

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.49+548.736+537.622

НОВЫЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

NEW MAGNETICALLY ACTIVE CHLOROCOMPLEXES OF COPPER(II) WITH NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC CATIONS

Шакирова Ольга Григорьевна,

кандидат хим. наук, доцент

зав. каф. «Технологии переработки нефти и полимеров», e-mail: Sha-
kirova_Olga@mail.ru

Shakirova Olga G., C. Sc., Associate Professor, Head of Department

Проценко Александра Николаевна,

аспирант, e-mail: Protsenko.chem@gmail.com

Procenko Alexandra N., Postgraduate student

ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» Россия, 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр-кт Ленина, 27

Komsomolsk-on-Amur State Technical University, 27, Lenin ave, Komsomolsk-on-Amur, 681013, Russia

Аннотация. Разработаны методики синтеза трех новых координационных соединений меди(II) с производными пиридина и пиперазина состава $(Kat^{+n})_{(3-n)}[CuCl_4]$, $n = 1, 2$. Соединения исследованы методами ТГА, ДСК, ИК-спектроскопии и статической магнитной восприимчивости. Методом РСА определены их кристаллические структуры. Изучение зависимости молярной магнитной восприимчивости от температуры в диапазоне температур 2-310 К показало, что обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов меди(II) имеют ферро- или антиферромагнитный характер в зависимости от состава комплекса.

Abstract. New coordination compounds of copper(II) with derivatives of pyridine and piperazine of following composition: $(Kat^{+n})_{(3-n)}[CuCl_4]$, $n = 1, 2$, have been synthesized. Compounds have been investigated by TGA, DSC, IR spectroscopy, and magnetic susceptibility measurements. Crystal structures have been determined by single-crystal X-ray diffraction. The study of the molar magnetic susceptibility dependence on the temperature within the temperature range 2-310 K showed that the exchange interactions between the unpaired electrons of the copper(II) ions are ferromagnetic or antiferromagnetic, depending on the composition of the complex.

Ключевые слова: хлорокомплексы меди(II), азотсодержащий гетероциклический катион, структура, ИК-спектроскопия, магнитные свойства.

Keywords: chlorocuprate complexes (II), nitrogen-containing heterocyclic cation, structure, IR spectroscopy, magnetic properties.

Актуальность работы

В течение последних нескольких десятилетий хлорокомплексы меди(II) привлекают пристальное внимание своими интересными физическими свойствами, такими как ферромагнетизм [1], пьезоэлектрические эффекты и термохромизм [2, 3]. Кроме того, они, как известно, играют важную роль в ряде каталитических процессов [4]. Хлорокупраты представляют особый интерес для спектроскопиче-

ских исследований с целью установления корреляции между изменением свойств комплексов и иска-
жением геометрии координационного узла [5-21].

В зависимости от структуры противоиона транс-угол Cl-Cu-Cl колеблется в широких пределах в диапазоне от 180° [5-9] до 109,5° [10-15]. Энергетический барьер для трансформации комплексного иона $[CuCl_4]^{2-}$ из тетраэдрической в плоско-квадратную координацию очень мал [16]. Такое динамическое поведение играет важную

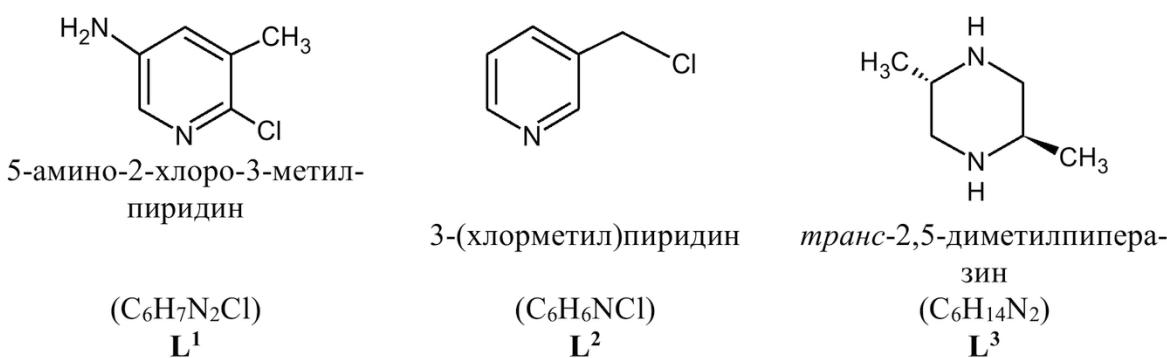


Рис. 1. Структуры используемых органических оснований

роль в проявлении у комплексов меди (II) биоактивных свойств [17], и термохромизма – характерного явления для этого класса соединений [18].

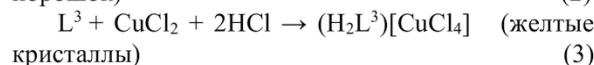
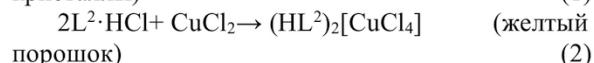
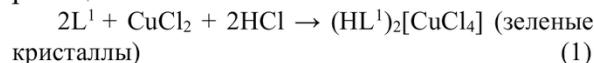
Цель работы

В данной работе представлены данные о новых тетрахлорокупратах(II). Целью данной работы является изучение влияния органических катионов на состав, структуру и магнитные свойства соединений.

Методы исследования

Для синтеза комплексов использовали CuCl₂·2H₂O «ч.», коммерчески доступные реагенты (Sigma-Aldrich) (рис. 1); этанол 95 %, ацетон «чда».

Новые комплексы были получены из этанольных солянокислых растворов по реакциям:



Осадки выдерживали в растворе несколько дней, отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали на воздухе, а затем в экскаторе над Ангидроном. Выход соединений составил 70-90 %. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, отобраны из общей массы осадков.

Элементный анализ на C, H, N выполнен в лаборатории микроанализа Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия). Анализ на содержание меди в комплексах проводили трилонометрически после разложения проб при нагревании в смеси концентрированных H₂SO₄ и HClO₄ (1:2).

Для (HL¹)₂[CuCl₄] найдено, %: C 29.2, H 3.2, N 11.5, Cu 12.9; для C₁₂H₁₆N₄Cl₆Cu (492.53) вычислено, %: C 29.3, H 3.3, N 11.4, Cu 12.9.

Для (HL²)₂[CuCl₄] найдено, %: C 31.1,

Результаты и их обсуждение

Синтезированные соединения (HL¹)₂[CuCl₄] (1), (HL²)₂[CuCl₄] (2) и (H₂L³)₂[CuCl₄] (3) хорошо растворимы в воде, этаноле, ислотах, малорастворимы в ацетоне и CH₂Cl₂, нерастворимы в гексане, бензоле.

Зеленый комплекс **1** демонстрирует два варианта сольватохромизма – он обратимо адсорбирует воду из влажного воздуха и становится бирюзовым, а при растворении в ацетоне он необратимо меняет цвет на желтый. Термохромный монотропный фазовый переход наблюдается при нагревании **1** выше 384 К – зеленая форма плоско-квадратного комплекса [CuCl₄]²⁻ трансформируется в желтую тетраэдрическую. Комплекс **2** способен сорбировать до трех молекул воды из влажного воздуха без видимых изменений цвета, а при нагревании до 360 К он снова обезвоживается. Соединение **3** не гигроскопично при комнатной температуре в течение длительного времени. Комpleксы **1-3** термостабильны при нагревании до 410 К, 472 К и 528 К соответственно.

В высокочастотной области ИК-спектров исходных органических оснований наблюдается широкая полоса валентных колебаний ν(NH) при 3300 cm⁻¹. В спектрах комплексов **1-3** эти полосы проявляются при 3440 cm⁻¹. Следует отметить, что практически все полосы колебаний в спектрах комплексов сдвинуты по сравнению с положением этих полос в спектрах исходных соединений. Наблюденный сдвиг и изменение интенсивности полос поглощения подтверждают протонирование атомов азота. В спектре комплекса **1** наблюдается несмешенная полоса ν(C_{арен}–H) при 3180 cm⁻¹, указывающая на то, что в данном соединении присоединение протона происходит не к атому азота гетероцикла, а именно к 5-аминогруппе. Это необычное явление (в большинстве случаев протонируются оба атома азота) вызвано введением атома хлора в орто-положение, что привело к уменьшению электронной плотности на атоме азота кольца.

По данным РСА представленные кристаллические структуры состоят из CuCl₄²⁻ анионов и органических катионов. Приведенные рисунки 2-4 демонстрируют различия в типах взаимодействия соседних координационных узлов. В комплексе **1**

плоско-квадратная координация атома меди дополняется до октаэдрической за счет атомов хлора соседних анионов, образуя псевдо-слоистую структуру. В соединении **2** наблюдается изолированный тетраэдрический координационный узел CuCl_4^{2-} . Структура **3** содержит бесконечные цепочки совместно используемых CuCl_6 октаэдров, расположенные вдоль оси *c*. Эти анионные цепи образуют примитивную упаковку, а органические катионы занимают межцепочечное пространство. Во всех комплексах катионы образуют обширную сеть водородных связей, все атомы Cl этих CuCl_4^{2-} единиц участвуют в образовании водородной связи. Атомы водорода, присоединенные к атомам N, существенно участвуют в сети водородных связей. В **1** протонированная амино-группа также образует водородные связи, чем стабилизирует октаэдрическую геометрию координационного узла.

Магнитное поведение трех соединений как

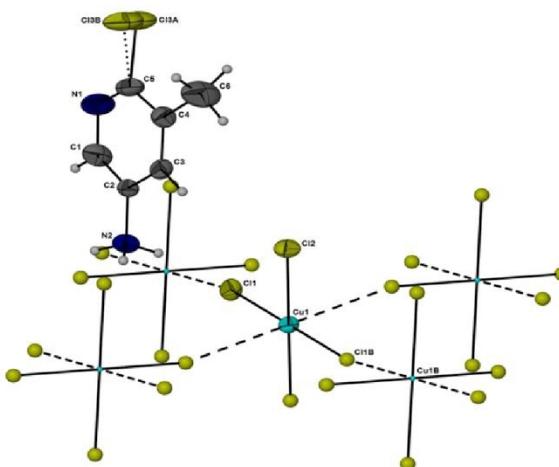


Рис. 2. Структура комплекса **1**

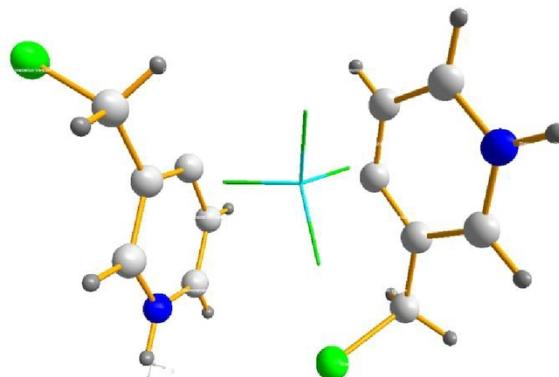


Рис. 3. Структура комплекса **2**

функция температуры в интервале 2–310 К представлено на рис. 5–7. В соединении **1** наблюдается ферромагнитный обмен между парамагнитными центрами в пределах слоя. В **2** и **3** проявляются антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов меди(II), причем в **3** они существенно слабее, чем в **2**.

Таким образом, синтезированы и изучены новые хлорокомpleксы меди(II) с N-гетероциклическими катионами. Установлено, что степень искажения координационного полиздра и магнитные свойства комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ практически определяются видом органического катиона.

Исследования выполнялись в рамках гранта Министерства образования и науки РФ, Гос. Задание «КнАГТУ» 2014/68 №3770. Автор признателен за оказанную финансовую поддержку.

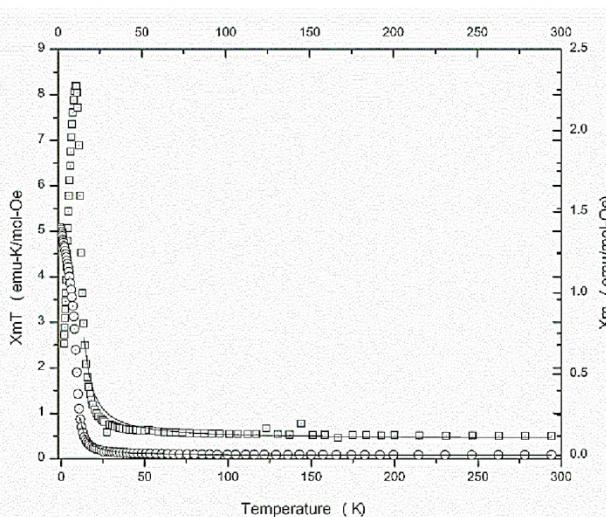


Рис. 5. $\chi(T)$ (○) и $\chi T(T)$ (□) для **1**

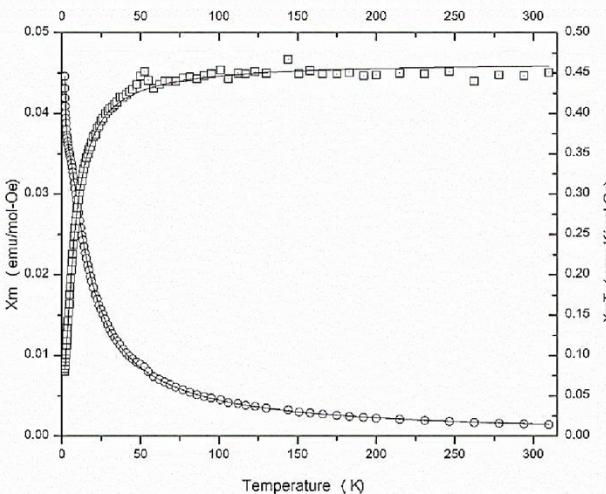


Рис. 6. $\chi(T)$ (○) и $\chi T(T)$ (□) для **2**

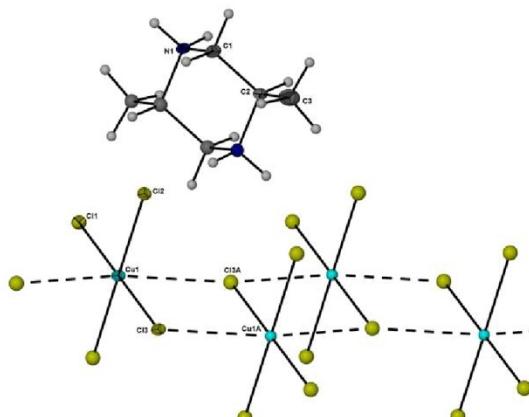
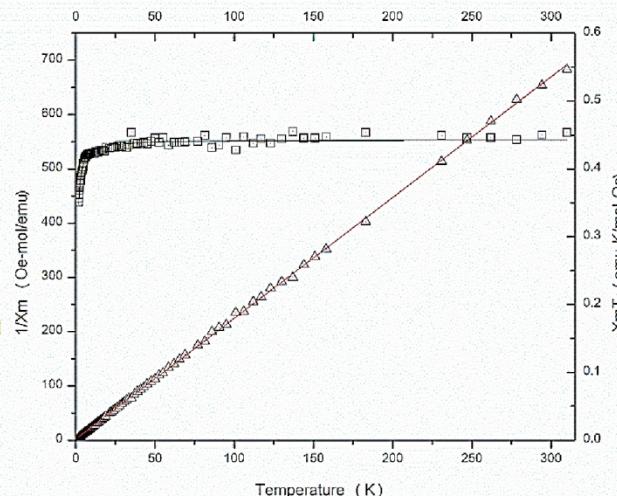


Рис.4. Структура комплекса 3

Рис. 7. $\chi^{-1}(T)$ (Δ) and $\chi(T)(\square)$ для 3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Jongh L.J., Miedema A.R. // Adv. Phys. – 1974. – 23, N1. – P. 1 – 260.
2. Scott B., Willett R.D. // J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – 113, N 6. – P. 5253 – 5256.
3. Bhattacharya R., Ray M.S., Dey R. et al. // Polyhedron. – 2002. – 21. – P. 2561 – 2565.
4. Davies G., El-Sayed M.A. // Inorg. Chem. – 1983. – 22, N 9. – P. 1257 – 1266.
5. Willett R.D., Jardine F.H., Rouse I., Wong R.J., Landee C.P., Numata M. // Phys.Rev.B, Condens.Mat. – 1981. – 24. – P. 5372.
6. Battaglia L.P., Corradi A.B., Marcotrigiano G., Menabue L., Pellacani G.C. // Inorg. Chem. – 1982. – 21. – P. 3919.
7. Turnbull M.M., Galeriu C., Giantsidis J., Landee C.P. // Mol.Cryst.Liq.Cryst. – 2002. – 376. – P. 469.
8. Riley M.J., Neill D., Bernhardt P.V., Byriel K.A., Kennard C.H.L. // Inorg. Chem. – 1998. – 37. – P. 3635.
9. Weibing Lu, Xiaohai Zhou // J. Coord. Chem. – 2006. – 58. – P. 1371.
10. Awwadi F.F., Willett R.D., Twamley B. // Cryst. Growth Des. – 2007. – 7. – P. 624.
11. Rosales M.J., Toscano R.A., Luna-Canut M.A., Sosa-Torres M.E. // Polyhedron. – 1989. – 8. – P. 909.
12. Pressprich M.R., Bond M.R., Willett R.D. // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – 63. – P. 79.
13. Turgunov K.K., Tashkhodzhaev B., Molchanov L.V., Shakhidoyatov Kh.M. // Zh. Strukt. Khim. – 2004. – 45. – P. 955 - 959.
14. Clay R.M., Murray-Rust P., Murray-Rust J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1973. – P. 595.
15. Hlel F., Ben Rhaeim A., Guidara K. // Zh. Neorg. Khim. – 2008. – 53. – P. 850.
16. Riley M.J., Hitchman M.A. // Inorg. Chem. – 1987. – 26, N 19. – P. 3205 – 3215.
17. Desjardins S.R., Penfield K.W., Cohen S.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1983. – 105, N 14. – P. 4590 – 4603.
18. Willett R.D., Ferraro J.R., Choca M. // Inorg. Chem. – 1974. – 13, N 12. – P. 2919 – 2921.
19. Deeth R.J., Hitchman M.A., Lehmann G., Sachs H. // Inorg. Chem. – 1984. – 23, N 10. – P. 1310 – 1320.
20. Mc. Donald R.G., Riley M.J., Hitchman M.A. // Inorg. Chem. – 1988. – 27, N 5. – P. 894 – 900.
21. Bond M.R., Johnson T.J., Willett R.D. // Canad. J. Chem. – 1988. – 66, N 4. – P. 963 – 973.
22. Carlin R. L.// Magnetochemistry, Springer-Verlag, 1986.

Поступило в редакцию 27.12.2016
Received 27.12.2016