

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ОКИСНОГО РОЗЧИНЕННЯ У СИСТЕМАХ Cu – ОРГАНІЧНИЙ ЛІГАНД ПІРАЗОЛЬНОГО ТИПУ

Давиденко Ю.М., Виноградов О.С., Довжик А.А., Павленко В.О.

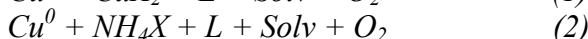
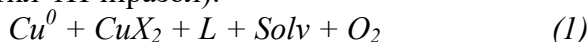
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

davydenko300808@gmail.com

Комплекси Cu(II) з лігандами піразольного типу знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості; в біонеорганічній хімії – як моделі активних центрів мідьвмісних металоферментів; у супрамолекулярній хімії – як конструкційні блоки для одержання полі ядерних сполук та координаційних полімерів. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук із більш складною топологією.

Незважаючи на очевидну привабливість поліфункціональних піразольних лігандів, переважна більшість наукових праць присвячена синтезу комплексів на їх основі саме у водному середовищі. Через це, було важливо з'ясувати потенціал піразолів та закономірності їх координаційно-хімічної поведінки в неводних розчинниках. Слід зазначити, що більшість відомих багатоядерних комплексів синтезовано традиційним методом синтезу, виходячи із солі металу та органічного ліганду.

В останні роки було продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення (ОР) металу, що передбачає використання як вихідних речовин нульвалентного металу (в нашому випадку порошкоподібна мідь), неводних розчинників (Solv = DMF, DMSO, CH₃CN) солей міді (CuX₂) чи солей амонію (NH₄X, де X = Cl, Br, I, OAc, SCN, OCN) у присутності піразольних лігандів (L = 1H-піразол, 3,5-диметил-1H-піразол, 3,4,5-триметил-1H-піразол, 4-метил-1H-піразол):



Синтез сполук проводили у конічній колбі об'ємом 50 мл, в яку вносили наважки порошкоподібних речовин і приливали 15 мл розчинника та перемішували за допомогою магнітної мішалки до повного розчинення металічної міді при температурі 50–60°C в умовах вільного доступу кисню повітря. Розчин, що утворився, при необхідності, фільтрували через скляний фільтр і залишали на повільну кристалізацію на повітрі при кімнатній температурі або висолювали парами ізопропанолу, хлороформу, ацетону, толуолу, гексану. При утворенні нерозчинного продукту його відфільтровували, промивали малою порцією холодного розчинника і висушували на повітрі.

Дослідження процесів, що відбуваються в розглянутих системах (1, 2) показали, що окиснення Cu⁰ до Cu²⁺ відбувається через стадію утворення сполук Cu(I). Окисником по відношенню до міді може виступати не лише кисень повітря, а й солі Cu(II), які здатні ефективно впливати на її розчинення, взаємодію з вихідними реагентами та формування багатоядерних комплексів. Встановлено, що отримані сполуки Cu¹⁺ швидко окиснюються киснем повітря до Cu²⁺ з утворенням кінцевих продуктів переважно азаметалокраунової будови, які характеризуються наявністю фрагменту ((-Cu-N-N-)_n, де n ≥ 3) [1-2].

У процесі наших досліджень були зафіксовані факти часткового бромовання піразолів, а в деяких системах порошок металічної міді проявив себе як каталізатор взаємодії розчинника та піразольного ліганду з подальшою модифікацією останнього. Отже, метод окисного розчинення металів у присутності органічних лігандів піразольного типу в неводних розчинниках є актуальним та перспективним напрямом наукових досліджень.

1. Davydenko Y. M., Demeshko S., Pavlenko V. A., Dechert S., Meyer F., & Fritsky I. O. Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetically Study of Two Copper(II) Complexes with Pyrazole Ligand // ZAAS– 2013. – 639, № 8-9. – P 1472–1476.

2. Xiaohua Li and Koen Binnemans. Oxidative Dissolution of Metals in Organic Solvents // Chem. Rev. – 2021. – 121. – P4506–4530.