**Макаров Кирилл (9 класс)**

# «Разработка методики синтеза сукцината меди (II) с циангуанидом»

Работа прошла апробацию на Всероссийском форуме научной молодежи «Шаг в будущее» (г. Москва) и рекомендована для участия в 36-ом молодежном соревновании науки и инноваций CASTIC (Китай, июль 2021 г.).
Научный руководитель: аспирант кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, преподаватель химии Лицея № 1 «Спутник» Маринчев Сергей Сергеевич
Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Абдульмянов Алексей Рафикович

## Введение

За последнее десятилетие многие исследователи предприняли значительные усилия по синтезу и характеристике координационных полимеров дикарбоксилатов d-металлов в связи с тем, что эти материалы находят широкое практическое применение. Например, они используются для хранения газов [1–3], проявляют селективность в отношении формы малых молекул [4, 5], применяются в оптических приборах [6-8], а также в качестве катализаторов [9–11].

Несмотря на то, что основное внимание ранее уделялось ароматическим дикарбоксилатам из-за их тенденции усиливать жесткие пористые структуры, началось изучение комплексов с алифатическими дикарбоксилатами, которые также показали свою полезность в создании новых координационных полимеров, благодаря их способности подвергаться конформационным превращениям. В результате комплексы меди (II), содержащие алифатические дикарбоксилаты, еще плохо изучены.

**Актуальность работы** заключается в получении нового комплекса меди.

**Объект исследования**: комплексы сукцината меди с электронейтральными лигандами.

**Предмет исследования**: комплекс сукцината меди с циангуанидином.

**Гипотеза**: в системе $Cu^{2+}$–Янтарная кислота–Циангуанидин возможно образование кристаллов комплексного соединения.

**Целью работы** является разработка методики синтеза сукцината меди с циангуанидином.

**Задачами данной работы** являлись:

1. Анализ научной литературы по данной проблеме;
2. Подбор соотношений исходных реагентов для синтеза сукцината меди с цианогуанидином.
3. Проведение ИК спектроскопического анализа полученных кристаллов.
4. Проведение химического анализа.
5. Определение типов координации сукцинат-ионов в комплексах сукцината меди с различными лигандами и определение предположительной структуры полученного комплекса.

**Научная новизна:** в данной работе впервые был получен комплекс сукцината уранила с циангуанидином.

**Практическая ценность:** Полученный комплекс может обладать рядом полезных свойств. Данное соединение может проявлять оптические свойства или применяться в качестве катализатора или молекулярных сит.

## 1. Обзор литературы по теме исследования

### 1.1. Особенности меди как комплексообразователя

Медь является достаточно сильным комплексообразователем: известны комплексы меди со многими сотнями различных лигандов. Медь, относящаяся к d-элементам, проявляет степени окисления от $Cu^0$ до $Cu^{+4}$, из них устойчивыми являются $Cu^0$, $Cu^{+1}$ и $Cu^{+2}$. Связь меди(II) с лигандом в зависимости от его природы бывает в той или иной мере ионной или ковалентной, а устойчивость комплексов варьируется в широких пределах. Для Cu(II) характерно образование комплексных соединений, в которых она проявляет координационные числа от 4 до 6.

### 1.2. Кристаллохимическая систематика для обозначения строения комплексов

Для краткой характеристики кристаллохимической роли лигандов используются кристаллохимические формулы. В этих формулах, которые имеют вид

$$D^{mbtq} - n_1, n_2 \ldots n_i,$$

D – буквенное обозначение общей дентатности (M, B, T и Q соответственно для моно-, би-, три- и тетрадентатного лиганда); m, b, t, q - надстрочные цифровые индексы, характеризующие парциальную дентатность лиганда по отношению к каждому атому-комплексообразователю (соответственно m – моно-, b – би-, t – три-, q - тетрадентатность); $n_1, n_2 \ldots n_i$ – число атомов в металлоциклах. Начиная с работы [12], для обозначения тетрадентатных лигандов используется заглавная буква Q (в англоязычной литературе термин имеет вид «quadridentate»).

Поскольку число атомов, входящих в металлоцикл, зависит от взаимного положения донорных атомов в структуре лиганда, поэтому в формуле $D^{mbtq} - n_i$ дополнительные индексы $n_i$ указывают на число атомов (или

связей между ними) в образующихся металлоциклах. Если одновременно возникает несколько циклов, то все значения $n_i$ записываются последовательно по мере их увеличения.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реагенты и оборудование

- Дигидрат хлорида меди (II) ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) – квалификация «чда»;
- Янтарная кислота ($C_4H_6O_4$) – квалификация «чда»;
- Циангуанидин ($C_2H_4N_4$) – квалификация «чда»;
- Дистиллированная вода;
- Шпатель металлический;
- Стаканы химические 50 см3 по ГОСТ 25336–82;
- Аналитические весы AND GR-120 – 120г/0.1 мг;
- Магнитная мешалка IKA RT 5 с подогревом;
- Муфельная электропечь SNOL 8,2/1100;
- ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801» («СИМЕКС»);
- Пресс ручной механический с пресс-формой;
- Бромид калия (KBr) – квалификация «чда»;
- Ступка с пестиком;
- Комплекс структурно-топологических программ TOPOS-InterMol [12];
- Microsoft Office Excel 2007.

### 2.2. Методика синтеза

Для синтеза сукцината меди с циангуанидином в качестве исходных реагентов использовали хлорид меди, янтарную кислоту и циангуанидин. Навеску янтарной кислоты растворяли в 10 мл $H_2O$ при нагревании на магнитной мешалке. Затем добавляли циангуанидин и хлорид меди (II). Мольное соотношение исходных реагентов для каждого из четырех синтезов указано в таблице 1. Первые фазы сине-зеленых игольчатых кристаллов образовались на пятый день выдерживания полученных растворов на воздухе. Вторые фазы – в течение 3-4 дней.

**Таблица 1.**

**Мольные соотношения исходных реагентов**

| | $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | Янтарная кислота | Циангуанидин |
|---|---|---|---|
| ***Синтез №1*** | 1 | 1 | 1 |
| ***Синтез №2*** | 1 | 2 | 1 |
| ***Синтез №3*** | 1 | 2 | 2 |
| ***Синтез №4*** | 1 | 2 | 3 |

### 2.3. ИК спектроскопическое исследование

Полученные кристаллы были изучены методом ИК спектроскопии. ИК спектры исследуемых веществ в виде таблеток с KBr были сняты на ИК

спектрометре ФТ-801 («СИМЕКС»), в области волновых чисел 4000–500 $см^{-1}$. Спектры полученных нами кристаллов имели высокую схожесть, поэтому на рисунке (Приложение 1) проиллюстрирован только один из них. В результате схожести спектров предполагаем, что во всех четырех синтезах был получен один и тот же комплекс. В таблице (Приложение 2) представлено соотнесение полос поглощения в ИК спектре полученного соединения, которое проводилось на основе [13, 14, 15]. ИК спектр исследуемого соединения (Приложение 1) содержит полосы поглощения колебаний сукцинат-иона, молекул циангуанидина и воды.

## 2.4. Химический анализ

Для установления примерной формулы полученного комплекса были проведены два параллельных химических анализа кристаллов. Для этого навески исследуемого соединения прокаливали в муфельной печи при температуре 600 $^{o}C$. В результате была рассчитана молярная масса полученного соединения и на её основе вывели примерную формулу комплекса.

| **Анализ I** | **Анализ II** |
|---|---|
| До прокаливания: | До прокаливания: |
| $m_1$(вещества) = 0,0662 г | $m_1$(вещества) = 0,0605 г |
| После прокаливания: | После прокаливания: |
| $m_2$(вещества) = 0,0192 г | $m_2$(вещества) = 0,0177 г |

$$\underset{M}{Z} \xrightarrow{m_1 \quad m_2} \underset{80\ г/моль}{CuO}$$

M = 276 г/моль M = 273 г/моль

$$[Cu(C_4H_4O_4)(C_2H_4N_4)]\cdot H_2O$$

$C_4H_4O_4^{2-}$ = сукцинат-ион, $C_2H_4N_4$ = циангуанидин

## 3. Обсуждение результатов

Результаты четырех синтезов представлены в таблице 2. В трех из них в первой фазе образовались кристаллы без примеси исходного вещества (янтарной кислоты (Приложение 3, 4)). В случае дальнейшего установления структуры методом рентгеноструктурного анализа кристаллы, получившиеся в синтезе №3, будут не совсем пригодны, поскольку могут возникнуть сложности при выделении монокристалла из сферического образования. Поэтому удачными считаем синтезы под номерами 1 и 2.

**Таблица 2.**

**Результаты синтезов**

| | **Фаза 1** | **Фаза 2** |
|---|---|---|
| ***Синтез №1*** | Игольчатые кристаллы | Смесь игольчатых сине-зеленых и бесцветных кристаллов |
| ***Синтез №2*** | Игольчатые кристаллы | Смесь игольчатых сине-зеленых и бесцветных кристаллов |
| ***Синтез №3*** | Игольчатые кристаллы, собранные в сферические образования | Смесь игольчатых сине-зеленых и бесцветных кристаллов |
| ***Синтез №4*** | Смесь игольчатых сине-зеленых и бесцветных кристаллов | Смесь игольчатых сине-зеленых и бесцветных кристаллов |

### 3.1. Кристаллоструктурная роль сукцинат-ионов в сукцинатсодержащих комплексах меди

Из Кембриджского банка структурных данных [16] были извлечены кристаллоструктурные сведения о сукцинатсодержащих комплексах меди (II). Объектами анализа явились все соединения, которые одновременно удовлетворяли двум условиям:

1. В структуре кристаллов одновременно содержатся сукцинат-ионы и атомы меди.
2. Отсутствует разупорядоченность (в частности, статистика) в размещении атомов меди и углерода или кислорода сукцинат-ионов.

Указанным требованиям удовлетворяют сведения для 54 соединений, которые содержат 57 кристаллографически неэквивалентных сукцинат-иона.

Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS-InterMol [12]. Найденные типы координации сукцинат-ионов представлены на рисунке (Приложение 5). Как видно из диаграммы, наиболее предпочтительным типом координации сукцинат-иона в сукцинатсодержащих комплексах меди (II) является тип $B^2$.

На основании проведенного кристаллохимического анализа можно предположить, что в $[Cu(C_4H_4O_4)(C_2H_4N_4)]\cdot H_2O$ типом координации сукцинат-иона является тип $B^2$. Предположительно атом меди помимо сукцинат-иона координирует также атом азота молекулы циангуанидина и атом кислорода молекулы воды. Таким образом, координационное число атома Cu будет равно 4.

### Заключение

1. Проведен анализ литературных данных, который показал, что материалы на основе координационных полимеров дикарбоксилатов d-металлов имеют широкое практическое применение.

2. Синтезирован сукцинат меди с циангуанидином.
3. Полученное соединение изучалось методом ИК спектроскопии и было определено, что ИК спектр содержит полосы поглощения сукцинат-иона, циангуанидина и молекул воды.
4. На основе химического анализа была установлена формула полученного соединения: $[Cu(C_4H_4O_4)(C_2H_4N_4)]\cdot H_2O$.
5. Проведено определение типов координации сукцинат-иона в сукцинатсодержащих комплексах меди (II). Предпочтительный тип координации – $B^2$. Было выдвинуто предположение о структуре сукцината меди с циангуанидином.

Таким образом, выдвинутая ранее гипотеза о том, что в системе $Cu^{2+}$–Янтарная кислота–Циангуанидин возможно образование кристаллов комплексного соединения, подтвердилась.

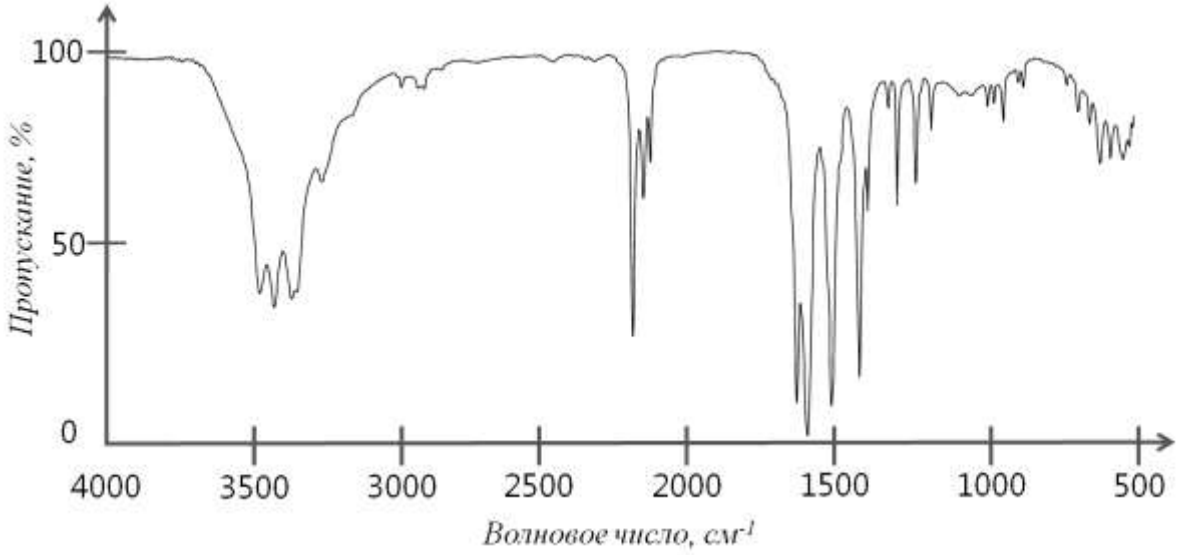
В перспективе развития данной темы, планируется получение комплексов сукцината меди с другими электронейтральными лигандами.

**Список литературы**


1. Roswell J.L.C., Yaghi O.M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005. V. 44. P. 4670.
2. Kondo M., Okubo T., Asami A. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 140.
3. Sudik A.C., Millward A.R., Ockwig N.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 7110.
4. Seo J.S., Whang D., Lee H. et al. // Nature. 2000. V. 404. P. 982.
5. Cingolani A., Galli S., Masciocchi N. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 6144.
6. Zang S., Su Y., Li Y. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 174.
7. Wang L., Yang M., Li G. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 2474.
8. Wang S., Hou Y., Wang E. // New J. Chem. 2003. V. 27. P. 1144.
9. Baca S.G., Reetz M.T., Goddard R., Filippova I.G. et al. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 1215.
10. Han H., Zhang S., Hou H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. V. 8. P. 1594.
11. Mori W., Takamizawa S., Kato C.N. et al.// Microporous Mesoporous Mater. 2004. V. 73. P. 15.
12. Сережкин В.Н., Медведков Я.А., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 6. С. 978-988.
13. Stockel R.F. // J. of Chem. Education. 1969. V. 46. № 6. 391-392.
14. Krishnan S., Raj C.J., Robert R. et al. // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 11. P. 1087-1090.
15. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 536 с.
16. Cambridge structural database system. Cambridge Crystallographic Data Centre. Cambridge. 2018.

**Приложение 1**

**ИК спектр полученного соединения**



**Приложение 2**

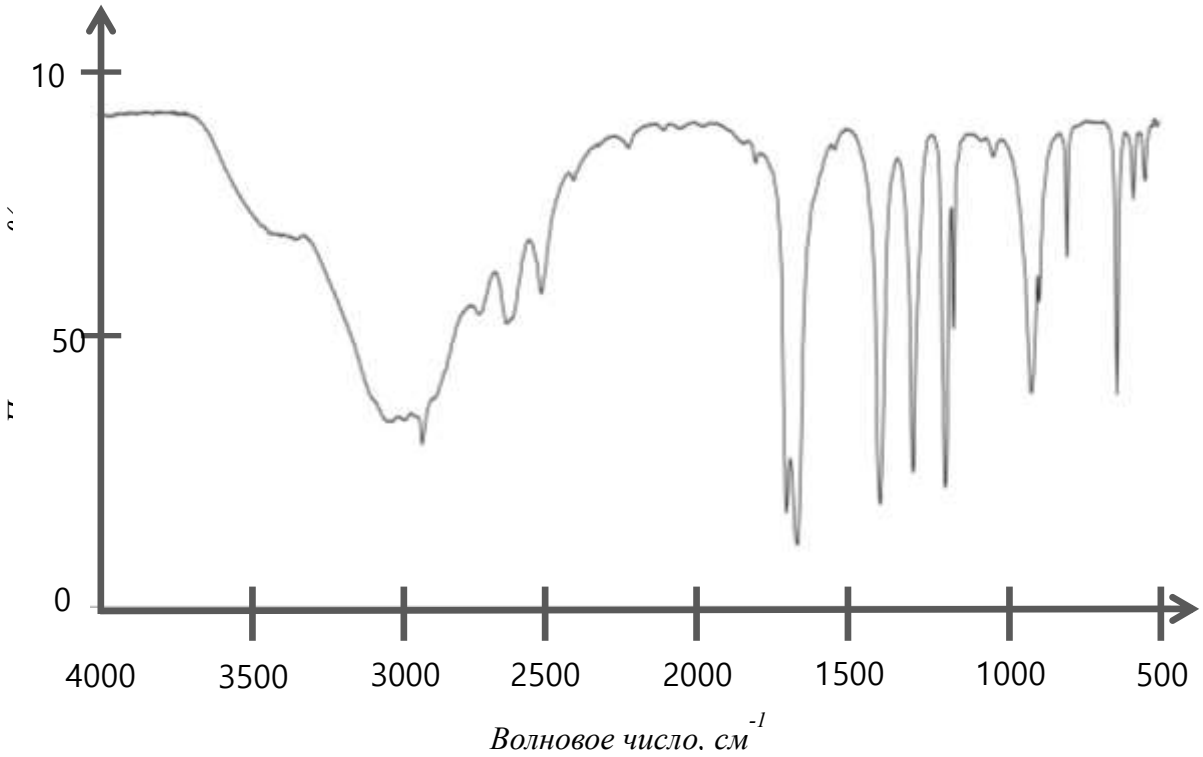
**Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектре сукцината меди (II) с циангуанидином**

| Волновое число, $см^{-1*}$ | Отнесение |
|---|---|
| 3470 с. | $\nu(NH_2)$, $\nu(H_2O)$ |
| 3420 с. | |
| 3360 с. | |
| 3343 с. | |
| 3259 ср. | |
| 2988 сл. | $\nu_{as}(CH)$ |
| 2932 сл. | $\nu_s(CH)$ |
| 2910 сл. | |
| 2202 с. | $\nu_{as}(NC{\equiv}N)$ |
| 2165 ср. | |
| 2142 ср. | |
| 1644 с. | $\nu_{as}(COO)$, $\delta(H_2O)$, $\delta(NH_2)$ |
| 1608 с. | |
| 1526 с. | $\nu_{as}(COO)$ |
| 1430 с. | $\nu_s(COO)$ |
| 1403 ср. | |
| 1333 сл. | $\nu(CN)$ |
| 1303 ср. | $\nu(C–O)$ |
| 1239 ср. | $\nu(CN)$ |
| 1187 сл. | |
| 996 сл. | $\nu(CC)$ |
| 974 сл. | |
| 942 сл. | |
| 891 сл. | $\delta(CH)$ |
| 874 сл. | |
| 727 сл. | |
| 688 сл. | $\omega(CH_2)$, $\omega(C\text{-}N)_{N\text{-}C\text{-}N}$ |
| 648 сл. | |
| 613 сл. | $\delta(CCC)_{suc}$ |
| 578 сл. | $\delta(CH)$, $\delta(CC)$, $\omega(NH_2)$ |
| 536 сл. | |

*Интенсивности полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

**Приложение 3**

**ИК спектр бесцветных кристаллов**

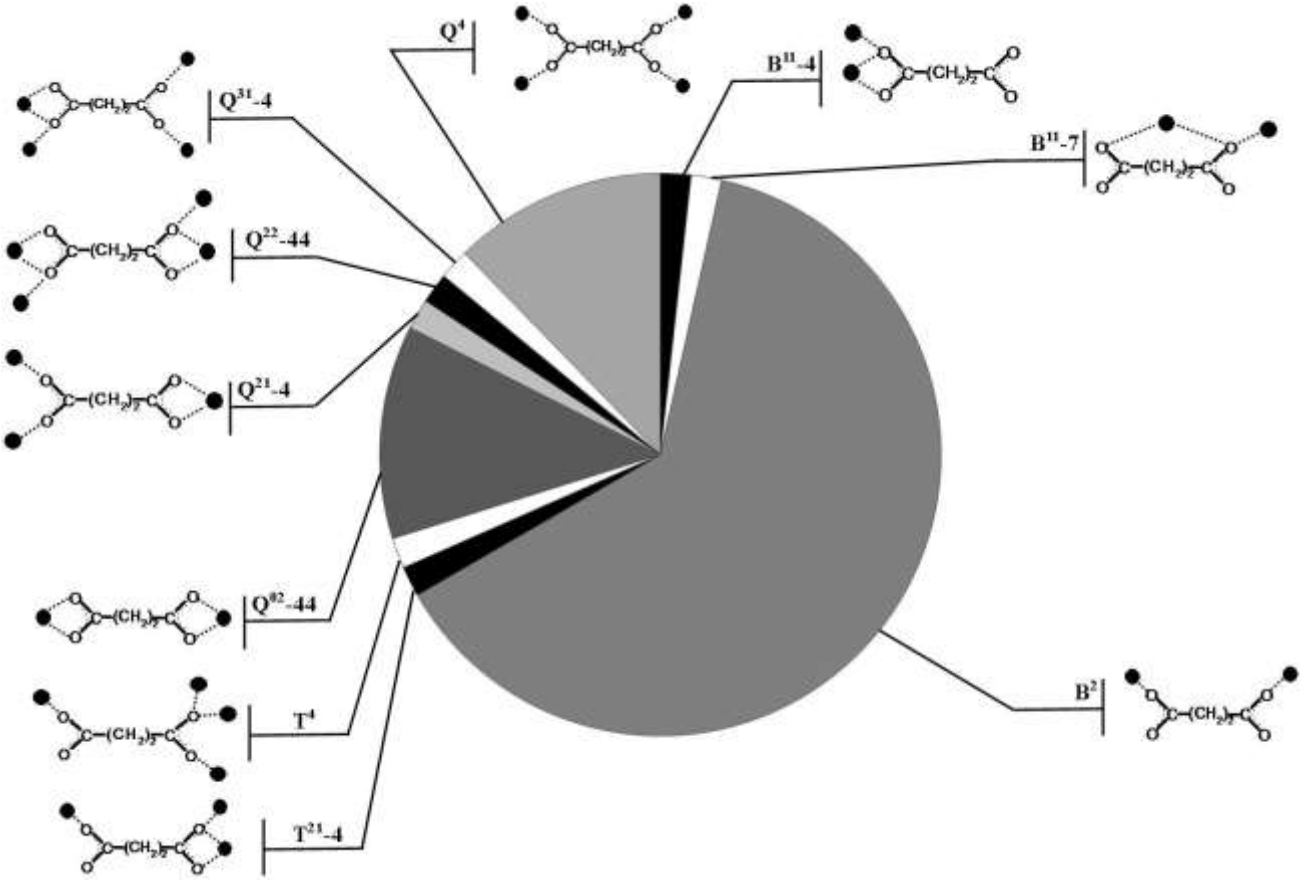


**Приложение 4**

## Волновые числа и отнесение колебаний в ИК спектре бесцветных кристаллов

| Волновое число, $см^{-1*}$ | Отнесение |
|---|---|
| 3350 ср. | $\nu(H_2O)$ |
| 3037 с. | |
| 2986 с. | $\nu_{as}(CH)$ |
| 2930 с. | $\nu_s(CH)$ |
| 2742 ср. | |
| 2652 ср. | $\nu(O–H)$ |
| 2537 ср. | |
| 1729 с. | $\nu(C=O)$, $\nu_{as}(COO)$, $\delta(H_2O)$ |
| 1693 с. | |
| 1419 с. | $\nu_s(COO)$ |
| 1311 с. | $\nu(C–O)$ |
| 1204 с. | |
| 1177 ср. | |
| 920 с. | $\nu(CC)$, $\delta(CH)$ |
| 894 ср. | |
| 802 ср. | $\delta(CH)$ |
| 637 с. | $\omega(CH_2)$ |
| 584 ср. | $\delta(CH)$, $\delta(CC)$ |
| 545 ср. | |

*Интенсивности полос: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая.

**Приложение 5**

**Типы координации сукцинат-ионов в сукцинатсодержащих комплексах меди (II). Черные кружки – атомы Cu**