

УДК 541.49+547.796.1

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 1-МЕТИЛТЕТРАЗОЛМ: НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА

А. Н. БОГАТИКОВ¹⁾, М. М. ДЕГТЯРИК²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

²⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь

Методом прямого синтеза, основанного на окислительном растворении порошка металлической меди в системе этиловый спирт – HCl (роданид аммония), получены комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом (L) – CuL_2X_2 , где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-$. Состав и строение металлокомплексов исследованы методами элементного, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии в средней ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) и длинноволновой ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) областях. Показано, что полимерная структура этих комплексов формируется за счет мостикового связывания анионов, а лиганд координируется монодентатно. Магнетохимические исследования комплекса CuL_2Cl_2 показали, что это соединение является низкотемпературным ферромагнетиком.

Ключевые слова: монозамещенный тетразол; комплексные соединения; прямой синтез; рентгенография; ИК-спектроскопия; магнетохимия.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проблемно-тематического плана научно-исследовательских работ и международного сотрудничества Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем» БГУ, учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем» (г. Минск) (договор № 08/88–16).

COPPER(II) COMPLEXES WITH 1-METHYLTETRAZOLE: NEW METHOD FOR SYNTHESIS AND PROPERTIES

A. N. BOGATIKOV^a, M. M. DEGTYARIK^b, O. A. IVASHKEVICH^a

^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University,
Leningradskaya street, 14, 220006, Minsk, Republic of Belarus

Corresponding author: bogatikov@bsu.by

A new approach for synthesis of copper(II) complexes with 1-methyltetrazole based on oxidative dissolution of metallic powdercopper in ethanol – HCl (ammonium thiocyanate) was developed. Composition and structure of the complexes prepared were studied by elemental analysis, X-ray diffraction and infrared spectroscopy in the middle ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$)

Образец цитирования:

Богатиков А. Н., Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А. Комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом: новый способ синтеза и свойства // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 1. С. 50–57.

For citation:

Bogatikov A. N., Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A. Copper(II) complexes with 1-methyltetrazole: new method for synthesis and properties. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 1. P. 50–57 (in Russ.).

Авторы:

Андрей Николаевич Богатиков – доцент кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Andrey Bogatikov, associate professor at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

bogatikov@bsu.by

Mikhail Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

monija@tut.by

Oleg Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-principal.

and long wave (400–50 cm⁻¹) field. In all complexes ligand shows monodentate coordination. Polymeric structure of complexes studied is formed due to bridging coordination of anions. Magnetochemical studies revealed that copper(II) chloride complexes a low-temperature ferromagnetic.

Key words: monosubstituted tetrazole; complex compounds; direct synthesis; X-ray diffraction; IR-spectroscopy; magnetochemistry.

Acknowledgements. This work was performed in framework of Topical Plan for Research and International Cooperation of Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna), Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University and Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University (Minsk) (contract number 08/88–16).

Введение

Важнейшая особенность производных тетразола – их способность образовывать устойчивые комплексные соединения (КС) с ионами металлов переходного ряда, что представляет большой интерес для изучения процессов самосборки и самоорганизации молекул и для конструирования структур различной размерности. Актуальным также является изучение КС переходных металлов с производными тетразола, что открывает широкие возможности функционального дизайна их строения и перспективы практического применения. Кроме того, одно из основных направлений в синтезе координационных соединений – разработка способов создания молекулярных металлоорганических материалов с заданным строением, а также целенаправленный подход к управлению их физико-химическими свойствами, что, в свою очередь, предполагает поиск новых типов органических лигандов, перспективными среди которых являются производные тетразола [1–8].

Согласно [4–9] основные физико-химические свойства КС существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой лиганда и генезиса образцов, что определяет важность поиска условий синтеза металлокомплексов с воспроизводимыми свойствами. В связи с этим перспективным направлением в координационной химии переходных металлов является прямой синтез КС [10; 11], основанный на непосредственном взаимодействии порошков металлов с лигандами в среде растворителей различной природы. До настоящего времени замещенные тетразолы, как лиганды в реакциях прямого синтеза, изучены мало [3–5], что позволяет сформулировать цель настоящей работы – исследование состава, строения и свойств КС 1-метилтетразола (МТ) с ионами меди(II), полученных методом прямого синтеза.

Экспериментальная часть

Материалы, приборы и оборудование. Для синтеза комплексов использовали металлический порошок Cu с чистотой ≥99,5 % и размером частиц 13,2±1,1 мкм, NH₄NCS и концентрированную HCl. В качестве растворителей применяли этиловый спирт и диэтиловый эфир. Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H₂SO₄ и HClO₄ [12, с. 324–325, 338–346].

ИК-спектры МТ и комплексных соединений (область 4000–400 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 фирмы Nicolet (США). Длинноволновые спектры (область 400–50 см⁻¹) КС регистрировали на приборе Vertex-70 фирмы Bruker Optik GmbH (Германия).

Магнетохимические исследования проводились на магнетометре Quantum Design MPMS-5 5T SQUID (Япония) при внешнем магнитном поле 1000 Gs в диапазоне температур 5–300 К. Образцы измельчались в агатовой ступке и помещались в измерительную ампулу. Измерения намагниченности и температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi_M(T)$ проводились в Лейденском университете (Нидерланды) по методу Фарадея. В качестве стандарта магнитной восприимчивости использовался Hg[Co(NCS)₄]. Диамагнитная поправка определялась из таблиц Паскаля [13; 14]. Значение эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$) рассчитывали по формуле

$$\mu_{\text{эф}} = \sqrt{8T\chi_M},$$

где χ_M – молярная магнитная восприимчивость, значения которой определяли из соотношения

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta},$$

где C – постоянная Кюри, см³ · моль⁻¹ · К; θ – постоянная Вейса, К; T – абсолютная температура, К [15].

Рентгеновские дифракционные данные поликристаллических комплексов регистрировали на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Россия) (CoK_α-излучение, Fe-фильтр).

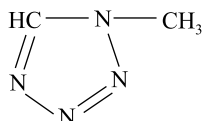


Рис. 1. 1-Метилтетразол
Fig. 1. 1-Methyltetrazole

1-Метилтетразол (рис. 1) с выходом около 70 % получали согласно методике [16] и очищали дистилляцией в вакууме ($T_{\text{кип}} = 103\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P = 0,1$ мм рт. ст.; $T_{\text{пл}} = 39\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Синтез комплексных соединений $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$. В 15 см^3 этилового спирта растворяли $0,51\text{ г}$ ($0,006$ моль) МТ и добавляли $0,096\text{ г}$ ($0,0015$ моль) порошка Cu^0 и $0,4\text{ см}^3$ $\text{HCl}_{\text{конц}}$. Смесь при перемешивании нагревали в колбе с обратным холодильником до $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали при этой температуре $\sim 3\text{--}5$ ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе. Примерно через $120\text{--}170$ ч образуется поликристаллический комплекс зеленого цвета с долей выхода 75 %, который отделяли фильтрованием и промывали на фильтре охлажденным до минус $18\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ этиловым спиртом и сушили на воздухе. Для $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ теоретически вычислено, что массовая доля Cu составляет 21,2 %, а практически определено Cu 21,1 %.

Синтез комплексных соединений $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$. В колбе, оборудованной холодильником, в 10 см^3 этилового спирта растворяли $0,23\text{ г}$ ($0,0027$ моль) МТ и при перемешивании добавляли по $0,0027$ моль (в виде порошка) Cu^0 и NH_4NCS массой $0,17$ и $0,20\text{ г}$ соответственно. Реакционную смесь нагревали при $70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 ч. Комплекс в виде поликристаллического порошка светло-серого цвета отделяли фильтрованием, промывали на фильтре ($3\cdot 5\text{ см}^3$) смесью этилового спирта и диэтилового эфира ($3:1$), охлажденной до минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, и сушили на воздухе. Доля выхода – 55 %. Для $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$ теоретически вычислено, что массовая доля Cu составляет 18,3 %, а практически определено 18 % Cu .

Обсуждение результатов эксперимента

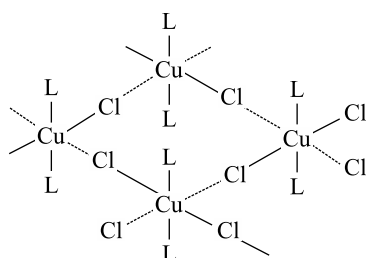


Рис. 2. Схема формирования
хлоридных мостиков
в слоисто-полимерной структуре
комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7]
Fig. 2. Formation of chloro bridges
in the polymeric layered structure
of complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7]

Ранее [7] традиционным методом из кристаллогидрата меди(II) и 1-МТ синтезирован комплекс $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$, кристаллическая структура которого была определена с использованием данных порошковой рентгеновской дифрактометрии. В [7] подчеркивается, что в металлокомплексе $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ координационный полиэдр атома меди имеет форму вытянутого октаэдра, в экваториальной плоскости которого расположены по два атома хлора и азота двух монодентатно координированных молекул МТ, а аксиальные позиции заняты также атомами хлора от соседнего атома меди. За счет бидентатно-мостиковой координации атомов хлора кристаллическая структура этого КС является слоисто-полимерной (рис. 2).

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА), слоисто-полимерную структуру (см. рис. 2) имеют комплексы хлорида меди(II) и с другими монозамещенными тетразолами с общей формулой CuL_2Cl_2 , где L – 1-этил-, винил-, пропил-, аллил-, гексил-, 1-(2-азидо-этил)-, бензилтетразол [15], а также 1-(2-хлорэтил)тетразол [17],

у которых заместители при атоме азота, как правило, являются линейными. Согласно [15; 17] КС Cu^{2+} , имеющие слоисто-полимерное строение, – низкотемпературные ферромагнетики.

В связи с вышесказанным представляет интерес изучение состава и строения КС, полученных методом прямого синтеза. Необходимо отметить, что поведение N-моноалкилтетразолов в реакциях прямого синтеза к настоящему времени мало изучено, поскольку основное внимание исследователей уделялось традиционным методам синтеза КС [6]. В то же время использование метода прямого синтеза в реакциях комплексообразования дает ряд преимуществ: это прежде всего одностадийный процесс формирования координационной сферы КС при непосредственном контакте растворяющегося металла и лиганда, который находится в избытке в течение всего времени протекания реакции. Кроме того, данный метод позволяет получать КС иного состава по сравнению с традиционными методами синтеза [3–5; 18; 19].

При изучении взаимодействия порошка металлической меди с 1-МТ найдено, что лучшим растворителем для проведения реакций прямого синтеза является этиловый спирт. Изменение окраски раствора в системе $\text{Cu}^0 - \text{MT} - \text{HCl} - \text{O}_2$ (кислород воздуха) при активном перемешивании свидетельствует о том, что Cu^0 начинает растворяться уже при комнатной температуре. Однако в этом случае для полного растворения металлического порошка требуется длительное время. Нагревание реакционной смеси до $60\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет значительно сократить время растворения Cu^0 . Поликристаллический комплекс $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ синтезируется путем медленного концентрирования полученного раствора при комнатной температуре.

В случае когда реакция протекает в присутствии роданида аммония, для полного растворения порошка металлической меди необходимо нагревание реакционной среды в течение ~15 ч при более высоких температурах (см. раздел «Экспериментальная часть»).

Рентгенофазовое исследование показало, что изученные КС являются индивидуальными соединениями, не содержащими примесей исходных и побочных веществ.

В связи с тем что не удалось вырастить монокристаллы КС, пригодные для исследования методом РСА, определение состава и строения координационного полиэдра проводилось с применением метода инфракрасной спектроскопии. Идентификация частот в ИК-спектрах изученных КС выполнена с учетом литературных сведений о спектрах свободных N-монозамещенных тетразолов, их КС с переходными металлами, в том числе меди(II) [20–26]. Наиболее информативной областью ИК-спектров МТ и его КС является группа частот колебаний связей непосредственно тетразольного цикла. Частоты колебаний связей анионов, входящих в состав или формирующих координационную сферу центрального атома, представляют собой особую группу частот, идентификация которых позволяет судить о строении координационного полиэдра. Как правило, изменения, наблюдаемые при переходе от ИК-спектра свободного N-метилтетразола к спектрам его КС (табл. 1) в области валентных и валентно-деформационных колебаний тетразольного цикла, указывают на участие тетразольного цикла в образовании координационной связи с центральным атомом металла [2–4; 18; 20–25]. Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что в ИК-спектрах КС изученного МТ происходит повышение частот колебаний связей тетразольного цикла по сравнению со спектром некоординированного лиганда на 10–21 см⁻¹. Наблюдаемое высокочастотное смещение валентно-деформационных колебаний тетразольного кольца с учетом смещения полос поглощения валентных колебаний основных связей $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}=\text{N})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{N}-\text{N})$ характерно для подобных соединений практически всего класса азолов [26] и связано с перераспределением электронной плотности в гетероцикле вследствие локализации координационной связи на одном из атомов азота кольца [2–4; 18; 20–25]. Это хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов распределения электронной плотности в тетразольном цикле свободного лиганда [20; 21] и с данными РСА комплексов подобного строения [1–3; 5; 7].

Таблица 1

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
1-метилтетразола (L) и комплексных соединений (область 4000–400 см⁻¹)

Table 1

Absorption band maxima in IR spectra of 1-methyltetrazole (L)
and its complexes (region 4000–400 cm⁻¹)

L	CuL ₂ Cl ₂	CuL ₂ (NCS) ₂	Отнесение
3136 ос.	3139 ос.	3155 ос.	$\nu(\text{CH})_{\text{Тз}}$
–	3036 с., 3019 с.	3015 с., 3008 с.	$\nu(\text{CH})_{\text{алк}} + \cdots\text{H}$
2964 с., 2880 ср.	2961 ср., 2877 сл.	2899 с.	
–	–	2171 ос., 2140 с.	$\nu(\text{NCS})$
–	–	2116 с.	
1713 ос., 1650 осл.	1757 ср., 1710 сл.	1710 с.	$\cdots\text{H}$
1498 с.	1514 ос.	1604 ос.	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1449 с., 1406 сл.	1468 с., 1445 с.	1501 с., 1473 сл.	$\nu(\text{NN})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NN}) + (\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
1366 сл., 1278 с.	1423 ср., 1366 с.	1465 ср., 1420 ос.	
1230 сл.	1301 сл., 1293 ср.	1268 сл.	
–	1235 ср.	1225 ср.	
1177 ос., 1111 ос.	1175 ос., 1099 ос.	1104 ос., 1079 ос.	ν , δ цикла
1051 сл., 1016 ср.	1062 ср., 1023 с.	1054 с.	
967 ср., 918 осл.	977 с., 929 осл.	974 ср., 931 сл.	

Примечания:

1. Здесь и далее в таблицах и по тексту: Тз – тетразольный цикл; алк – алкильный заместитель; ос. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, осл. – очень слабая; ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

2. $\cdots\text{H}$ – водородные связи.

Кроме того, в ИК-спектрах изученных КС (см. табл. 1) происходит смещение полосы поглощения валентных колебаний связи СН тетразольного цикла – $\nu(\text{CH})$ в высокочастотную область (до 30 см^{-1}) при его координации ионом Cu^{2+} . Это может служить подтверждением локализации координационной связи в тетразольном цикле по атому азота, связанному непосредственно с атомом углерода, – N(4). Для некоординированного МТ характерно наличие межмолекулярных водородных связей, которые в ИК-спектре лиганда представлены четко выраженными полосами поглощения ($1713\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) (см. табл. 1). В ИК-спектрах КС отмечено смещение и изменение интенсивностей этих полос поглощения в связи с изменением природы и количества атомов, участвующих в образовании водородных связей.

В длинноволновой области ИК-спектра КС $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ (табл. 2) зарегистрированы три основные полосы поглощения. Полоса поглощения сильной интенсивности при 210 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи Cu—N и регистрируется в виде синглета, что согласно [8; 23–25] свидетельствует о равноценности длины этих связей в координационном полиэдре. Положение и интенсивность полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{Cu—Cl})$ указывают на мостиковое связывание атомов хлора, при этом полоса поглощения при 297 см^{-1} относится к атомам хлора, занимающим экваториальные, а при 272 см^{-1} – аксиальные позиции в координационном полиэдре.

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
метилтетразола (L) и комплексных соединений (область $400\text{--}50\text{ см}^{-1}$)

Table 2

Absorption band maxima in IR spectra of 1-methyltetrazole (L)
and its complexes (region $400\text{--}50\text{ см}^{-1}$)

CuL_2Cl_2	$\text{CuL}_2(\text{NCS})_2$	Отнесение
297 ос., 272 ср.	—	$\nu(\text{Cu—Cl}_m)$
210 с.	254 с.	$\nu(\text{Cu—N}_k)$
—	332 ос.	$\nu(\text{Cu—N}_{\text{NCS}})$
—	295 с., 289 ср.	$\nu(\text{Cu—S}_{\text{NCS}})$

Примечание. м – Мостиковый; к – концевой.

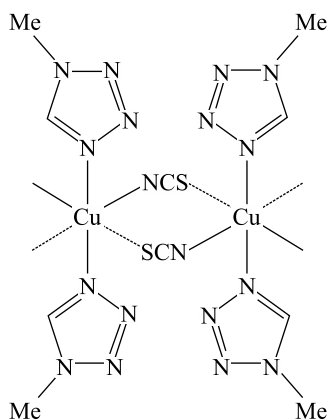


Рис. 3. Схема строения комплекса
 $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$

Fig. 3. Structure of complex
 $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$

В целом строение координационного полиэдра в металлокомплексе $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ можно представить как $\text{CuN}_2\text{Cl}_{4/2}$ или в виде схемы, приведенной на рис. 2. За счет несимметричных хлоридных мостиков в этом комплексе и подобных структурах образуются слои, которые способствуют возникновению обменных взаимодействий между парамагнитными центрами и вместе со слоистым характером структур обуславливают возможность ферромагнитного упорядочения спинов электронов [15; 27; 28].

В ИК-спектрах поликристаллического комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2(\text{NCS})_2$ (см. табл. 1 и 2) хорошо идентифицируются полосы поглощения тиоцианатной группы при 2171 , 2140 и 2116 см^{-1} , что согласно [29–31] и данным низкочастотной области спектров [22] указывает на мостиковый характер связывания тиоцианатных групп в изученном комплексе $\text{Cu}^{2+}\text{—NCS—Cu}^{2+}$ (рис. 3).

Как изложено выше, рентгеноструктурное исследование $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ [7] показало, что этот комплекс имеет слоисто-полимерное строение, это предполагает наличие у него при низких температурах ферромагнитного упорядочения спинов электронов. Для подтверждения этой гипотезы проведено исследование зависимости магнитной восприимчивости этого комплекса от температуры. Полученные экспериментальные зависимости $\chi T(T)$ и $1/\chi(T)$ для металлокомплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$ приведены на рис. 4 и 5 соответственно. Значение χT при комнатной температуре (300 К) составляет $1,66\text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$, что несколько ниже теоретического значения ($1,73\text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$), рассчитанного в приближении отсутствия обменных взаимодействий между ионами меди(II) ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2$). При охлаждении образца значение χT увеличивается, указывая на появление ферромагнитного упорядочения.

Из наблюдаемой зависимости $1/\chi(T)$ (рис. 5) следует, что ферромагнитное упорядочение возникает при 13,5 К. При дальнейшем охлаждении наблюдается незначительное уменьшение значения χT , что может быть обусловлено антиферромагнитным упорядочением.

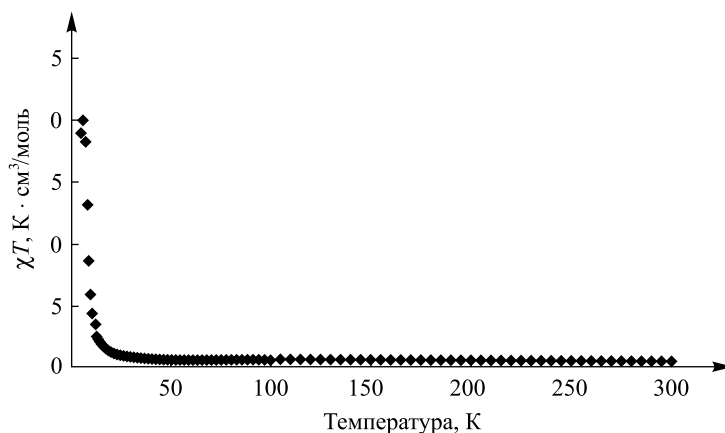


Рис. 4. Экспериментальная зависимость $\chi T(T)$ для комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$
Fig. 4. Experimental temperature dependence of $\chi T(T)$ for complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$

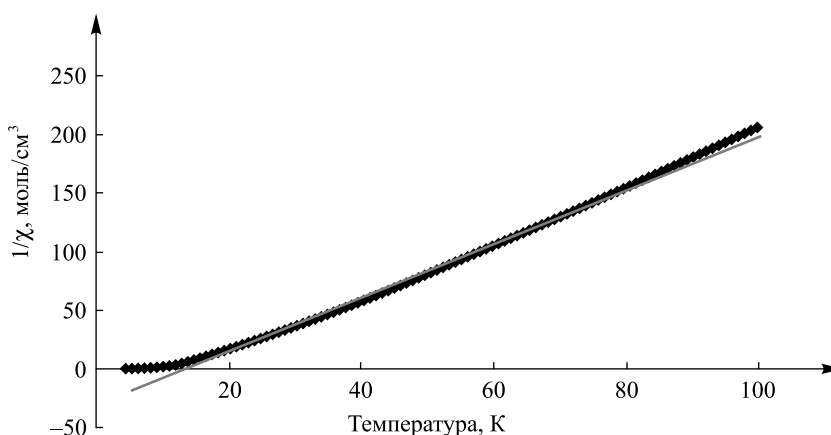


Рис. 5. Экспериментальная (фигурная линия) и теоретическая (сплошная линия) зависимости $1/\chi$ от T для комплекса $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$
Fig. 5. Experimental and theoretical (solid line) temperature dependences of $1/\chi$ for complex $\text{Cu}(\text{MT})_2\text{Cl}_2$

Из графика, представленного на рис. 5, видно, что температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_M(T)$ исследуемого комплекса в диапазоне температур 2–300 К имеет линейный характер и подчиняется закону Кюри – Вейса с параметрами C (постоянная Кюри) и θ (постоянная Вейса), равными 0,439 К · см³/моль и 13,14 К соответственно. Положительное значение постоянной Вейса указывает на ферромагнитное упорядочение в комплексе. Отметим, что для исследованных комплексов $\text{Cu}(1\text{-R-N}_4\text{CH})_2\text{Cl}_2$ величина θ лежит в пределах от 11,7 до 18,4 К [15].

Заключение

Таким образом, изучено комплексообразование 1-метилтетразола с металлическим порошком Cu^0 , определены условия синтеза комплексных соединений и установлено, что в результате окислительного растворения металла в присутствии соляной кислоты или роданида аммония образуются с хорошим выходом мелкокристаллические металлокомплексы. На основании данных, полученных методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, порошковой рентгеновской дифрактометрии, сделан вывод о том, что во всех металлокомплексах лиганд координируется монодентатно, а полимерная структура этих комплексов формируется за счет мостикового связывания анионов. Магнетохимические исследования комплекса CuL_2Cl_2 показали, что это соединение является низкотемпературным ферромагнетиком.

Библиографические ссылки

1. Synthesis, structure, and characterizations of a new antiferromagnetic manganese(II) dichloro-bridged 1-D polymer decorated by 5-amino-1-H-tetrazole / E. A. Buvaylo [et al.] // *J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 68, № 7. P. 1261–1272.
2. Copper(II) tetrafluoroborate with the N^3, N^4 -bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties / M. M. Degtyarik [et al.] // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, № 7. P. 18518–18526.
3. Комплексные соединения хлоридов и бромидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с тетразол-1-ил-трис-(гидроксиметил)метаном. Синтез и строение / М. М. Дегтярик [и др.] // *Координац. химия.* 2012. Т. 38, № 2. С. 83–91.
4. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди, кобальта и никеля с замещенными тетразолами / М. М. Дегтярик [и др.] // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География.* 2009. № 2. С. 6–11.
5. *trans*-Dichloridotetrakis[1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole- κN^4]cobalt(II) / A. S. Lyakhov [et al.] // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m1397–m1398.
6. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. Металлопроизводные тетразолов // *Успехи химии.* 2006. Т. 75, вып. 6. С. 569–603.
7. Синтез и кристаллическая структура комплекса катена-поли[[бис(1-метилтетразол- N^4)меди(II)]-ди- μ -хлоро], $Cu_2Cl_2(C_2H_4N_4)_2$, где $C_2H_4N_4$ – 1-метилтетразол / Л. С. Ивашкевич [и др.] // *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50, № 1. С. 82–86.
8. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Cu(II), Co(II) и Ni(II) с 1(2),5-диметил- и 1(2)-метил-5-амино-тетразолами / А. П. Мосалкова [и др.] // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 162–169.*
9. Catena-Poly[cobalt(II)-di- μ -chlorido- $k^4Cl:Cl-\mu$ -1,5-dimethyl-1H-tetrazole $k^2N^3:N^4$]: an X-ray powder investigation / L. S. Ivashkevich [et al.] // *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m236.
10. *Garnovskii A. D., Kharisov B. I.* Direct synthesis of coordination and organometallic compounds. Amsterdam, 1999.
11. Прямой синтез координационных соединений / В. В. Скопенко [и др.]. Киев, 1997.
12. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии : в 2 т. М., 1970. Т. 2.
13. *Карлин Р.* Магнетохимия : пер. с англ. М., 1989.
14. *Калинников В. Т., Ракитин Ю. В.* Введение в магнетохимию. М., 1980. С. 7–40.
15. *Богатиков А. Н., Гапоник П. Н., Лавренова Л. Г.* Молекулярные ферромагнетики на основе координационных соединений Cu(II), Ni(II), Co(II) с 1-монозамещенными тетразолами // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 169–175.*
16. *Григорьев Ю. В., Маруда И. И., Гапоник П. Н.* Некоторые особенности синтеза 1-замещенных тетразолов из первичных аминов // *Вестн. АН Беларуси. Сер. хим. наук.* 1997. № 4. С. 80–84.
17. Strongly Isolated Ferromagnetic Layers in Poly-*trans*- μ -dichloro- and Poly-*trans*- μ -dibromo-bis(1-(2-chloroethyl)-tetrazole- N^4) copper(II) Complexes / A. F. Stassen [et al.] // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 24. P. 6468–6473.
18. Синтез и строение тетразолсодержащих комплексов из нульвалентных металлов / А. П. Мосалкова [и др.] // *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии : тез. докл. (Санкт-Петербург, 15–19 июня 2009 г.). СПб., 2009. С. 124–125.*
19. *Мосалкова А. П., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н.* Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2008. Вып. 4. С. 156–162.*
20. Колебательные спектры и строение производных тетразола. I. Колебательные спектры тетразола, 1-метилтетразола, 5-метилтетразола и 5-аминотетразола / М. М. Соколова [и др.] // *Журн. орган. химии.* 1975. Т. 11, № 8. С. 1744–1749.
21. Спектроскопическое и квантово-химическое исследование алкил- и алкенилтетразолов / П. Н. Гапоник [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия.* 1989. № 1. С. 33–40.
22. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles / M. M. Degtyarik // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1987. Vol. 43A, No. 3. P. 349–353.
23. *Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н.* Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 169–175.*
24. *Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Исследование комплексных соединений меди(II) с N-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии. (Область 400–50 cm^{-1}) // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География.* 2009. № 2. С. 3–6.
25. *Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г.* ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл – лиганд комплексов металлов с тетразолами // *Журн. неорган. химии.* 1985. Т. 30, вып. 6. С. 1473–1478.
26. Успехи координационной химии азолов / А. Д. Гарновский // *Успехи химии.* 1973. Т. 42, вып. 2. С. 177–215.
27. *Ляхов А. С., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А.* Строение комплексов хлорида меди(II) с N-замещенными тетразолами // *Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2005. Вып. 2. С. 9–15.*
28. Новый ферромагнетик – комплексное соединение дихлоробис(1-аллилтетразол)меди / Л. Г. Лавренова // *Журн. неорган. химии.* 1993. Т. 38, № 9. С. 1517–1518.
29. *Гарновский А. Д., Гарновский Д. А., Васильченко И. С.* Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений // *Успехи химии.* 1997. Т. 66, № 5. С. 434–462.
30. *Кукушкин Ю. Н., Кукушкин В. Ю.* Реакционная способность галогенидных и псевдогалогенидных лигандов в комплексах переходных металлов // *Координац. химия.* 1984. Т. 10, вып. 12. С. 1587–1618.
31. Комплексы 1- и 2-алкилтетразолов с хлоридом и роданидом Cu(II) / М. М. Дегтярик [и др.] // *Журн. общ. химии.* 1985. Т. 55, вып. 3. С. 516–522.

References

1. Buvaylo E. A., Kokozay V. N., Vassilyeva O. Y., et al. Synthesis, structure, and characterizations of a new antiferromagnetic manganese(II) dichloro-bridged 1-D polymer decorated by 5-amino-1-H-tetrazole. *J. Coord. Chem.* 2015. Vol. 68, No. 7. P. 1261–1272. DOI: 10.1080/00958972.2015.1019874.
2. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N^3, N^4 -bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1H-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44, No. 7. P. 18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.

3. Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., Ivashkevich O. A., et al. Kompleksnye soedineniya khloridov i bromidov Co(II), Ni(II) i Cu(II) s tetrazol-1-il-tris-(gidroksimetil)metanom. Sintez i stroenie [Complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II) chlorides and bromides with tetrazol-1-yl-tris-(hydroxymethyl)methane: synthesis and structure]. *Koord. Khim.* 2012. Vol. 38, No. 2. P. 83–91 (in Russ.).
4. Degtyarik M. M., Mosalkova A. P., Ivashkevich O. A., et al. Direct synthesis, structure and properties of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of monosubstituted tetrazoles. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2009. No. 2. P. 6–11 (in Russ.).
5. Lyakhov A. S., Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., et al. *trans*-Dichloridotetrakis[1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole- κN^4]cobalt(II). *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m1397–m1398. DOI: 10.1107/S1600536809042263.
6. Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. Metalloproizvodnye tetrazolov [Metal derivatives of Tetrazoles]. *Usp. Khim.* 2006. Vol. 75, No. 6. P. 569–603 (in Russ.).
7. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Degtyarik M. M., et al. Sintez i kristallicheskaya struktura kompleksa katena-poli[[bis(1-metiltetrazol-N4)med' (II)]-di- μ -khloro], $CuCl_2(S_2H_4N_4)_2$, gde $S_2H_4N_4$ – 1-metiltetrazol [Synthesis and Crystal Structure of the catena-Poly[[bis(1-methyltetrazole-N4)copper(II)]-di- μ -chloro], complex $CuCl_2(C_2H_4N_4)_2$]. *Zh. Neorg. Khim.* 2005. Vol. 50, No. 1. P. 82–86 (in Russ.).
8. Mosalkova A. P., Bogatikov A. N., Degtyarik M. M., et al. Synthesis, structure and properties of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with 1(2),5-dimethyl- and 1(2)-methyl-5-aminotetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 162–169 (in Russ.).
9. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Mosalkova A. P., et al. Catena-Poly[cobalt(II)-di- μ -chlorido- k^4Cl : Cl- μ -1,5-dimethyl-1H-tetrazole k^2N^3 : N^4]: an X-ray powder investigation. *Acta Crystallogr.* 2009. Vol. E65. P. m236. DOI: 10.1107/S1600536809003018.
10. Garnovskii A. D., Kharisov B. I. Direct synthesis of coordination and organometallic compounds. Amsterdam, 1999.
11. Skopenko V. V., Garnovskii A. D., Kokozay V. N., et al. Pryamoi sintez koordinatsionnykh soedinenii [Direct synthesis of coordination compounds]. Kiev, 1997 (in Russ.).
12. Kreshchokov A. P. Osnovi analiticheskoi khimii : in 2 vol. Mosc., 1970. Vol. 2 (in Russ.).
13. Carlin R. Magnetokhimiya [Magnetochemistry] : transl. from Engl. Mosc., 1989 (in Russ.).
14. Kalinnikov V. T., Rakitin Yu. V. Vvedenie v magnetokhimiyu [Introduction to magnetochemistry]. Mosc., 1980. P. 7–40 (in Russ.).
15. Bogatikov A. N., Gaponik P. N., Lavrenova L. G. Molecular ferromagnetics on the basis of coordination compounds of Cu(II), Ni(II) and Co(II) with 1-substituted tetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 169–175 (in Russ.).
16. Grigoriev Yu. V., Maruda I. I., Gaponik P. N. Some peculiarities of NI-substituted tetrazoles synthesis from primary amines. *Izv. Natl. akad. nauk Belarusi. Ser. khim. nauk.* 1997. No. 4. P. 80–84 (in Russ.).
17. Stassen A. F., Kooijman H., Spek A. L., et al. Strongly Isolated Ferromagnetic Layers in Poly-*trans*- μ -dichloro- and Poly-*trans*- μ -dibromo-bis(1-(2-chloroethyl)-tetrazole- N^4)copper(II) Complexes. *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, No. 24. P. 6468–6473. DOI: 10.1021/ic0257470.
18. Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Lyakhov A. S., et al. Sintez i stroenie tetrazolsoderzhashchikh kompleksov iz nul'valentnykh metallov [Synthesis and Structure Tetrazolecomprisings compounds of the zero-valent Metallic]. *XXIV Mezhdunarodnaya Chugaevskaya konferentsiya po koordinatsionnoi khimii : tezisy dokl.* (Saint Petersburg, 15–19 June, 2009). Saint Petersburg, 2009. P. 124–125 (in Russ.).
19. Mosalkova A. P., Degtyarik M. M., Gaponik P. N. Direct synthesis of mono- and heterometallic complexes of substituted tetrazoles. *Sviridov read.* Minsk, 2008. Issue 4. P. 156–162 (in Russ.).
20. Sokolova M. M., Mel'nikov V. V., Ostrovsky V. A., et al. Kolebatel'nye spektry i stroenie proizvodnykh tetrazola. I. Kolebatel'nye spektry tetrazola, 1-metiltetrazola, 5-metiltetrazola i 5-aminotetrazola [Vibrational spectra and structure of tetrazole derivatives. I. Vibrational spectra of tetrazole, 1-methyltetrazole, 5-methyltetrazole and 5-aminotetrazole]. *Zh. Org. Khim.* 1975. Vol. 11, No. 8. P. 1744–1749 (in Russ.).
21. Gaponik P. N., Ivashkevich O. A., Bubel O. N., et al. Spektroskopicheskoe i kvantovo-khimicheskoe issledovanie alkil- i alkeniltetrazolov [Spectroscopic and quantum-chemical study of alkyl and alkenyltetrazoles]. *Teoret. Experimental. Khim.* 1989. No. 1. P. 33–40 (in Russ.).
22. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Naumenko V. N., et al. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochim. Acta. Part A.* 1987. Vol. 43A, No. 3. P. 349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Degtyarik M. M., Ivashkevich O. A., Gaponik P. N. Investigation of tetrazole derivatives and their complexes by IR spectroscopy. *Sviridov read.* Minsk, 2006. Issue 3. P. 169–175 (in Russ.).
24. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. IR-spectroscopic study of complexes of copper(II) with N-monosubstituted tetrazoles. *Vestnik BGU. Ser. 2, Khim. Biol. Geogr.* 2009. No. 2. P. 3–6 (in Russ.).
25. Oglezneva I. M., Lavrenova L. G. IK-spektry v oblasti valentnykh kolebaniy svyazi metall – ligand kompleksov metallov s tetrazolami [IR spectra in the region of stretching vibrations of the metal – ligand complexes of metals with tetrazole]. *Zh. neorg. khim.* 1985. Vol. 30, issue 6. P. 1473–1478 (in Russ.).
26. Garnovskii A. D., Osipov O. A., Kuznechova L. I., et al. Advances in the Coordination Chemistry of Azoles. *Usp. Khim.* 1973. Vol. 42, issue 2. P. 177–215 (in Russ.).
27. Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Ivashkevich O. A. Stroenie kompleksov khlorida medi(II) s N-zameshchennymi tetrazolami [The structure of the complexes of copper(II) chloride with N-substituted Tetrazoles]. *Sviridov read.* Minsk, 2005. Issue 2. P. 9–15 (in Russ.).
28. Lavrenova L. G., Ikorskiy V. N., Larionov S. V., et al. Novyi ferromagnetik – kompleksnoe soedinenie dikhlorobis(1-alliltetrazol)med' [New ferromagnet – complex compound dichlorobis(1-allyltetrazole)copper]. *Zh. neorg. khim.* 1993. Vol. 38, No. 9. P. 1517–1518 (in Russ.).
29. Garnovskii A. D., Garnovskii D. A., Vasil'chenko I. S. Competitive coordination: ambidentate ligands in modern chemistry of metalcomplexes. *Usp. Khim.* 1997. Vol. 66, No. 5. P. 434–462 (in Russ.).
30. Kukushkin Yu. N., Kukushkin V. Yu. Reactivity of halide and pseudohalide ligands in transition metal complexes. *Koord. Khim.* 1984. Vol. 10, issue 12. P. 1587–1618 (in Russ.).
31. Degtyarik M. M., Gaponik P. N., Lesnikovich A. I., et al. Kompleksy 1- i 2-alkiltetrazolov s khloridom i rodanidom Cu(II) [Complexes 1- and 2-alkyltetrazole of Chlorides and Thiocyanate Copper(II)]. *Zh. obschei khim.* 1985. Vol. 55, issue 3. P. 516–522 (in Russ.).