

УДК 54-386.546.562.547.435.677+61

*В.М. Гуляєв, А.Л. Коваленко, А.В. Іванченко, О.В. Кравченко, Т.О. Кізімішина***КООРДИНАЦІЙНА СПОЛУКА Cu(II) З N-ПРОПІЛДІЕТАНОЛАМІНОМ****Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, Україна**

Синтезована координаційна сполука Cu(II) з N-пропільдіетаноламіном $[Cu(RDEA-H)Cl]_2$, де R – C_3H_7 , ДЕА – діетаноламін $(NH(C_2H_4OH)_2)$. Виконано елементний аналіз синтезованої сполуки, визначено розчинність у воді та органічних розчинниках (метанолі, димексилсульфоксиді, диметилформаміді), а також стійкість розчинів синтезованої сполуки у повітрі, їх рН і електропровідність. Координаційна сполука вивчена методами ІЧ-спектроскопії, магнітної сприйнятливості, диференціального термічного аналізу. На підставі результатів фізико-хімічних методів аналізу висловлено припущення, що синтезована сполука є частково депротонованим монохелатом $[Cu(RDEA-H)Cl]_2$. Сполука має димерну будову, аніон $(RDEA-H)^-$ виступає є містково-циклічним лігандом. Одержано монокристал координаційної сполуки $[Cu(RDEA-H)Cl]_2$, методом рентгеноструктурного аналізу визначена молекулярна і кристалічна будова. Рентгеноструктурні дослідження підтвердили димерну будову сполуки. Хелатний вузол CuN_4O_3C має конфігурацію неправильної тетрагональної піраміди, в основі якої знаходяться два місткових атома О депротонованих оксигруп, атоми N і Cl. Недепротонована спиртова група розміщена на апікальній координаті. Іон Cu^{2+} виходить з площини в бік апікального атому О. Основи тетрагональних пірамід пов'язані попарно загальним O, O' -ребром і утворюють кут $155-157^\circ$. У кристалі димери попарно асоційовані через систему водневих зв'язків у тетрадерне утворення, між якими відбувається ван-дер-ваальсівська взаємодія.

Ключові слова: Cu(II), N-пропільдіетаноламін, комплексна сполука, фізико-хімічні методи аналізу, монокристал, рентгеноструктурний аналіз.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-160-3-137-146

Вступ

На даний час значна увага приділяється синтезу координаційних сполук біометалів з біолігандами. Координаційні сполуки міді(II) мають важливе значення у багатьох виробництвах [1]. Важливою галуззю використання комплексів є каталіз, де використовують комплексні сполуки для очищення технологічних газів від отруйних домішок, а також у якості каталізаторів окислення толуолу [2,3]. Комплексні сполуки міді використовують в органічному і неорганічному синтезі для одержання різних хімічних продуктів, в реакціях окиснення органічних сполук, димеризації,

для очищення забрудненої води [4].

Мідь може утворювати координаційні сполуки різного складу, починаючи зі значних відмінностей у можливих геометріях її металевих комплексів [5]. Для отримання координаційних сполук із бажаними властивостями вибір органічного ліганду є вирішальним. Так, у роботі [6] продемонстровано гідротермальний синтез координаційної сполуки міді(II) з 2-гідроксинікотиновою кислотою.

Синтезовано нові координаційні сполуки міді(II) із заміщеними тіоамідами загальної формули $[Cu(HL^{6-9})_2X_2]_2$ та CuL_2^{6-9} [7]. Дослідже-

© В.М. Гуляєв, А.Л. Коваленко, А.В. Іванченко, О.В. Кравченко, Т.О. Кізімішина, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Cu(II) coordination compound with N-propyldiethanolamine

но реакції послідовного нуклеофільного заміщення/елімінування S_N^1/E_1 в октаедричному комплексі $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та каталітичного гідролізу комплексів $[\text{Cu}(\text{HL}^{6-9})_2\text{X}_2]_2$.

Розроблено методики матричного синтезу координаційних сполук $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ з N,N -біс(саліциліден) семикарбазидом [8].

Авторами [9] вивчена взаємодія $\text{Cu}(\text{II})$ з ТРІС, сполука вивчена методами оптичної спектроскопії, ЕПР, рентгеноструктурного аналізу, встановлено утворення комплексних сполук різної будови: $\text{M}(\text{H}-\text{IL})_2$, $\text{M}(\text{HPILL})$ і ML_4 при різних значеннях рН.

У роботі [10] синтезовано нові водорозчинні координаційні сполуки на основі арилгідразинів б-дикетонів, що містять перехідні метали першого ряду, а саме $[\text{Mn}(\mu\text{-}1\kappa\text{O}^1, 2\kappa\text{O}^2\text{-HL}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) та $[\text{Cu}(\kappa\text{O}^1\text{O}^2\text{N-L}^2)(\text{DEA}))]$ (2), DEA=діетаноламін.

Синтезовано п'ять нових іонних рідин на основі $\text{Cu}(\text{II})$ та три кристалічні сполуки [11]. Матеріали були приготовлені з використанням комбінацій трьох різних аніонів (2-етилгексаноат (EHN), тетрафторборат (BF_4) та трифлат (OTf)) та шестикоординованих катіонів $\text{Cu}(\text{II})$.

Моноядерний квадратно-плоский комплекс $\text{Cu}(\text{II})$ (5-метил-1*H*-піразол-3-іл) карбамат, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, синтезовано з використанням реакції 5-метил-3-піразоламіну та ацетату $\text{Cu}(\text{II})$ у воді при умовах доквілля [12].

Мета даної роботи – синтезувати комплексну сполуку $\text{Cu}(\text{II})$ з N -пропільдіетаноламіном $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, виявити її елементний склад; визначити рН, електропровідність її розчинів; методами ІЧ-спектроскопії, диференціального термічного аналізу, магнетохімії, рентгеноструктурного аналізу встановити ймовірну будову сполуки.

Методика експерименту

Для одержання комплексної сполуки застосовано мідь(II) хлорид марки «чда» та N -пропільдіетаноламін, який одержували при взаємодії діетаноламіну ($\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$) з бромистим пропілом ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$).

До еквівалентної кількості діетаноламіну та поташу (K_2CO_3) в метанолі додавали при охолодженні метанольний розчин 1-бромпропіну. Протягом чотирьох годин кип'ятили у колбі зі зворотнім холодильником, потім охолоджували та відфільтровували від осаду солі калію. Фільтрат упарювали, залишок переганяли під вакуумом. Речовину ідентифікували згідно з аналізом на N , C і H , температури кипіння, показника заломлення.

Елементний аналіз на мідь(II) в одержаній

координаційній сполуці виконували згідно з методикою [13], на азот, водень і вуглець – з використанням C-H-N -аналізатора фірми Хьюметт-Піккард, модель 65 В. Хлор визначали потенціометрично, електрод срібний. Електропровідність одержаних сполук оцінювали через 5, 15, 30, 60 і 120 хв із застосуванням місткової схеми, скляної посудини, платинових електродів.

рН розчинів сполук виявляли через 5, 15, 30, 60 і 120 хв (на приладі рН-121, електрод скляний) від початку одержання розчинів.

На ділянці $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ отримано ІЧ-спектри на приладі Perkin-Elmer-325, на ділянці $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ – із використанням UR-20. Координаційні сполуки наносили на пластинки CsI у вигляді рідкої плівки, суспензували у фторированому і вазеліновому маслах.

При температурі $20\text{--}500^\circ\text{C}$ виконано диференціальний термічний аналіз (дериватограф Q-1500 D) в атмосфері повітря. Наважка речовини 100 мг нагрівалася зі швидкістю 3 град/хв в фарфоровому тиглі, Al_2O_3 – інертна сполука.

Магнітохімічні вимірювання виконували в інтервалі 80–300 К, напруженість магнітного поля $H=10\text{ кЕ}$, наважка сполуки 30 мг. Систему вакуумували до 10^{-2} тор, заповнювали гелієм. Згідно з рівнянням $\mu_{\text{еф}}=2,84(\chi_{\text{м}} \cdot T)^{1/2}$ визначали ефективний магнітний момент.

Для рентгеноструктурного дослідження був взятий монокристал пластинчатого габітусу, який мав лінійні розміри $0,1 \times 0,3 \times 1,0\text{ мм}$.

Параметри елементарної комірки $a=19,459(5)\text{ Å}$, $b=18,202(5)\text{ Å}$, $c=13,251(6)\text{ Å}$, $\gamma=67,21(2)^\circ$, $Z=16$ для складу $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCuCl}$ $\rho(\text{виз})=1,603\text{ г/см}^3$, просторова група $\text{P}2/\text{a}$. Експериментальний матеріал одержано в рентгенодифрактометрі на MoK_α -випромінюванні методом ω -сканування. Стабільність якості кристалу перевіряли на кожному кроці зйомки. Мінімальне відхилення в контрольному відображенні складало $\pm 3\%$. Для розрахунків використовували 3594 відображення з $I \geq 3\sigma$.

Структура визначена комбінацією прямого методу і методу важкого атома.

Уточнення існування в комірниці чотирьох кристалографічно незалежних хімічно ідентичних структурних одиниць $\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}-\text{H})]\text{Cl}$ проведено методом найменших квадратів в анізотропному варіанті для атомів Cu , Cl , O , N , C та ізотропному для H . Остаточний R -фактор дорівнює 0,073. Всі розрахунки проведені в рамках комплексної програми YANX.

Сполуку $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ одержали наступним чином: 1,60 г (0,01 моль)

солі $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обробляли сумішшю 15 мл ацетону та 5 мл етанолу, до неї додавали розчин 3,68 г (0,025 моль) *N*-пропільдіетаноламіну в 5 мл ацетону. Через 20 хвилин утворювалася яскраво-зелена кристалічна речовина у вигляді голок, її промивали етанолом та ефіром, сушили на повітрі. Вихід продукту – 45%, $t_{\text{пл}} = 132\text{--}135^\circ\text{C}$.

Результати елементного аналізу комплексної сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ наведені в табл. 1.

Монокристал сполуки для рентгеноструктурного аналізу одержували наступним чином: 0,85 г (0,005 моль) солі $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в суміші 20 мл ацетону і 5 мл етанолу обробляли розчином 1,34 г (0,025 моль) *N*-пропільдіетаноламіну в 5 мл ацетону. Через дві доби утворювалися монокристали. Результати елементного аналізу монокристалу $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ показано у табл. 2.

Результати та обговорення

Комплексна сполука в індивідуальному стані являє собою кристалічну речовину яскраво-зеленого кольору, стійка на повітрі, швидко руйнується в органічних розчинниках (метанол, етанол, диметилсульфоксид, диметилформамід), зелений колір стає блакитним, це свідчить про те, що утворюються акваіони. Сполука не стійка і у водних розчинах, зелений колір через 2–3 хвилини стає блакитним. Це свідчить про те, що комплекси руйнуються і при цьому утворюються акваіони $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. В метанолі, диметилсульфоксиді, диметилформаміді протягом 5, 15, 30, 60,

120 хв зміни кольору не спостерігалось.

Молярна електропровідність свіжоприготованого мілімолярного розчину комплексної сполуки при 20°C в метанолі складає $\approx 172 \text{ Ом}^{-1}$, що відповідає дисоціації бінарного електроліту. рН водних розчинів сполуки при 20°C складає 7,60; 7,60; 7,05; 7,35 Ом^{-1} , з часом практично не змінюється.

На рис. 1 і 2 наведено ІЧ-спектри ліганду і одержаної сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$.

В спектрах ліганду на ділянці $\approx 3380 \text{ см}^{-1}$ виявлено слабкі вузькі смуги валентних коливань кінцевих метиленових груп, на ділянці $1600\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ спостерігається поглинання ($\text{C}=\text{C}$), іноді вони перекриваються з $\delta(\text{OH})$ спиртових OH -груп.

Смуга з максимумом $\approx 3380 \text{ см}^{-1}$, ймовірно, відноситься до поглинання координованих OH -груп. Координація OH -груп доводиться даними на ділянці поглинання $\nu(\text{C}-\text{O})$, а також смугами $\nu(\text{Cu}-\text{O})$. Смуга деформаційних коливань спиртових OH -груп при 1650 см^{-1} зміщена в низькочастотну ділянку на $15\text{--}30 \text{ см}^{-1}$. Це може бути обумовлено взаємодією оксигруп з центральним іоном. Смуги деформаційних коливань CCH , NCH , і CH_2 при $\approx 1450 \text{ см}^{-1}$ також чутливі до комплексоутворення. Ділянка поглинання $\nu(\text{C}-\text{O})$ при $\approx 1045 \text{ см}^{-1}$ свідчить про координацію ліганду через атом кисню. Ця смуга в комплексах розщеплена, обидві компоненти мають низькочастотне зрушення. Смуги на ділянці $360\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ віднесені нами до валентних коливань $\text{Cu}-\text{O}$, вони підтверджують, що координація відбувається за участю обох OH -груп [14].

У зв'язку з тим, що значення частот при $\approx 1450 \text{ см}^{-1}$ і 1415 см^{-1} чутливі до координації, а частота $\nu(\text{OH})$ в спектрах комплексів розщеплена на дві компоненти, можна передбачити, що ліганд координований також через атом азоту. Про це свідчать смуги поглинання $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ в інтервалах $400\text{--}480 \text{ см}^{-1}$ і $230\text{--}280 \text{ см}^{-1}$. Можна передбачити, що ліганди тридентатні, зв'язки з центральним іоном відбуваються через аміногрупу і два атоми кисню. Четверте координаційне місце може бути зайнято кисневими залишками (Cl^-) або депротонований атом кисню виконує функцію містка (табл. 3).

Таким чином, комплекс може мати димерну або полімерну структуру. У зв'язку з тим, що контури спектрів на ділянці поглинання координованих лігандів рівнозначні можемо вважати, що місткова функція атомів кисню оксигруп є більш ймовірною.

Згідно з даними термічного аналізу

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексної сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$

Хімічний елемент	Визначено, теор., %	Знайдено, практ., %
Cu	25,91	25,90
C	34,28	34,25
H	6,57	6,56
N	5,71	5,67
Cl	14,45	14,42

Таблиця 2

Результати елементного аналізу монокристалу $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$

Хімічний елемент	Визначено, теор., %	Знайдено, практ., %
Cu	25,91	25,92
C	34,28	34,25
H	6,57	6,55
N	5,71	5,69
Cl	14,45	14,41

комплексної сполуки, ймовірно, вона не містить кристалічної води або містить не більше 0,5 молекул води на один атом Cu(II) (табл. 4, рис. 3).

З дериватограми видно, що сполука $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ починає розкладатися в інтервалі температур 130–150°C. Термоліз комплексу відбувається в декілька етапів, загальна втрата маси складає 50%.

У табл. 5 надані дані температурної залежності магнітних моментів одержаної сполуки. Значення μ_{ef} при $t=25^\circ\text{C}$ нижче теоретичних для $S=1/2$ і зі зниженням температури зменшується, що вказує на обмінну взаємодію антиферомагнітного типу між іонами Cu^{2+} .

Вивчено молекулярну та кристалічну будову комплексу методом рентгеноструктурного аналізу. На рис. 4 зображена проєкція кристалу $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$. В кристалі

реалізована двоядерна структура з рідкісним варіантом симетрії C_2 для димеру в цілому. В елементарній комірці знаходяться чотири кристалографічно незалежні димери $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$, які позначено I, II, III, IV, відповідно.

Основною особливістю кристалічної структури є асоціювання двох димерних комплексів через чотири водневі зв'язки в тетраедне утворення, в якому зв'язані попарно комплекси II і IV і I і III. Фрагмент кристалічної структури, який показує зв'язок комплексів I та III на рис. 5.

Параметри міжмолекулярних водневих зв'язків наступні: $\text{O}_{12}-\text{H}\cdots\text{O}_{111}=2,704 \text{ \AA}$, $\text{O}_{12}-\text{H}=0,88 \text{ \AA}$, $\text{O}_{111}\cdots\text{H}=1,88 \text{ \AA}$, кут $\text{O}_{12}\text{H}\text{O}_{111}=180^\circ$, $\text{O}_{112}-\text{H}\cdots\text{O}_{11}=2,697 \text{ \AA}$, $\text{O}_{112}=1,10 \text{ \AA}$, $\text{O}_{11}\cdots\text{H}=1,59 \text{ \AA}$, кут $\text{O}_{112}\text{H}\text{O}_{11}=180^\circ$.

Пропускання, %

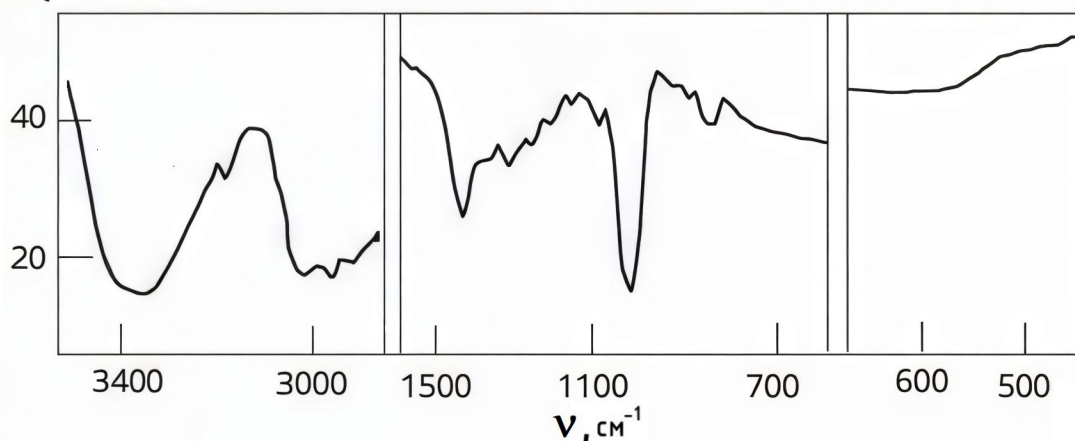


Рис. 1. ІЧ-спектр N-пропільдіетаноламіну $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

Пропускання, %

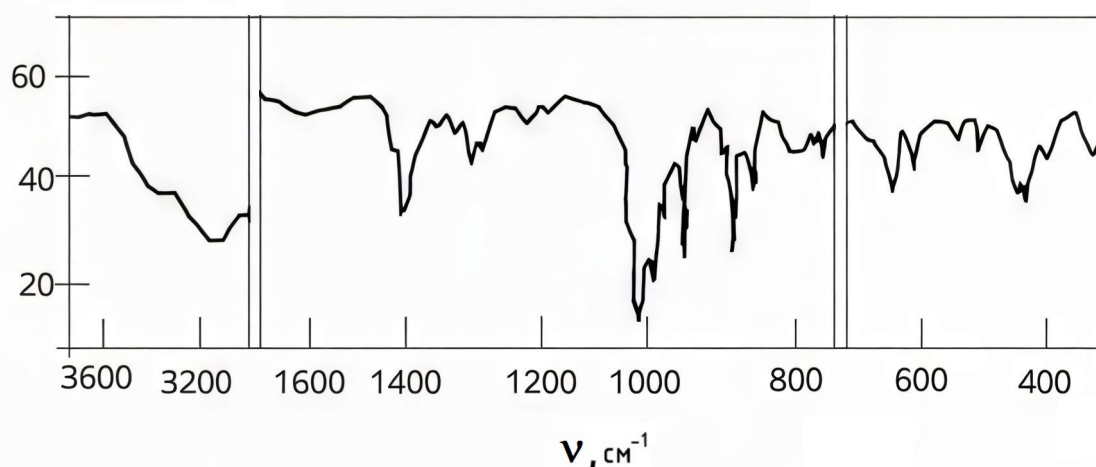


Рис. 2. ІЧ-спектр комплексу Cu(II) з N-пропільдіетаноламіном $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$

Таблиця 3

Коливальні частоти, знайдені в ІЧ-спектрах N-пропільдіетаноламіну та його комплексу з Cu(II)

Коливання	Коливальні частоти, cm^{-1}	
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$
$\nu(\text{OH})$	3330 –	3400 3120
$\delta(\text{OH})$	1660	1630
$\nu(\text{C}=\text{C})$	–	–
$\delta(\text{CCH})$	1467	1480
$\nu(\text{NCH})$	–	1460
$\delta(\text{CH}_2)$	–	–
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1410 –	1415 1405
$\delta(\text{CH}_2)$	1368	1368
$\delta(\text{COH})$	1340	1340
$\delta(\text{CCH})$	1300	1330
$\delta(\text{NCH})$	–	1285
$\delta(\text{CCH})$	1285	1265
$\delta(\text{OH})$	1240	1225
$\nu(\text{CN})$	1155 –	1135 1130
$\nu(\text{CC})$	1080 1050	1070 1045
$\nu(\text{CO})$	1045 –	1095 995
$\nu(\text{CN})$	955	965
$\rho(\text{CH})$	–	930
$\nu(\text{CC})$	895	910
$\rho(\text{CH})$	–	895
$\nu(\text{CO})$	880	875
$\rho(\text{CH})$	–	–
$\rho(\text{CH})$	780	780
$\gamma(\text{OH})$	–	757
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$	– –	680 620
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	– –	582 510
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	– –	470 415
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$	–	390
$\delta(\text{O}-\text{Cu}-\text{O})$	–	360
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	–	280
$\delta(\text{N}-\text{Cu}-\text{N})$	–	245

Таблиця 4

Термічний аналіз комплексної сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$

Відщеплення води				Початок розкладу, екзоефект, $^{\circ}\text{C}$		Зменшення маси, %
$t, ^{\circ}\text{C}$	Знайдене, %	Обчислене, %	$t_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	початок	максимум	
30–110	1,50	1,60	115	140	180	500 $^{\circ}\text{C}$ 47

Для другої пари комплексів параметри Н-зв'язків відповідно складають: $O_{II2}-H...O_{IV1}=2,693 \text{ \AA}$; $O_{II2}-H=1,10 \text{ \AA}$; $O_{IV2}...H=1,58 \text{ \AA}$, кут $O_{II2}HO_{IV1}=175^\circ$; $O_{IV2}-H...O_{III}=2,696 \text{ \AA}$; $O_{IV2}-H=0,90 \text{ \AA}$; $O_{III}...H=1,80 \text{ \AA}$ кут $O_{IV2}HO_{III}=180^\circ$.

Між тетраедерними асоціатами взаємодія має ван-дер-ваальсівський характер. Останній факт дозволяє розглядати структуру як молекулярну, будівельною одиницею при цьому виступає тетрамер.

Аналіз даних табл. 6 та 7 показує, що геометричні характеристики димерів практично однакові. Відстань $Cu-Cu$ знаходиться в межах $2,952-2,973 \text{ \AA}$, близькі і інші лінійні та кутові параметри молекул.

Ймовірно, наявність чотирьох незалежних хімічно еквівалентних молекул визначається пакувальними умовами, а не особливостями будови комплексу.

В димері рис. 4 як місток виступає один із спиртових атомів О (депротонований) триподного ліганду $C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)^-$. Параметри місткової системи в середньому по чотирьом молекулам ($n=I-IV$) $Cu_n-O_{n1}=1,97 \text{ \AA}$, $Cu_n-O_{n1}^*=1,97 \text{ \AA}$; кут $Cu_nO_{n1}Cu_n^*=96,8^\circ$. Відмінністю димеру є значна некопланарність фрагменту Cu_2O_2 , перегин в якій по лінії $O1O1^*$ дорівнює $157-155^\circ$. Така геометрія обмінного параметру, безумовно, повинна знижувати обмін в димері через місткову систему.

Координаційний поліедр кожного іона $Cu(II)$ є спотвореною тетрагональною пірамідою, в основі якої знаходяться два кристалографічно залежних атома О1, атом N та іон Cl^- . Відстані $Cu-N$ і $Cu-Cl$ в середньому дорівнюють $2,061 \text{ \AA}$ і $2,239 \text{ \AA}$ відповідно; основа піраміди неплоска з виходами О1, N, Cl до $\pm 0,075 \text{ \AA}$, іон $Cu(II)$ виходить в сторону апікального атома О2 із середньої площини приблизно на $0,155 \text{ \AA}$. При цьому відстань $Cu-O2$ дорівнює в середньому $2,29 \text{ \AA}$ (табл. 6). Аналіз даних по локалізації протона і водневих зв'язків в структурі дозволяє стверджувати, що депротонований атом О1, координований в основі тетрагональної піраміди.

Таким чином, ліганд $C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)^-$ виступає як моноаніон. За характером приєднання в нашому випадку іон $[C_3H_7N(C_2H_4OH)_2-H]^-$ виступає як тетрадентантно-містково-циклічний N,O,O-ліганд. При координації пропільдіетаноламіну до металу утворюються два п'ятичленні металоцикли. Конформація п'ятичленних металоциклів різноманітна та має форму конверту, або гош-конформації з виходом з площини $CuON$ в одну сторону метиленових атомів С або в різні

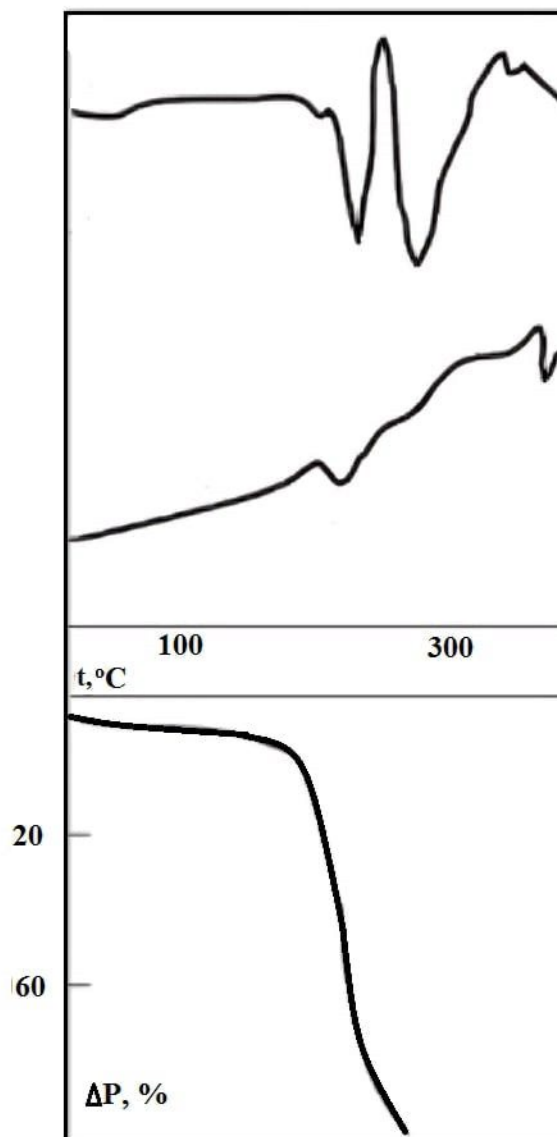


Рис. 3. Дериwаtоrаmа комплексу $\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2$

Таблиця 5
Температурна залежність магнітного моменту сполуки $\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2^*$

T, K	μ_{eff} , М.Б.
299	1,75
209,5	1,73
186,5	1,72
135	1,67
95,5	1,54
81,5	1,49

Примітка: * – для сполуки $\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2$
 $J=-31,4 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{ср}}=2,124$.

сторони до 1,02 Å (табл. 6). Дієдральний кут між двома металоциклами у одного іону міді близький до 85°. Міжатомні відстані в ліганді наступні: N–C 1,49 Å, C–C 1,50 Å, C–O 1,44 Å. Кути при атомі N близькі до тетраедричних (табл. 6). Геометрію пропільного радикалу наведено на рис. 4.

Рентгеноструктурні дослідження сполуки $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ довели її ди-

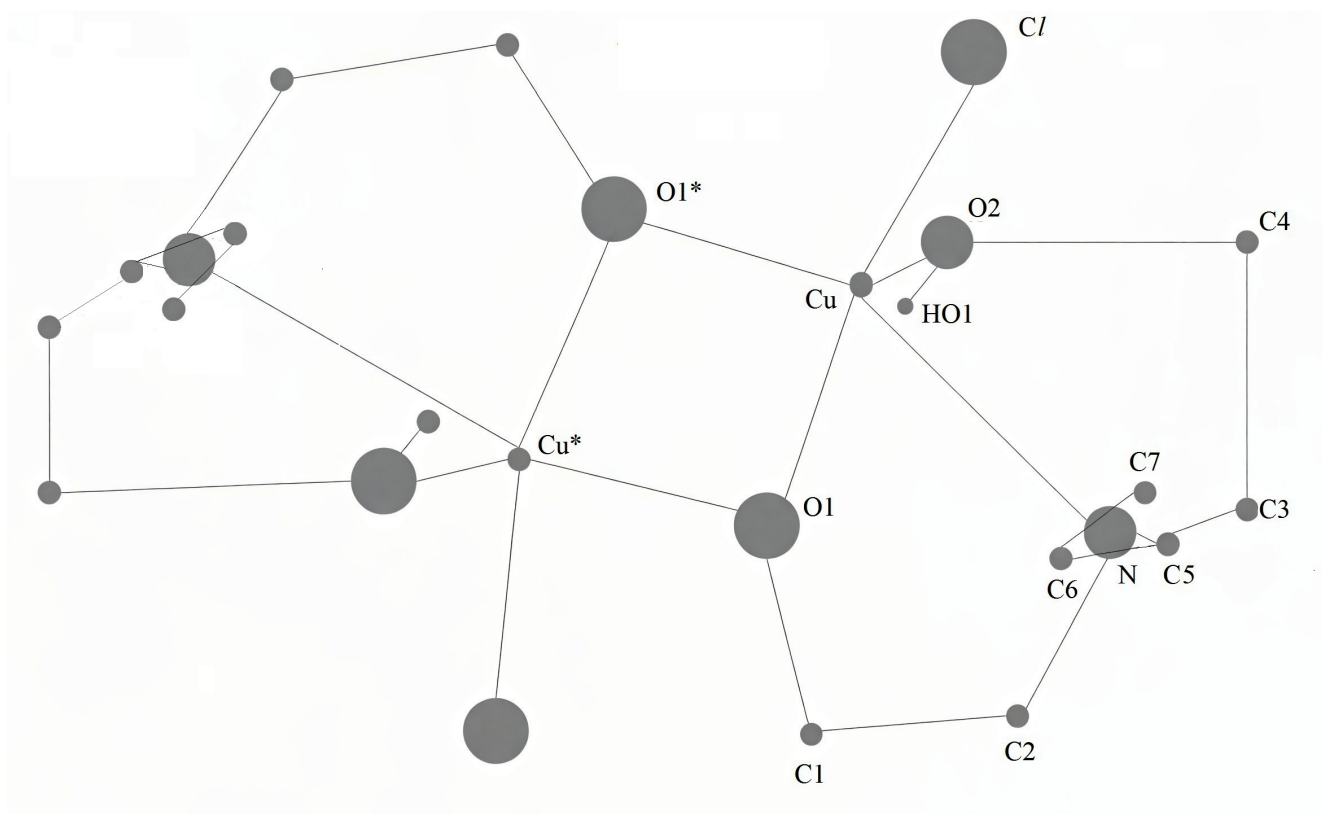
мерну будову. Показана асоціація димерів в тетрамери через систему Н-зв'язків.

Іон $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^-$ виступає як тетрадентатний містково-циклічний N,O,O-ліганд. В розчині ймовірно зберігається лише димерне утворення, адже Н-зв'язки між димерами можуть дисоціювати. Особливості структури з неплоским Cu_2O_2 -фрагментом відображаються на прояві магнітних властивостей.

Таблиця 6

Міжатомні відстані в комплексі $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$

Зв'язок	Міжатомні відстані, Å				
	I	II	III	IV	сер.
Cu–Cu	2,973(3)	2,954(4)	2,956(4)	2,92 Å 3)	2,952
Cu–Cl	2,250(4)	2,232(4)	2,236(6)	2,236(6)	2,239
Cu–N	2,05(1)	2,07(1)	2,07(1)	2,05(1)	2,061
Cu–O1	1,98(1)	1,99(1)	1,99(1)	1,972(8)	1,983
Cu–O1*	1,98(1)	1,96(1)	1,96(2)	1,97(2)	1,968
Cu–O2	2,28(1)	2,30(1)	2,30(1)	2,28(1)	2,29
N–C5	1,48(2)	1,48(2)	1,52(2)	1,48(2)	1,49
N–C3	1,50(2)	1,50(2)	1,49(2)	1,52(2)	1,503

Рис. 4. Будова димерної молекули $\{\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}\}_2$ в проєкції на площину Cu_2O_2

Висновки

Синтезовано комплексну сполуку Cu(II) з N - про піл ді е т а н о л а м і н о м $\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)Cl]_2\}$. Визначено елементний склад сполуки, рН, електропровідність. На основі даних фізико-хімічного і рентгено-структурного аналізів встановлено, що сполука має димерну будову з електрообмінною взаємодією між центральними іонами антиферомагнітного типу. Аніон $[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]^-$ виступає як тетрадентатний O-містково-циклічний ліганд. П'ятичленні цикли мають гош-конфігурацію або форму конверта. Кут між металоциклами у одного з центральних іонів 85° . Хелатний вузол CuN_1O_3C має конфігурацію спотвореної тетрагональної піраміди, в основі якої знаходяться два

місткових атоми О депротонованих оксигруп, атоми N і Cl. Недепротонувана спиртова група розміщена на апікальній координаті. Іон Cu(II) виходить з площини в бік апікального атома О. Основи тетрагональних пірамід пов'язані попарно загальним O,O'-ребром і утворюють кут $155-157^\circ$. У кристалі димери попарно асоційовані через систему водневих зв'язків в тетрадерне утворення, між якими відбувається ван-дер-ваальсівська взаємодія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Syaima H., Rahardjo S.B., Suciningrum E. Synthesis and characterization of a coordination complex of tetrakis(diphenylamine)copper(II) sulfate hexahydrate // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2018. – Vol.333. – Art. No. 012003.
2. Synthesis and characterization of mononuclear copper(II) complexes of pyridine 2-carboxamide: their application as catalyst in peroxidative oxidation and antimicrobial agents / Samanta S., Ray S., Joardar S., Dutta S. // J. Chem. Sci. – 2015. – Vol.127. – P.1451-1463.
3. Catalytic oxidation of a model volatile organic compound (toluene) with tetranuclear Cu(II) complexes/ Sutradhar M., Alegria E.C.B.A., Barman T.R., Lapa H.M., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L. // Inorg. Chim. Acta. – 2021. – Vol.520. – Art. No. 120314.
4. Synthesis, characterization and biological studies of copper(II) complexes with 2-aminobenzimidazole derivatives / Joseph J., Suman A., Nagashri K., Selwin Joseyphus R., Balakrishnan N. // J. Mol. Struct. – 2017. – Vol.1137. – P.17-26.
5. Moreira L.M., Teixeira A.O., Lyon J.P. Copper (Cu): reactivity, coordination compounds and biological action // Res. Soc. Devel. – 2024. – Vol.13. – Art. No. e5313345291.
6. Roncevic I.S., Vladislavic N. Copper(II) coordination compound with 2-oxonicotinate: synthesis, spectroscopic and electrochemical studies // Croat. Chem. Acta. – 2022. – Vol.95. – No. 3. – P.101-110.
7. Synthesis, structure and application of mixed-ligand coordination compounds of copper(II) with substituted thioamides / Ranskiy A., Gordienko O., Didenko N., Titov T., Khutko M. // Chem. Chem. Technol. – 2020. – Vol.14. – No. 1. – P.55-61.
8. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужно-земельних елементів з N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / Ранський А.П., Євсєєва М.В., Панченко Т.І., Гордієнко О.А. // Укр. хім. журн. – 2013. – Т.79. – № 2. – С.74-80.

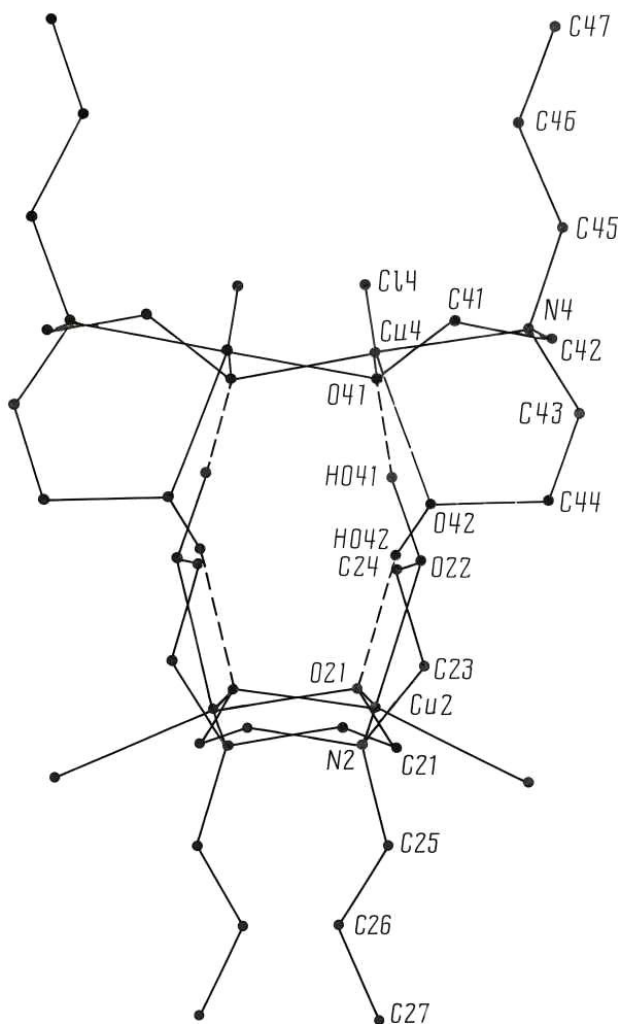


Рис. 5. Асоціація двох димерів $\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)Cl]_2\}$ в тетрамер через Н-зв'язки

Таблиця 7

Валентні кути в комплексі $\text{Cu}[\text{C}_3\text{H}_7\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})]\text{Cl}_2$

Зв'язок	Валентні кути, °				
	I	II	III	IV	сеп.
01*CuN	84,6(3)	85,8(4)	84,9(4)	84,9(3)	85,1
NCuCl	98,0(3)	97,0(3)	97,5(4)	97,8(4)	97,6
C1CuO1	96,6(3)	96,5(3)	98,7(3)	96,0(3)	96,5
02CuN	82,1(4)	82,1(5)	80,9(4)	82,0(4)	81,9
02CuCl	96,4(2)	98,4(1)	98,0(3)	90,9(3)	97,9
CuO1Cl	123,8(9)	123,4(9)	124,2(9)	124,9(9)	124,1
CuNC2	107,9(1)	104,8(1)	106,1(7)	106,1(1)	106,2
CuNC3	105,8(9)	105,0(1)	105,6(9)	105,5(9)	105,6
CuO2C4	108,8(8)	106,2(9)	106,7(9)	105,9(9)	106,2

9. *On the interaction of copper with tris(hydroxymethyl)aminomethane* / Colombo M.F., Austrilino L., Nascimento O.R., Castellano E.E., Tabak M. // *Can. J. Chem.* – 1987. – Vol.65. – P.821-826.

10. *Water-soluble arylhydrazone complexes based on Mn(II) and Cu(II) as catalysts for liquid-phase toluene oxidation* / Mahmoud A.G., Gurbanov A.V., Guedes da Silva M.F.C., Pombeiro A.J.L. // *J. Organomet. Chem.* – 2024. – Vol.1015. – Art. No. 123214.

11. *Copper ionic liquids: examining the role of the anion in determining physical and electrochemical properties* / Pratt H.D., Leonard J.C., Steele L.A.M., Staiger C.L., Anderson T.M. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol.396. – P.78-83.

12. *Carbon dioxide capture from air leading to bis[N-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl-κN²)carbamatoκO]copper(II) tetrahydrate* / Sirenko V.Y., Kuzevanova I.S., Vynohradov O.S., Naumova D.D., Shova S. // *Acta Crystallogr. E Crystallogr. Commun.* – 2023. – Vol.79. – P.988-992.

13. *Юрченко О.І., Бугаєвський О.А., Дрозд А.В. Аналітична хімія. Загальні положення. Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз.* – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 418 с.

14. *Larkin P.J. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation.* – Elsevier, 2011. – 230 p.

Cu(II) COORDINATION COMPOUND WITH N-PROPYLDIETHANOLAMINE

V.M. Gulyaev, A.L. Kovalenko, A.V. Ivanchenko, O.V. Kravchenko, T.O. Kizimishina*

Dniprovsk State Technical University, Kamianske, Ukraine

* e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com

The Cu(II) coordination compound $[\text{Cu}(\text{RDEA}-\text{H})\text{Cl}]_2$ (where $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{DEA}=\text{N}$ -diethanolamine, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$) was synthesized. Elemental analysis was carried out, and the solubility of the compound in water and in organic solvents (methanol, dimethyl sulfoxide, and dimethylformamide) was determined. The stability of its solutions in air, as well as their pH and electrical conductivity over time, were also investigated. The compound was characterized by IR spectroscopy, magnetic susceptibility measurements, and differential thermal analysis. On the basis of these physicochemical data, the complex is proposed to be a partially deprotonated monochelate $[\text{Cu}(\text{RDEA}-\text{H})\text{Cl}]_2$ featuring a dimeric structure in which the anion $(\text{RDEA}-\text{H})^-$ acts as a bridging cyclic ligand. Single crystals were obtained, and X-ray crystallography revealed its molecular and crystal structures. The $\text{CuN}_1\text{O}_3\text{C}$ chelate center adopts a distorted tetragonal-pyramidal geometry: the basal plane contains two bridging deprotonated oxygen atoms, one nitrogen atom, and one chlorine atom, while the unprotonated hydroxyl oxygen occupies the apical position. The Cu^{2+} ion is displaced toward the apical oxygen. Adjacent pyramids share a common O–O₂ edge, forming dimers with O–Cu–O angles of 155–157°. In the crystal lattice, these dimers associate via hydrogen bonds into tetranuclear assemblies, which interact further by van der Waals forces.

Keywords: Cu(II); N-propyldiethanolamine; coordination complex; physicochemical characterization; single crystal; X-ray crystallography.

REFERENCES

1. Syaima H, Rahardjo SB, Suciningrum E. Synthesis and characterization of a coordination complex of tetrakis(diphenylamine)copper(II) sulfate hexahydrate. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2018; 333: 012003. doi: 10.1088/1757-899X/333/1/012003.

Надійшла до реакції 05.02.2025

2. Samanta S, Ray S, Joardar S, Dutta S. Synthesis and characterization of mononuclear copper(II) complexes of pyridine 2-carboxamide: their application as catalyst in peroxidative oxidation and antimicrobial agents. *J Chem Sci.* 2015; 127: 1451-1463. doi: 10.1007/S12039-015-0909-8.
3. Sutradhar M, Alegria ECBA, Barman TR, Lapa HM, Guedes da Silva MFC, Pombeiro AJL. Catalytic oxidation of a model volatile organic compound (toluene) with tetranuclear Cu(II) complexes. *Inorg Chim Acta.* 2021; 520: 120314. doi: 10.1016/J.ICA.2021.120314.
4. Joseph J, Suman A, Nagashri K, Selwin Joseyphus R, Balakrishnan N. Synthesis, characterization and biological studies of copper(II) complexes with 2-aminobenzimidazole derivatives. *J Mol Struct.* 2017; 1137: 17-26. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.02.021.
5. Moreira LM, Teixeira AO, Lyon JP. Copper (Cu): reactivity, coordination compounds and biological action. *Res Soc Devel.* 2024; 13(3): e5313345291. doi: 10.33448/rsd-v13i3.45291.
6. Roncevic IS, Vladislavic N. Copper(II) coordination compound with 2-oxonicotinate: synthesis, spectroscopic and electrochemical studies. *Croat Chem Acta.* 2022; 95(3): 101-110. doi: 10.5562/cca3939.
7. Ranskiy A, Gordienko O, Didenko N, Titov T, Khutko M. Synthesis, structure and application of mixed-ligand coordination compounds of copper(II) with substituted thioamides. *Chem Chem Technol.* 2020; 14(1): 55-61. doi: 10.23939/chcht14.01.055.
8. Ranskyi AP., Yevsieieva MV., Panchenko TI., Hordiienko OA. Syntez i vlastyvoli heterometalevykh koordynatsiinykh spoluk kuprumu(II), nikolu(II) abo kobaltu(II) i luzhno-zemelnykh elementiv z N,N'-bis(salitsyliden)semykarbazydom [Synthesis and properties of heterometallic coordination compounds of copper(II), nickel(II) or cobalt(II) and alkaline earth elements with N,N'-bis(salicylidene)semicarbazide]. *Ukr Khim Zh.* 2013; 79(2): 74-80. (in Ukrainian).
9. Colombo MF, Austrilino L, Nascimento OR, Castellano EE, Tabak M. On the interaction of copper with tris(hydroxymethyl)aminomethane. *Can J Chem.* 1987; 65: 821-826. doi: 10.1139/v87-139.
10. Mahmoud AG, Gurbanov AV, Guedes da Silva MFC, Pombeiro AJL. Water-soluble arylhydrazone complexes based on Mn(II) and Cu(II) as catalysts for liquid-phase toluene oxidation. *J Organomet Chem.* 2024; 1015: 123214. doi: 10.1016/j.jorganchem.2024.123214.
11. Pratt HD, Leonard JC, Steele LAM, Staiger CL, Anderson TM. Copper ionic liquids: examining the role of the anion in determining physical and electrochemical properties. *Inorg Chim Acta.* 2013; 396: 78-83. doi: 10.1016/j.ica.2012.10.005.
12. Sirenko VY, Kuzevanova IS, Vynohradov OS, Naumova DD, Shova S. Carbon dioxide capture from air leading to bis[N-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl-κN²)carbamatoκO]copper(II) tetrahydrate. *Acta Crystallogr E Crystallogr Commun.* 2023; 79: 988-992. doi: 10.1107/S2056989023008575.
13. Yurchenko OI, Buhaiievskyi OA, Drozd AV. *Analichna khimiya. Zahalni polozhenn'ya. Rivnovahy. Yakisnyi ta kilkisnyi analiz* [Analytical chemistry. General positions. Equilibrium. Qualitative and quantitative analysis]. Kharkiv: Karazin Kharkiv National University; 2012. 418 p. (in Ukrainian).
14. Larkin PJ. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011; 230 p. doi: 10.1016/C2010-0-68479-3.