 -  $[\text{Cu}(\text{coxh-4H})]^-$ .

Для однозначного підтвердження ступеня окиснення Cu(III) у синтезованих комплексах було проведено їх дослідження методом рентгеноелектронної спектроскопії (РЕС). Аналіз одержаних спектрів з деконволюцією піків дозволив виявити присутність трьох сигналів в діапазоні очікуваних для атомів міді. При цьому знайдені енергії зв'язку підтверджують присутність йонів міді в ступенях окиснення +3, +2, та +1 з різними співвідношеннями інтенсивностей в залежності від умов проведення експерименту. Наявність йонів Cu(II) та Cu(I) у зразку пояснюється досить помітним відновленням Cu(III) під дією рентгеновського випромінювання.

Зазначені комплекси є одними з найбільш термодинамічно та кінетично стійких сполук Cu(III). Проведені електрохімічні дослідження показали, що вони характеризуються рекордно від'ємними відновними потенціалами у водних та ацетонітрильних розчинах (Рис 2).

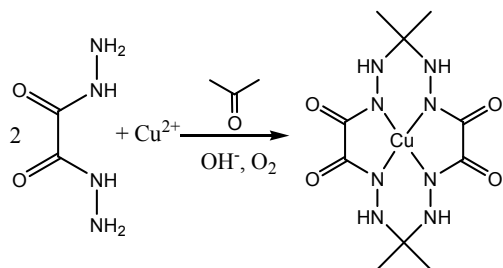


Схема 1. Синтез моноядерних комплексів

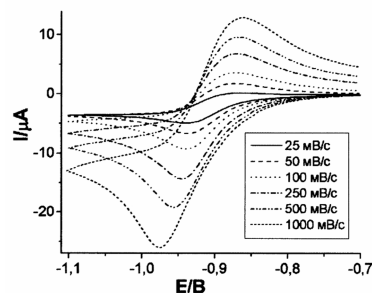


Рис 2. Циклічна вольтамперограма  $[\text{PPh}_4][\text{Cu}(\text{aoxh-4H})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетонітрилі при різних швидкостях розгортки потенціалу (відносно SCE)