

УДК 541.49+581.142

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ГАЛОКУПРАТОВ(II) 2,3,5-ТРИФЕНИЛТЕРАЗОЛИЯ**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CRYSTALLINE
HALOCUPRATES(II) WITH 2,3,5-TRIPHENYLTETRAZOLIUM**

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

Procenko Alexandra N., Postgraduate student
Шакирова Ольга Григорьевна,

кандидат хим. наук, доцент
зав. каф. «Технологии переработки нефти и полимеров», e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

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

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 новых комплексных соединений хлорида и бромида меди(II) с 2,3,5-трифенилтетразолием хлористым (**LCl**) состава $L_2[CuCl_4]$ (**I**) и $L_2[CuBr_4]$ (**II**) в кислой среде. Соединения исследованы методами ТГА, ДСК, ИК-спектроскопии. Методом РСА определены их кристаллические структуры. Изучено влияние соединений меди(II) на прорастание семян томатов и показано, что **I** проявляет свойства ретарданта роста растений.

Abstract. Methods of synthesis of new complex compounds of chloride and bromide of copper(II) with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride (**LCl**) with composition $L_2[CuCl_4]$ (**I**) and $L_2[CuBr_4]$ (**II**), have been developed for an acidic medium. The compounds were investigated by TGA, DSC, and IR spectroscopy. Their crystal structures were determined by XRD. The effect of copper(II) compounds on the germination of tomato seeds have been studied. The study has shown that complex **I** manifests the properties of the retardant of plant growth.

Ключевые слова: галокупраты(II), азотсодержащий гетероциклический катион, структура, термохромизм, ИК-спектроскопия, биологическая активность.

Keywords: halocuprate(II), nitrogen-containing heterocyclic cation, structure, thermochromism, IR spectroscopy, biological activity.

Актуальность темы

В настоящее время гетероциклические азотсодержащие соединения класса азолов нашли широкое применение в различных сферах промышленности благодаря своим уникальным свойствам. Такие соединения способны проявлять магнитную, каталитическую и биологическую активность [1-4]. Это позволяет легко использовать данный класс соединений в качестве добавок к сокатализаторам полимеризации полимеров, активаторов роста растений и ретардантов [1]. Особый интерес исследователей вызывают термохромные свойства медных комплексов [5-7].

В работах [8-10] представлены методики получения в кислой среде ряда галоидных комплексов меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими соединениями с общей формулой $(HL)_2[CuHal_4]$. Показана корреляция между степенью искажения комплексного аниона, смещением

полосы d-d перехода в электронных спектрах координационных соединений и наличием сети водородных связей между ионами.

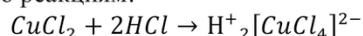
Цель работы

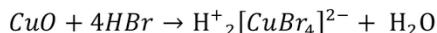
В данной работе представлен синтез комплексных соединений хлорида и бромида меди(II) с 2,3,5-трифенилтетразолием хлористым (**LCl**) состава $L_2[CuCl_4]$ (**I**) и $L_2[CuBr_4]$ (**II**) в кислой среде. Целью данной работы является характеристизация полученных новых соединений современными физико-химическими методами анализа и определение биологической активности комплекса **I**.

Методы исследования

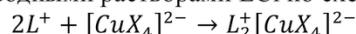
Для синтеза использовали 2,3,5-трифенилтетразолий хлористый (х.ч.) (рис. 1), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.ч.), CuO (х.ч.).

Тетрахлоро- и тетрабромокупрат-анионы получены по реакциям:





Комплексы образуются в результате взаимодействия солянокислых растворов галокупратов(II) с водными растворами LCl по схеме:



Маточные растворы оставляли на кристаллизацию на несколько дней. Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, отобраны из общей массы осадков, результаты РСА приведены в таблице 1.

Содержание меди определяли трилонометрически после разложения проб в смеси конц. H_2SO_4 и HClO_4 (1:1). Для комплекса хлорида меди(II) процентное содержание металла составило 7,5 %, для комплекса бромида меди(II) 6,7 %. Для $\text{L}_2[\text{CuCl}_4]$ найдено: С, 56.7; Н, 3.7; N, 13.9; Cu, 7.5; для $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{CuCl}_4$ вычислено: С, 56.7; Н, 3.7; N,

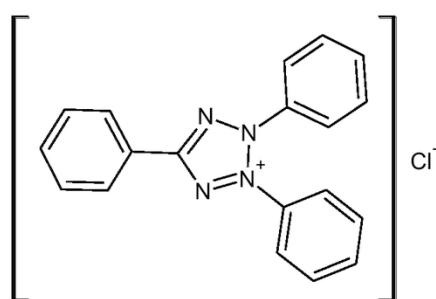


Рис. 1. 2,3,5-трифенилтетразолий хлористый $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ (**LCl**)

13.9; Cu, 7.9; Cl, 17.6 %. Для $\text{L}_2[\text{CuBr}_4]$ найдено: С, 46.4; Н, 3.0; N, 11.4; Cu, 6.7; для $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{CuBr}_4$ вычислено: С, 46.4; Н, 3.0; N, 11.4; Cu, 6.4; Br, 32.5 %.

ИК-спектры поглощения снимали на FTIR-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в области 400-4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток в КBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексов проведен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск по стандартной методике на автоматическом четы-

рехкуружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения молибденового анода ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch Geraetbau GmbH). Вес образца ~ 10 мг, стандартный корундовый держатель образца, скорость нагрева 10 К/мин.

Результаты и их обсуждение

Полученные комплексы I и II нерастворимы в CH_2Cl_2 , бензole, толуоле, гексане; хорошо растворяются в воде, этаноле, ацетоне, кислотах, ДМСО. При хранении на воздухе при комнатной температуре комплекс II гигроскопичен, в отличие от комплекса I.

На кривых ТГА и ДСК для комплекса I наблюдается монотропный фазовый переход при $t = 216^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{ф.п.}} = 35,0$ кДж/моль. Наблюдаемый фазовый переход относится к переходам типа "порядок-беспорядок" и происходит вследствие ориентационного упорядочения деформированных тетраэдров CuCl_4 и соответственно орбитального упорядочения. Переход сопровождается термохромизмом – изменение цвета желтый \rightarrow оранжево-красный. Изучение кинетики данного фазового превращения позволило рассчитать его энергию активации $E_a = 769$ Дж/моль, которая хорошо согласуется с E_a (лит.) = 65 cm^{-1} или 778 Дж/моль для хлорокупрат(II)-аниона [11, 12].

В высокочастотной области ИК-спектров LCl и полученных комплексов наблюдаются идентичные полосы деформационных колебаний тетразольного кольца при 1527-1528 и 999 cm^{-1} (Рис. 2 - 4), а в области 1885 – 1456 и 1073 cm^{-1} полосы валентных колебаний бензольных колец. Это свидетельствует о том, что структура исходного катиона L^+ остается неизменной в полученных координационных соединениях I и II.

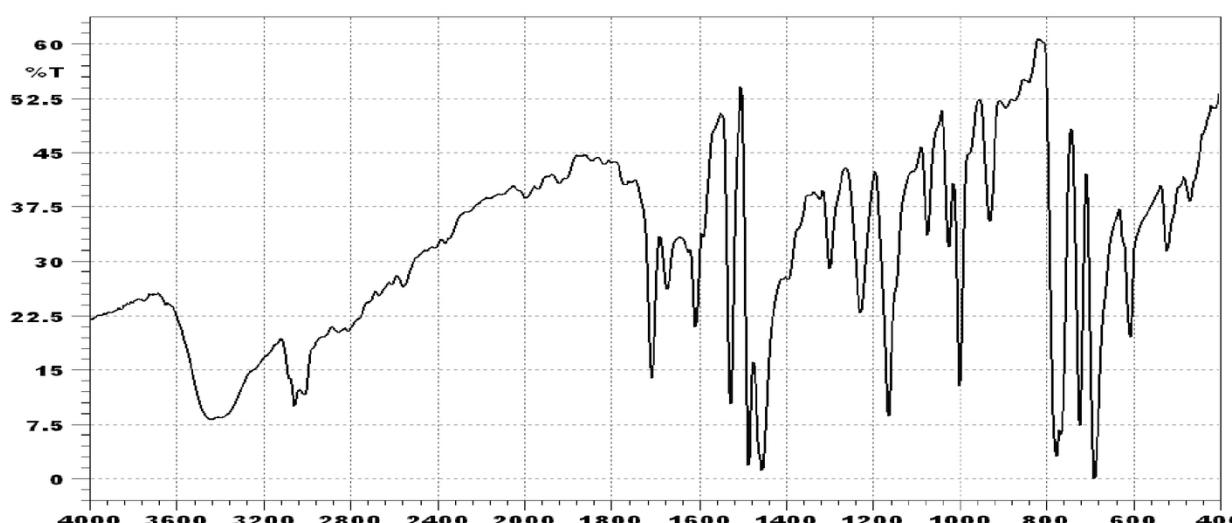


Рис. 2. ИК-спектр LCl

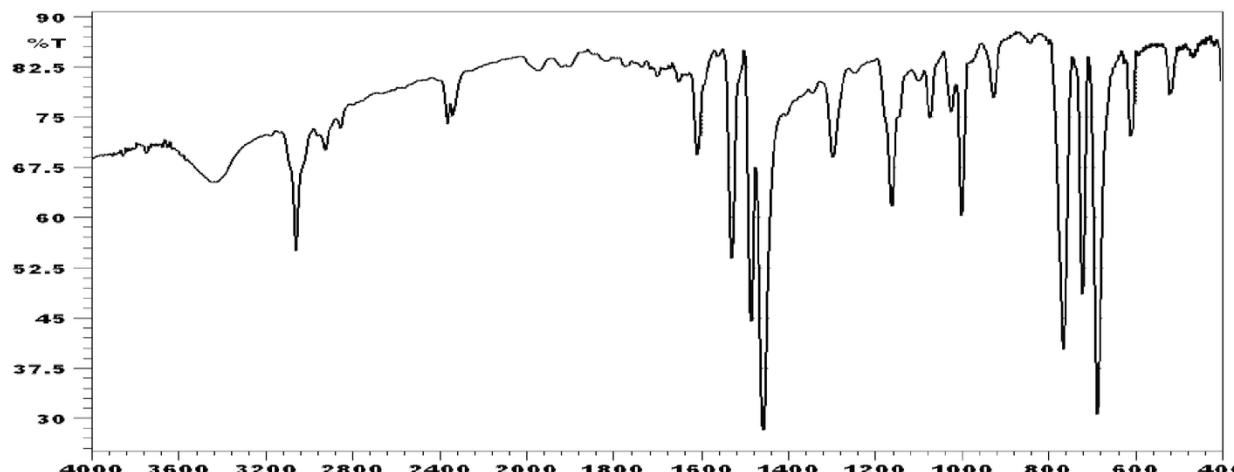


Рис. 3. ИК-спектр комплекса I

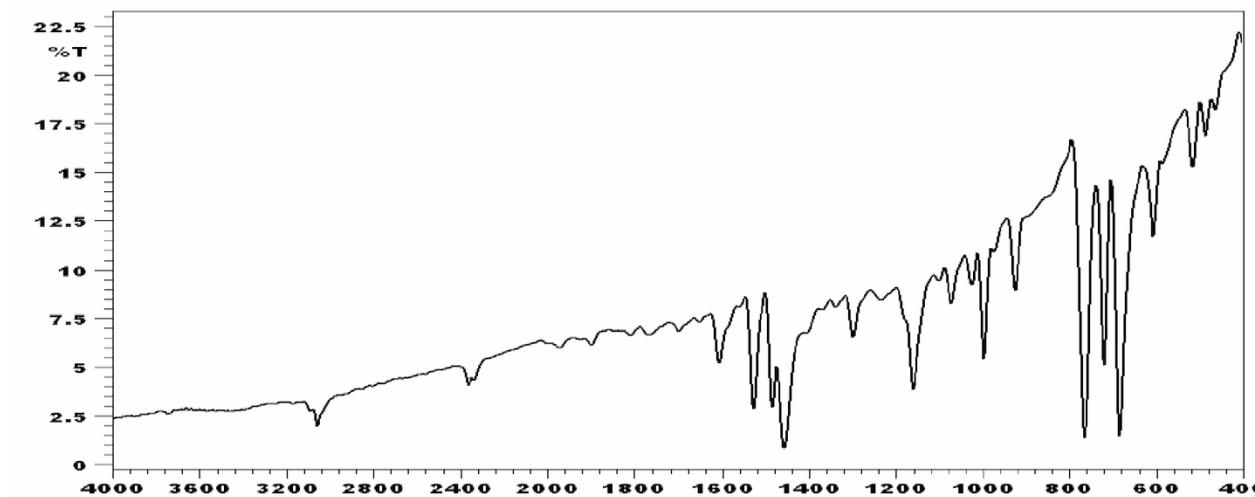


Рис. 4. ИК-спектр комплекса II

Таблица 1. Данные РСА

	Комплекс	
	I	II
<i>a</i> , Å	11,863	12,059
<i>b</i> , Å	15,193	15,284
<i>c</i> , Å	20,316	20,801
β , °	90,39	90,03
<i>V</i> , Å³	3662	3834
ρ , г/см³	1,444	1,701

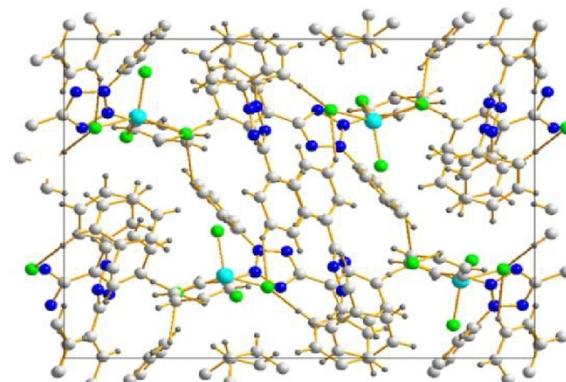


Рис. 5. Кристаллическая структура комплексов I и II

По данным РСА представленные координационные соединения имеют изоструктурное строение (рис. 5). Элементарная ячейка моноклинной сингонии, ПГ Р 12₁/с 1 (14), структурными едини-

цами кристалла являются $[\text{CuX}_4]^{2-}$ анион и два L^+ катиона. Каждый $[\text{CuX}_4]^{2-}$ анион окружен с четырьмя органическими катионами L^+ . Два атома хлора образуют мостиковые водородные связи с

соседними катионами трифенилтетразолия, аналогичное строение наблюдается в [13].

Для определения биологической активности исходного соединения LCl и комплекса I был проведен эксперимент по проращиванию семян томатов сорта «Дебарао». Семена томатов проращивали в 0,025 %-ых растворах LCl, комплекса меди(II), а также в растворе известного активатора роста растений «Энерген» (ЗАО «ТПК ТехноЭкспорт», Россия) по методикам [14, 15]. В качестве контроля использовали семена томатов, замоченные в дистиллированной воде. На 5-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка (Рис. 6).

Эксперимент показал, что процент проросших семян комплекса составил 60 %, контрольного образца - 35 %, образцы, замоченные в растворах исходного вещества LCl и известного активатора

роста «Энерген» составили 0 %. Прирост длины корня проростков в растворе комплекса относительно контрольного опыта в два раза больше. Прирост длины корня проростков в образцах с растворами LCl и «Энергена» относительно контрольного образца отсутствует. Измерение длины корня стебля и площадь поверхности листа взрослого растения показали, что полученный комплекс проявляет себя как ретардант роста растений (рис. 7 – 9).

Таким образом, синтезированы два новых комплексных соединения меди(II). Оба соединения идентифицированы методами рентгеноструктурного анализа, ТГА, ДСК и ИК - спектроскопии. Показаны термохромные свойства комплекса $L_2[CuCl_4]$. Получены данные, указывающие на то, что синтезированное комплексное соединение I проявляет свойства ретарданта роста растений.

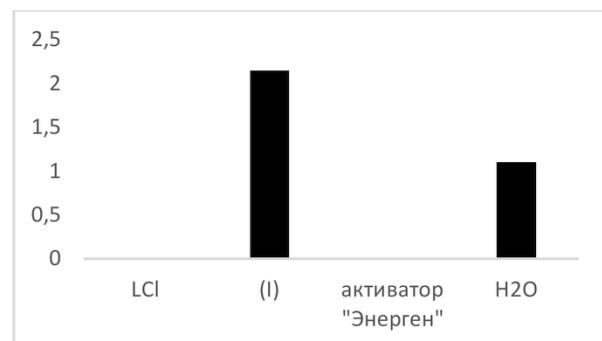


Рис. 6. Средняя длина корня проростков семян томатов сорта «Дебарао»

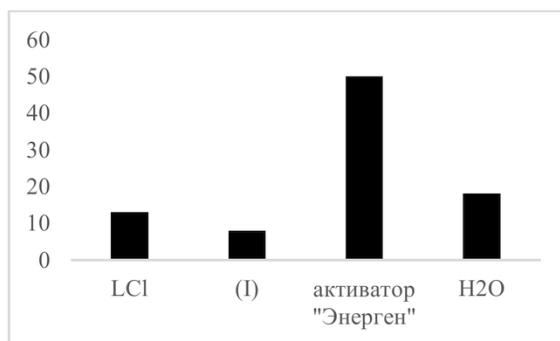


Рис. 7. Средняя длина корня взрослого растения, мм

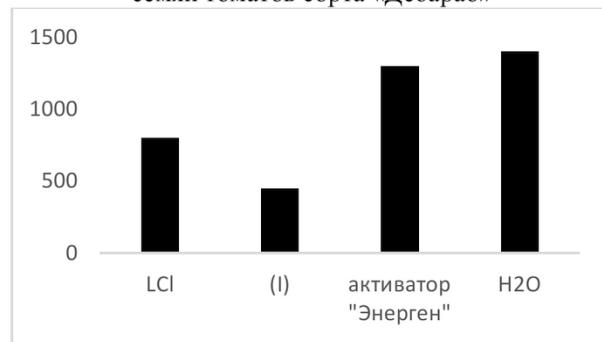


Рис. 8. Средняя площадь листа взрослого растения, мм²

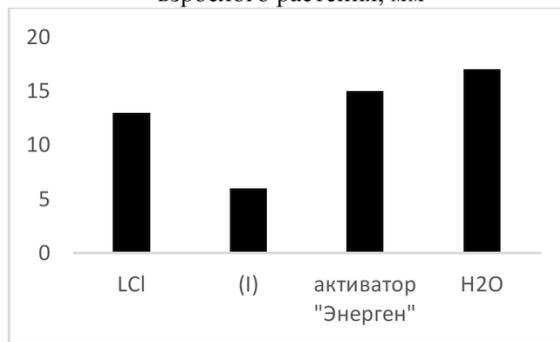


Рис. 9. Средняя длина стебля взрослого растения, мм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Солдатенков, А.Т. Пестициды и регуляторы роста / А.Т. Солдатенков, Н.М. Колядина, А. Ле Тuan - М.: Бином, 2013. - 220 с.
- Shichong Y., Xiaoyun C., Yanwei W., Yongbing C., Drug Dising / Development and Therapy. – 2014. – pp. 383-370.
- Bushuev M. B., Krivopalov V. P., Semikolenova N. V., Peresypkina E. V., Virovets A. V., Sheludyakova L.A., Lavrenova L.G. / Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2006. – Vol. 32, № 3. – pp. 199-207.
- Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Kuratieva N.V., Naumov D.Yu., Bogomyakov A.S., Sheludyakova L A., Mikhailovskaya T.F., and Vasilevskii S.F. / Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2012. – Vol. 38, No. 8. – pp. 552–559.
- Scott B., Willett R.D. / J. Amer. Chem. Soc. – 1991. – 113, N 6. – pp. 5253 – 5256.

6. Bhattacharya R., Ray M.S., Dey R. et al. / Polyhedron. – 2002. – 21. – pp. 2561 – 2565.
7. Willett R.D., Ferraro J.R., Choca M. / Inorg. Chem. – 1974. – 13, N 12. – P. 2919 – 2921.
8. Kovalchukova O.V., Palkina K.K., Strashnova S.B., Zaitsev B.E. / Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2008. – Vol. 34, No. 11. – pp. 830–835.
9. Kovalchukova O.V., Stash A I., Strashnova S.B., Belsky V.K., Tran Than Tung / Crystallography Reports. – 2008. – Vol. 53, No. 3. – pp. 451–454.
10. Noren B., Oskarsson A., Svensson C., Soto L., Ruiz J., Colacio E. / Acta Chemica Scandinavica. – 1989. – Vol. 43. – pp. 368–372.
11. Riley M.J., Hitchman M.A. / Inorg. Chem. – 1987. – 26, N 19. – pp. 3205 – 3215.
12. Lu D.F., Di You-Ying, Tan Z.C., Dou J.M. / J. Therm. Anal. Calorim. – 2013. – Vol. 111. – pp. 213–218.
13. Tuikka Matti, Kersen Ulo and Haukka Matti / CrystEngComm. – 2013. – № 15. – pp. 6177–6183.
14. Колмыкова Т.С., Лукаткин А.С., Духовскис П., Куликова Н.Н. / Сельскохозяйственная биология. – 2012. – № 1. – С. 86-92.
15. Иванова, Е.М. Дис. канд. биол. наук, Ин-т физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН. – М: Россия, 2011.- 129 с.

REFERENCES

1. Soldatenkov, A.T. Pesticides and growth regulators / A.T. Soldatenkov, N.M. Kolyadina, A. Le Tuan - M.: Binom, 2013. - 220 p.
2. Shichong Y., Xiaoyun C., Yanwei W., Yongbing C., Drug Dising / Development and Therapy. - 2014. - pp. 383-370.
3. Bushuev M. B., Krivopalov V. P., Semikolenova N. V., Peresypkina E. V., Virovets A.V, Sheludyakova L.A., Lavrenova L.G. / Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2006. - Vol. 32, № 3. - pp. 199-207.
4. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Kuratieva N.V., Naumov D.Yu., Bogomyakov A.S., Sheludyakova L A., Mikhailovskaya T.F., and Vasilevskii S.F. / Russian Journal of Co-ordination Chemistry. - 2012. - Vol. 38, No. 8. - pp. 552-559.
5. Scott B., Willett R.D. / J. Amer. Chem. Soc. - 1991. - 113, N 6. - pp. 5253 - 5256.
6. Bhattacharya R., Ray M.S., Dey R. et al. / Polyhedron. - 2002. - 21. – pp. 2561 - / 2565.
7. Willett R.D., Ferraro J.R., Choca M. / Inorg. Chem. - 1974. - 13, N 12. - P. 2919 - 2921.
8. Kovalchukova O.V., Palkina K.K., Strashnova S.B., Zaitsev B.E. / Russian Journal of Coordination Chemistry. - 2008. - Vol. 34, No. 11. - pp. 830-835.
9. Kovalchukova O.V., Stash A I., Strashnova S.B., Belsky V.K., Tran Than Tung / Crystallography Reports. - 2008. - Vol. 53, No. 3. - pp. 451-454.
10. Noren B., Oskarsson A., Svensson C., Soto L., Ruiz J., Colacio E. / Acta Chemica Scandinavica. - 1989. - Vol. 43. - pp. 368-372.
11. Riley M.J., Hitchman M.A. / Inorg. Chem. - 1987 - 26, N 19. – pp. 3205 – 3215.
12. Lu D.F., Di You-Ying, Tan Z.C., Dou J.M. / J. Therm. Anal. Calorim. - 2013. - Vol. 111. - pp. 213-218.
13. Tuikka Matti, Kersen Ulo and Haukka Matti / CrystEngComm. - 2013. - № 15. – pp. 6177-6183.
14. Kolmykova T.S., Lukatkin A.S., Duhovskis A.P., Kulikova N.N. / Agricultural biology. - 2012. - № 1. - S. 86-92.
15. Ivanova, Е.М. Dis. cand. biol. Sciences, K.A. Timiryazev Institute of Plant Physiology Russian Academy of Sciences. - Moscow: Russia, 2011.- 129 p.

Поступило в редакцию 27.12.2016

Received 27.12.2016