

## Синтез, структура и свойства координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с азотсодержащими гетероциклическими катионами

© Проценко<sup>1+</sup> Александра Николаевна, Шакирова<sup>1\*</sup> Ольга Григорьевна  
и Куратьева<sup>2</sup> Наталья Владимировна

<sup>1</sup> Факультет экологии и химической технологии. Комсомольский-на-Амуре государственный университет. Пр. Ленина, 27. г. Комсомольск-на-Амуре, 681013. Россия.

E-mail: Protsenko.chem@gmail.com

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН. Пр. Акад. Лаврентьева, 3. г. Новосибирск, 630090. Россия.

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** синтез, медь(II), кобальт(II), 3-амино-2-хлоро-5-метилпиридин, 2-(хлорметил)пиридин.

### Аннотация

Синтезированы новые координационные соединения меди(II) и кобальта(II) с азотсодержащими катионами 3-амино-2-хлоро-5-метилпиридином (**3-L<sup>1</sup>**) и 2-(хлорметил)пиридином (**2-L<sup>2</sup>**) состава (**3-L<sup>1</sup>H**)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O (**I**), (**3-L<sup>1</sup>H**)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**II**), (**3-L<sup>1</sup>H**)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] (**III**), (**2-L<sup>2</sup>H**)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (**IV**), (**2-L<sup>2</sup>H**)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] (**V**), (**2-L<sup>2</sup>H**)<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] (**VI**). Соединения исследованы методами РСА, ТГА, ДСК. Показаны различия структуры образующихся катионов в зависимости от взаимного расположения заместителей в пиридиновом кольце. В соединении 5-амино-2-хлоро-3-метилпиридин (**5-L<sup>1</sup>**) атом хлора дезактивирует пиридиновое кольцо, что приводит к повышению концентрации непротонированного пиридина. В изомерной ей молекуле 3-амино-2-хлоро-5-метилпиридин (**3-L<sup>1</sup>**) дезактивирующее действие хлора устраняется благодаря положительному мезомерному эффекту амино группы. В условиях кислой среды при конкурирующих процессах протонирования органического основания и его комплексообразования с ионами 3d-металлов первого переходного ряда равновесие сдвигается в сторону реакций протонирования по амино группе молекулы **5-L<sup>1</sup>** и атому азота пиридинового кольца соединения **3-L<sup>1</sup>**. Для соединений меди(II) с **3-L<sup>1</sup>** наблюдаются эффекты термо- и сольватохромизма, обратимый переход цвета зеленый ↔ желтый. Показано, что молекулы кристаллизационной воды в комплексах хлорокупратов являются структурообразующими за счет образования водородных связей и определяют геометрию координационного полиэдра [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Анион [CuHal<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в соединениях **I**, **IV**, **VI** имеет структуру искаженного тетраэдра, а в комплексе **II** – плоско-квадратное строение. Тетраэдрическая структура комплексов **III** и **V** типична для тетрагалогенидов кобальта(II). Структурные особенности и водородные контакты хорошо индицируются спектральными методами анализа (ИК и электронная (СДО) спектроскопия). Найдена взаимосвязь длины волны отраженного света и угла Hal-M-Hal координационного полиэдра. Показано, что уменьшение отклонения угла Hal-M-Hal в галогенидных комплексах меди(II) и кобальта(II) от идеала приводит к увеличению значения длины волны.