

11

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Степакова  
Любовь Викторовна



УДК 547.512:547.235.41

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ РАСТВОР → ТВЕРДАЯ ФАЗА В  
ТРОЙНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ  
ГАЛОГЕНИДЫ МЕДИ(I,II)**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2007

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Бурков Ким Александрович.**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Суглобов Дмитрий Николаевич,**  
кандидат химических наук, доцент  
**Портнов Глеб Николаевич**

**Ведущая организация:** Санкт-Петербургский государственный горный институт  
(технический университет)

Защита состоится “24” мая 2007 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д212 232 41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу 199004, Санкт-Петербург, Средний пр , д 41/43, химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского госуниверситета (Санкт-Петербург, Университетская наб , д 7/9)

Автореферат разослан “16” *мая* 2007 года

Ученый секретарь

диссертационного совета \_\_\_\_\_  / М. Д. Бальмаков /

## Общая характеристика работы.

**Актуальность.** Данная работа связана с решением одной из важнейших проблем неорганической химии – генетической связи состояния вещества в жидкой и твердой фазе. Существование связи между составом и структурой химических соединений в растворе и формирующейся из него твердой фазы представляется очевидным и несомненным, однако до сих пор нет ясности в том, как и при каких условиях происходит трансформация химических соединений при переходе раствор → твердая фаза. Отсутствие общей теории делает весьма актуальным поиск отдельных закономерностей, анализ которых позволит в дальнейшем перейти к окончательному разрешению данного вопроса.

**Цель работы.** Определить условия кристаллизации твердофазных соединений различного типа и выявить особенности изменения состава и структуры химических соединений при переходе раствор → твердая фаза в тройных водно-солевых системах, содержащих ди- и моногалогениды меди,

В ходе определения факторов, обуславливающих сохранение или трансформацию комплексных галогенидов меди в процессе перехода «раствор – твердая фаза», изучены тройные водно-солевые системы, содержащие ди- и моногалогениды меди  $\text{CuX}_2 - \text{MX} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ),  $\text{CuCl} - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+ - \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ )

В работе поставлены основные задачи:

- определить влияние степени окисления меди и природы второго солевого компонента на фазовые равновесия «раствор – твердая фаза»,
- установить состав и области кристаллизации твердофазных соединений, изучить их структуру и спектральные свойства,
- выявить корреляции между окружением ионов меди в растворе и в соответствующей твердой фазе

Для решения поставленных задач использованы следующие методы: определение растворимости, колебательная (ИК и КР) спектроскопия, включая нормально-координатный анализ спектров и расчет силовых постоянных, дилатометрия, рентгеноструктурный анализ (РСА), EXAFS-спектроскопия

### Научная новизна работы

Впервые получены изотермы растворимости для систем  $\text{CuCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl} - \text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CuCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ , установлен состав кристаллизующихся в данных системах соединений. Определены структуры комплексных галогенидов  $\text{KCuBr}_3$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{K}_2\text{CuBr}_3$ . Методом колебательной (ИК и КР) спектроскопии исследовано 25 комплексных галогенидов меди. Для этих соединений впервые проведен нормально-координатный анализ спектров и расчет валентных силовых постоянных Cu-X и Cu-O. Методом EXAFS-спектроскопии выявлено изменение ближайшего окруже-

ния иона  $\text{Cu}^{2+}$  при переходе раствор→твердая фаза Впервые изучена каталитическая активность кристаллизующихся в исследованных системах комплексных галогенидов меди(I, II)

#### *Практическая ценность работы*

Практическая значимость работы обусловлена тем, что многокомпонентные системы, содержащие комплексные галогениды меди, применяются в качестве катализаторов, сорбентов ряда газов ( $\text{CO}$ , этилена), а также как сенсбилизаторы фотохромных стекол Введение щелочных галогенидов позволяет повысить эффективность и стереоселективность катализаторов органических реакций и разработать более быстрые и легкие способы получения различных классов органических соединений и синтеза важнейших природных, лекарственных и биологически активных веществ Таким образом, результаты работы могут найти применение при разработке новых каталитических систем

#### *Положения, выносимые на защиту*

- 1 Влияние устойчивости ацидокомплексов и природы щелочного катиона на растворимость галогенидов меди в тройных водно-солевых системах
- 2 Особенности строения комплексных галогенидов меди в зависимости от степени окисления меди, ацидолиганда и внешнесферного катиона
- 3 Условия сохранения или трансформации координационной сферы ионов меди в процессе перехода «твердая фаза – раствор»

Апробация работы и публикации Результаты работы изложены в 18 публикациях, включающих 4 статьи и 14 тезисов докладов Диссертация апробирована на 13 конференциях Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, программы «Университеты России», Министерства образования и науки Российской Федерации, INTAS (программа поддержки молодых ученых), КЦФЕ

Структура и объем диссертации Диссертационная работа включает в себя введение, экспериментальную часть с описанием объектов и методов исследования, обзор литературы, обсуждение результатов, выводы и список литературы Общий объем работы занимает 169 страниц, включая 35 таблиц и 59 рисунков

Во Введении освещается актуальность и научная новизна данной работы В Обзоре литературы рассматриваются особенности состояния ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах Отмечено более сильное ацидокомплексобразование одновалентной меди по сравнению с двухвалентной Несмотря на склонность гидратированного иона  $\text{Cu}^+$  к диспропорционированию, комплексобразование с галогенолигандами существенно стабилизирует степень окисления меди +I Аналогичный эффект достигается и при сольватации одновалентной меди координирующимися растворителями (ацетонитрил, N,N-диметилформамид, N,N-диметилтиоформамид, триалкилфосфины, алкилфосфаты)

Описано использование соединений как двух-, так и одновалентной меди в качестве эффективных и селективных катализаторов ряда органических реакций (разложение diazoуксусного эфира, оксохлорирование этилена, реакция Зандмайера и т.п.) Сделан вывод, что поскольку данные реакции протекают через стадию

образования связи медь – субстрат, то изменение прочности связи медь–галоген в катализаторе должно существенным образом влиять на каталитические свойства комплексных соединений меди

В отдельном разделе рассмотрены возможности такого относительно нового метода исследования как EXAFS-спектроскопия (Extended X-Ray Absorbance Fine Structure – тонкая структура расширенного края рентгеновского поглощения), особо отмечена высокая элементспецифичность данного метода. Проведен сравнительный анализ возможностей EXAFS-спектроскопии и исследования структуры методом дифракции рентгеновских лучей. Отмечено преимущество использования EXAFS для изучения локального (ближнего) окружения атома данного элемента как в растворе, так и в твердой фазе, в то время как рентгеноструктурный анализ (для растворов – рассеяние рентгеновского излучения, LAXS) предпочтителен для исследования структуры соединений за пределами первой координационной сферы

Использованные методы исследования\*, принцип работы с приборами, описание методик, особенности экспериментов с растворами и кристаллическими соединениями описываются в Экспериментальной части

Обсуждение результатов включает анализ фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах, содержащих галогениды одно- или двухвалентной меди, обсуждение структуры и спектральных свойств твердофазных галогенидов меди(I, II), а также сравнение спектральных и структурных характеристик комплексных соединений меди в растворе и твердой фазе

### *Анализ фазовых равновесий раствор–твердая фаза*

Протекающие в растворе процессы должны определять как форму линии ликвидуса (изотермы растворимости), так и состав и структуру кристаллизующихся соединений. Сопоставление данных по энергиям гидратации ионов  $\text{Cu}^{n+}$  ( $\text{Cu}^+$  – 611,7 кДж/моль,  $\text{Cu}^{2+}$  – 2132,7 кДж/моль) и по константам устойчивости хлорокомплексов ( $\beta_2(\text{CuCl}_2^-) = 1,1 \cdot 10^6$ ,  $\beta_2(\text{CuCl}_2^{(0)}) = 26,2$ ,  $\beta_2(\text{CuBr}_2^{(0)}) = 4,5$ ) позволяет сделать вывод о том, что в системах, содержащих Cu(I), доминирующим процессом является ацидокомплексобразование, в то время как в случае Cu(II) существенный вклад в свойства раствора вносят гидратационные взаимодействия. Тогда можно ожидать, что для систем, содержащих хлорид одновалентной меди, влияние щелочного металла должно приводить к количественным различиям растворимости, а для двухвалентной меди может наблюдаться и качественное различие форм изотерм растворимости

\*Съемка EXAFS-спектров проведена автором в центре MAX-I $\mu$ B, Лунд, Швеция, катодных спектров – в химическом исследовательском центре Венгерской Академии Наук Будапешт, Rapponia University, Веспрем, Венгрия и в Королевском Технологическом институте, Стокгольм, Швеция

Влияние степени окисления меди и природы щелочного катиона  $M^+$  (гидратации иона и ионной ассоциации галогенидов  $MCl$ ) проявляется, в частности, на следующих характеристиках изотерм растворимости

- 1) формы ветвей кристаллизации бинарных хлоридов,
- 2) протяженность ветвей кристаллизации хлоридов меди,

Анализ полученных изотерм растворимости изученных систем показал, что изменение растворимости хлоридов меди при добавлении щелочных хлоридов принципиально различно в зависимости от степени окисления меди. Образование прочных хлорокомплексов приводит к резкому возрастанию растворимости монохлорида меди — во всех системах  $CuCl - MCl - H_2O$  наблюдается сильное всаливание  $CuCl$  (рис 1). В системах, содержащих хлорид двухвалентной меди, введение сильногидратированного иона лития (и, в меньшей степени, натрия) приводит к увеличению степени связанности воды в растворе и, следовательно, к высаливанию  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (рис 2). Усиление ацидокомплексобразования меди в присутствии слабогидратированных катионов калия и цезия обуславливает всаливание дихлорида меди, однако этот эффект выражен намного слабее, чем в системах, содержащих сильный комплексообразователь  $Cu^+$ .

Для более детального описания влияния щелочного металла  $M^+$  на растворимость была использована величина градиента концентраций  $dm_{CuCl_n}/dm_{MCl}$ , характеризующая интенсивность всаливания (высаливания)  $CuCl_n$  по ветви кристаллизации хлоридов меди (рис 3, 4). Положительное значение данной производной указывает на всаливание, а отрицательное — на высаливание компонента. Как видно из полученных результатов, сильное ацидокомплексобразование одновалентной меди нивелирует эффект щелочного катиона, все градиенты концентраций положительны, наблюдается всаливание  $CuCl$ . В системах, содержащих двухвалентную медь, наоборот, происходит дифференциация градиентов концентраций в результате большего влияния гидратации щелочного катиона.

Полученные данные показывают, что зависимость величины и знака производной  $dm_{CuCl_n}/dm_{MCl}$  от природы щелочного металла ( $Li^+ < Na^+ < K^+$ ) оказывается более отчетливо выраженной для систем, содержащих дигалогенид меди, причем для бромидов сильнее, чем для хлоридов. Наблюдается изменение знака  $dm_{CuCl_2}/dm_{MCl}$ , т.е. переход от высаливания к всаливанию дигалогенида меди, а также более сильное изменение этих величин при смене щелочного катиона от лития к калию.

Анализ собственных и литературных данных по растворимости в тройных водно-солевых системах, содержащих катионы-комплексообразователи ( $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и т.д.) позволил сделать вывод об общем характере отмеченной закономерности: усиление комплексобразования приводит к нивелированию эффекта щелочного катиона.

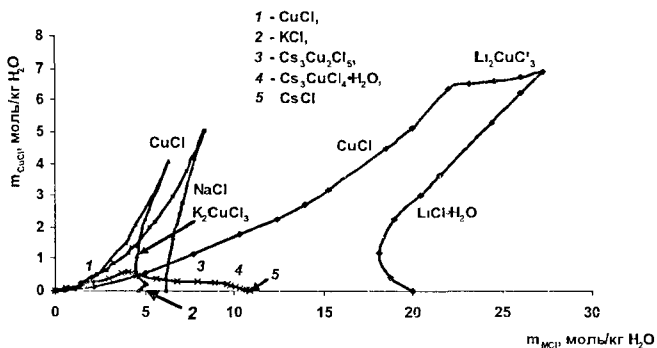


Рисунок 1 Изотермы растворимости  $\text{CuCl} - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

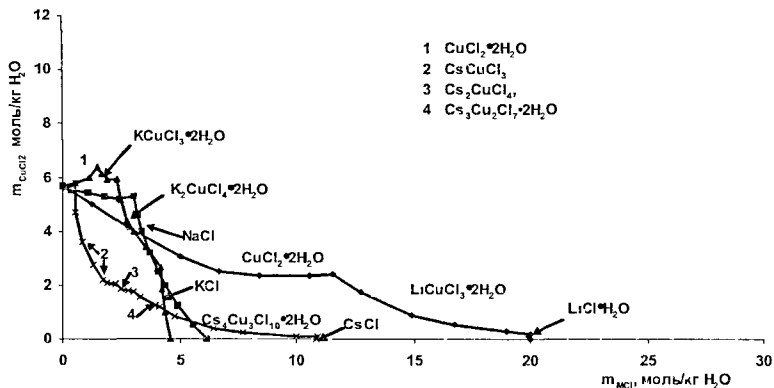


Рисунок 2 Изотермы растворимости  $\text{CuCl}_2 - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Особое внимание обращает на себя инверсия положения цезия в системах  $\text{CuCl} - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$  при концентрации  $\text{MCl}$  более 0,5 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Li}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$  вместо ожидаемого  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ) обусловлена большим вкладом процесса ионной ассоциации  $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$

Протяженность ветвей кристаллизации хлоридов меди определяется особенностями координации ионов меди в различных степенях окисления, что и наблюдается в эксперименте. Достижение больших концентраций монохлорида меди в тройных водно-солевых растворах обусловлено необходимостью существенных структурных перестроек до начала кристаллизации сложных соединений (переход

от линейных анионов  $\text{CuCl}_2^-$  к тетраэдрическим ацидокомплексам  $\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_5^{3-}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{4-}$ ) Сохранение строения координационной сферы двухвалентной меди приводит к меньшей протяженности ветвей кристаллизации  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то есть необходимая концентрация прекурсоров твердофазных комплексных галогенидов меди(II) достигается при сравнительно малых концентрациях щелочных хлоридов

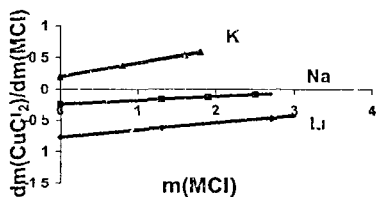


Рисунок 3 Градиент концентраций  $\frac{dm_{\text{CuCl}_2}}{dm_{\text{MCl}}}$  в системе  $\text{CuCl}_2 - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$

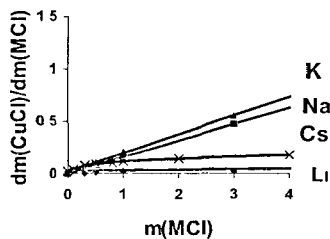


Рисунок 4 Градиент концентраций  $\frac{dm_{\text{CuCl}}}{dm_{\text{MCl}}}$  в системе  $\text{CuCl} - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$

### *Исследование влияния процессов в растворе на структуру образующейся твердой фазы*

Проведенное в работе исследование твердофазных соединений, кристаллизующихся в изученных системах, методами колебательной (ИК и КР) спектроскопии и РСА позволило сопоставить прочность связей  $\text{Cu-X}$  и  $\text{Cu-O}$  в комплексных галогенидах меди, в которых строение координационной сферы меди одинаково

В большинстве исследованных систем наблюдается кристаллизация комплексных галогенидов. Согласно развиваемым в нашей научной группе представлениям, в тройных водно-солевых системах с доминированием процессов ацидокомплексобразования могут кристаллизоваться три типа сложных солей

- 1 В случае одновременного присутствия в системе двух сильногидратированных катионов кристаллизуются структурно-вынужденные кристаллогидраты, в которых комплексные анионы меди включают молекулы воды гидратной сферы щелочного катиона,
- 2 В случае содержания в системе катионов, деструктурирующих воду и раствор и образующих непрочные ионные пары, кристаллизуются комплексные соли с внешнесферной координацией катиона  $\text{M}^+$ ,
- 3 В случае присутствия в системе щелочных катионов, образующих прочные контактные ионные пары с галогенид-ионом, кристаллизуются ком-



плексные соли, образующиеся в результате координации ионных пар  $M^+X^-$

Поскольку образование сложных твердофазных соединений является результатом протекающих в растворе взаимодействий, можно предположить, что в системах  $CuX_2 - MX - H_2O$ , где константы ассоциации  $MX$  ( $K_{асс} = 0,1 - 0,9$  для  $KX - CsX$ ) и константы устойчивости галогенидных комплексов сопоставимы, специфика щелочного металла при образовании комплексных солей меди(II) будет проявляться довольно сильно. Тогда в данных системах образуются все три типа твердофазных соединений:

I  $[Li(H_2O)_n][Cu(H_2O)X_{n-2}] - LiCuCl_3 \cdot 2H_2O, Li_2CuBr_4 \cdot 2H_2O$  – структурно-вынужденное сопряжение кристаллогидратов,

II  $[CuX_n(H_2O)_{6-n}]M_{n-2} - KCuCl_3 \cdot 2H_2O, K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O, (NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O, (NH_4)_2CuBr_4 \cdot 2H_2O, KCuBr_3$  – кристаллизация сложного соединения как результат усиления комплексобразования под влиянием структуроразрушающего действия ионов,

III  $[X_2Cu(X^-Cs^+)_n] - CsCuCl_3, Cs_2CuCl_4, CsCuBr_3, Cs_2CuBr_4$  – вхождение ионной пары  $M^+X^-$  в первую координационную сферу иона-комплексобразователя.

При образовании комплексных солей первого и второго типа межкатионные расстояния  $d_{M-X}$  должны возрасти по сравнению с суммой соответствующих ионных радиусов  $r(M^+) + r(X^-)$ , а в случае соединений третьего типа (координация ионных пар) расстояние щелочной металл–галоген не должно увеличиться. Анализ полученных в настоящей работе и литературных данных по структурам комплексных солей (табл. 1) подтверждает сделанный выше вывод.

Поскольку в системах, содержащих монохлорид меди, доминирующим типом взаимодействий является ацидокомплексобразование, в твердой фазе кристаллизуются только соединения второго типа. Сравнение межкатионных расстояний щелочной катион – галогенид с суммой соответствующих ионных радиусов подтверждает это (табл. 1). Таким образом, сильное комплексобразование одновалентной меди нивелирует влияние внешнесферного катиона на тип кристаллизующихся солей.

В системах  $CuCl-NaCl-H_2O$  и  $CuCl_2-NaCl-H_2O$  сложные твердофазные соединения отсутствуют. Малая энергия гидратации иона натрия и отсутствие у него деструктурирующего действия на раствор определяют невозможность реализации ни одного из указанных выше механизмов образования комплексных соединений.

Межкатионные расстояния существенным образом зависят от типа упаковки в кристалле, и, следовательно, не могут быть однозначной характеристикой силы связей. Из литературы известно, что частота валентных колебаний также не является оптимальным критерием прочности ковалентных связей в комплексах, поскольку обычно в каждую частоту дают вклад несколько колебаний. Наибо-

лее адекватную информацию о прочности связей медь-лиганд в комплексных галогенидах меди могут дать величины валентных силовых постоянных. Полученные в настоящей работе частоты валентных колебаний и рассчитанные силовые постоянные приведены в таблице 2

Таблица 1 Межатомные расстояния  $d_{Cu-X}$ ,  $d_{M-X}$  и суммы ионных радиусов  $r(Cu^{n+}) + r(X^-)$ ,  $r(M^+) + r(X^-)$

Соединение	$d_{Cu-X}$ , нм	$r(Cu^{n+}) + r(X^-)$ , нм	$d_{M-X}$ , нм	$r(M^+) + r(X^-)$ , нм
I. $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$	0 225, 0 234	0 254	0 297	0 257
II. $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	0 228	0 254	0 332	0 319
$KCuBr_3^*$	0 241, 0 245	0 269	0 346	0 334
$K_2CuCl_3$	0 231, 0 243	0 241	0 327	0 319
$CsCu_2Cl_3$	0 228, 0 249	0 241	0 353	0 348
$Cs_3Cu_7Br_5^*$	0 242, 0 259	0 256	0 377	0 363
III. $CsCuCl_3$	0 232	0 254	0 344	0 348
$CsCuBr_3$	0 251	0 269	0 355	0 363

\* данные, полученные в настоящей работе

Таблица 2 Средние частоты валентных колебаний ( $\nu, \text{см}^{-1}$ ) и валентные силовые постоянные связей  $Cu-X$  и  $Cu-O$  ( $K, \text{Н/см}$ )

Соединение	$\nu(\text{см}^{-1})$	$K, \text{Н/см}$	Тип связи
$Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	413 <sup>a</sup>	1 47 <sup>b</sup>	ЭКВ
	358 <sup>a</sup>	1 06 <sup>b</sup>	АКС
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	284	1 12	ЭКВ
	208	0 64	АКС
	417 <sup>a</sup>	1 48 <sup>b</sup>	ЭКВ
$LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$	274	1 01	КОНЦ
	216 5	0 73	МОСТ
	359 <sup>a</sup>	1 07 <sup>b</sup>	АКС
$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	292	1 23	ЭКВ
	199	0 58	АКС
	359 <sup>a</sup>	1 54 <sup>b</sup>	ЭКВ
$(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	302	1 33	ЭКВ
	205	0 65	АКС
	407 <sup>a</sup>	1 40 <sup>b</sup>	ЭКВ
$CuCl_2$	283	1 17	ЭКВ
	178	0 42	АКС

<b>KCuCl<sub>3</sub></b>	269	0 97	конц
	223	0 74	мост
	176	0 39	акс
<b>NH<sub>4</sub>CuCl<sub>3</sub></b>	279	1 09	конц
	227	0 91	мост
	176	0 40	акс
<b>CsCuCl<sub>3</sub></b>	266	0 93	экв
	189	0 50	акс
<b>Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub></b>	282	1 09	тетраэдр
<b>CuBr<sub>2</sub></b>	194	0 99	экв
	139	0 60	акс
<b>KCuBr<sub>3</sub></b>	203	0 91	конц
	149	0 65	мост
	131	0 56	акс
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O</b>	208	1 06	экв
	166 5	0 78	акс
	396 <sup>a</sup>	1 32 <sup>b</sup>	экв
<b>CsCuBr<sub>3</sub></b>	177 5	0 83	экв
	161	0 60	акс
<b>Cs<sub>2</sub>CuBr<sub>4</sub></b>	179 5	0 88	тетраэдр
<b>CuCl</b>	202	0 73	тетраэдр
<b>K<sub>2</sub>CuCl<sub>3</sub></b>	265	0 91	тетраэдр
	229	0 75	
<b>NH<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></b>	289	1 05	тетраэдр
	214	0 84	
<b>CsCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub></b>	286	0 93	тетраэдр
	205	0 72	
<b>Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub></b>	277	1 01	тетраэдр
	220	0 82	
<b>CuBr</b>	167	0 56	тетраэдр
<b>K<sub>2</sub>CuBr<sub>3</sub></b>	198	0 85	тетраэдр
	139	0 80	
<b>Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Br<sub>5</sub></b>	203	0 87	тетраэдр
	146	0 60	

Примечания <sup>a</sup>частоты Cu–O валентных колебаний <sup>b</sup>Cu–O валентные силовые постоянные, акс, экв, мост, конц – аксиальные, экваториальные, мостиковые и концевые связи

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие закономерности

а) связь медь-галоген в кристаллогидратах солей двухвалентной меди более прочная, чем в комплексных солях в отсутствие кристаллизационной воды. Это обусловлено тем, что межэлектронное и межлигандное отталкивание в кристаллогидратах слабее

б) природа внешнесферного катиона также заметно влияет на прочность связи Cu-X. Наблюдается ослабление связи в кристаллогидратах солей двухвалентной меди в ряду аммоний – калий – литий в соответствии с усилением поляризирующего действия внешнесферного катиона. Для комплексных бромидов двухвалентной меди влияние катионов  $M^+$  полностью аналогично отмеченному выше для хлорокомплексов меди(II).

в) прочность связи Cu-X в комплексных галогенидах одновалентной меди также уменьшается в ряду от аммония к калию и антибатна поляризирующему эффекту внешнесферного катиона.

г) при переходе от хлоридов к бромидам связь медь-галоген ослабевает вследствие увеличения размера галогенид-иона и усиления межлигандного отталкивания.

д) ослабление связей Cu-X в галогеносоединениях(II) цезия по сравнению с солями калия и аммония обусловлено образованием контактных ионных пар  $Cs^+X^-$ .

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить влияние внешнесферного катиона, ацидолиганда и присутствия кристаллизационной воды на прочность связей медь – галоген в комплексных галогенидах меди(I, II).

### *Сравнение состояния ионов меди в растворах и твердой фазе*

Согласно доминирующим в настоящее время представлениям твердая фаза зарождается в концентрированном растворе. Исследование насыщенных растворов и соответствующих кристаллизующихся соединений методом колебательной спектроскопии позволило сопоставить ближайшее окружение меди(I, II) в растворе и кристаллизующейся твердой фазе, а также выявить условия сохранения или трансформации координационной сферы иона меди в процессе перехода насыщенный раствор – твердая фаза. В качестве примера ниже (рис. 5) представлены ИК спектры твердофазных хлорокупратов(I) и (II) калия и соответствующих им насыщенных растворов. В экспериментальные спектры внесены поправки на поглощение растворителя (воды).

Сопоставление спектров показало, что для соединений одновалентной меди наблюдается высокое сходство спектров насыщенных растворов и соответствующей твердой фазы, свидетельствующее о сохранении состава и формы координационного полиэдра иона меди(I) при переходе раствор – твердая фаза. Для соединений меди(II) получена противоположная картина. Для теоретически возможных аквагалогеносоединений в растворах был проведен расчет частот валентных колебаний Cu-X, в котором использовались силовые постоянные, полученные для твердофазных соединений меди. Результаты показали, что увеличение числа молекул  $H_2O$  в первой координационной сфере приводит к сдвигу колебательных полос Cu-X в сторону более высоких частот. Таким образом, выявленный экспериментально существенный сдвиг и уширение полос погло-

щения в ИК спектрах меди(II) при переходе от твердой фазы к раствору свидетельствуют о значительном изменении ближайшего окружения иона меди (замене хлоролиганда на воду) и о сосуществовании нескольких форм комплексов в насыщенном растворе

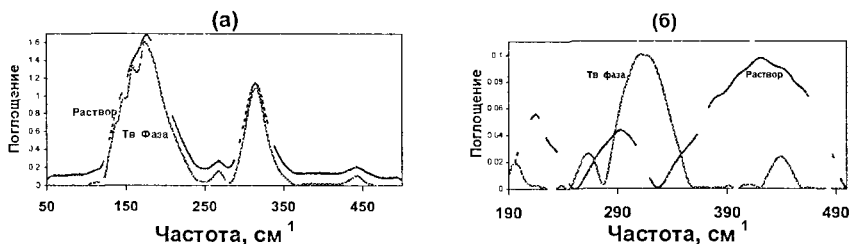
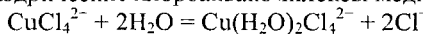


Рисунок 5 Колебательные ИК спектры насыщенных растворов и соответствующей твердой фазы (а)  $K_2CuCl_4$ , (б)  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ , --- — раствор, — — твердая фаза)

Методом дилатометрического титрования изучены объемные эффекты растворения твердофазных комплексных галогенидов меди(I, II). В момент фазового перехода наблюдается уменьшение объема системы, связанное с координацией ионами дополнительного количества воды при переходе из твердой фазы в раствор и последующим замещением галоген-лигандов на воду в ближайшем окружении меди. Наиболее резкое уменьшение объема наблюдается в случае тетрахлорокупрата(II) цезия  $Cs_2CuCl_4$ , что связано с дополнительной перестройкой существующего в твердой фазе тетраэдрического хлорокомплекса в октаэдрические хлороаквакомплексы меди(II)



В системах, содержащих монохлорид меди, изменение объема системы в процессе фазового перехода меньше, чем для двухвалентной меди, что указывает на сохранение координационной сферы иона  $Cu^+$  при растворении твердофазных комплексных соединений. Таким образом, величина объемного эффекта обладает высокой чувствительностью к изменению состава и строения комплексов при переходе твердая фаза – раствор, и подтверждает вывод, сделанный на основании спектральных данных.

Как было отмечено выше, сопоставление колебательных спектров растворов и твердой фазы выявило существенную трансформацию координационной сферы меди(II). С помощью метода EXAFS-спектроскопии впервые исследованы состав и строение ближайшего окружения иона  $Cu^{2+}$  в насыщенных растворах соединений  $Li_2CuBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $KCuBr_3$ ,  $(NH_4)_2CuBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $LiCuCl_3 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  и  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  (табл. 3)

Результаты показали, что составы галогенидных комплексов двухвалентной меди в растворе и твердой фазе различны. Во всех системах формирование твердой фазы происходит при доминировании в насыщенном растворе анионных форм комплексов. Сопоставление полученных межатомных расстояний медь-галоген в насыщенных растворах с данными рентгеноструктурного анализа твердофазных комплексных соединений показало, что в большинстве систем доминируют моноядерные комплексы. Только в системе, содержащей галогениды лития, возможно образование полиядерных частиц.

Таблица 3 Структура координационной сферы иона  $\text{Cu}^{2+}$  в насыщенных растворах

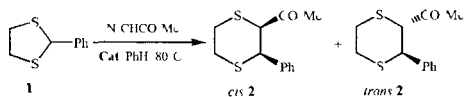
Соединение	Коорд. число	$d_{\text{Cu-X}}$ , нм	Соединение	Коорд. число	$d_{\text{Cu-X}}$ , нм
$\text{Li}_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{LiCuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Cu-O <sub>эkv</sub>	1 58(11)	0 200(1)	Cu-O <sub>эkv</sub>	1 06(12)	0 205(1)
Cu-Br <sub>эkv</sub>	2 42(14)	0 243(1)	Cu-Cl <sub>эkv</sub>	2 94(12)	0 230(1)
Cu-O <sub>акс</sub>	2 00(16)	0 241(2)	Cu-O <sub>акс</sub>	2 00(14)	0 259(1)
$\text{KCuBr}_3$			$\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Cu-O <sub>эkv</sub>	2 56(12)	0 194(1)	Cu-O <sub>эkv</sub>	2 88(12)	0 198(1)
Cu-Br <sub>эkv</sub>	1 44(10)	0 239(1)	Cu-Cl <sub>эkv</sub>	1 12(12)	0 229(1)
Cu-Br <sub>акс</sub>	2 00(14)	0 344(1)	Cu-Cl <sub>акс</sub>	2 00(14)	0 290(1)
$(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Cu-O <sub>эkv</sub>	2 64(11)	0 193(1)	Cu-O <sub>эkv</sub>	2 71(12)	0 196(1)
Cu-Br <sub>эkv</sub>	1 36(14)	0 236(1)	Cu-Cl <sub>эkv</sub>	1 29(12)	0 226(1)
Cu-Br <sub>акс</sub>	2 00(14)	0 345(1)	Cu-Cl <sub>акс</sub>	2 00(14)	0 291(1)

Совокупность данных колебательной и EXAFS спектроскопии позволяет заключить, что сильное ацидокомплексобразование определяет высокое сходство галогенидных комплексов меди(I) в растворе и твердой фазе. Существенный вклад гидратационных взаимодействий обуславливает изменение состава координационной сферы иона  $\text{Cu}^{2+}$  при переходе из твердой фазы в раствор.

### Исследование каталитических свойств соединений меди(I, II), кристаллизующихся в изученных системах

Каталитические свойства комплексных соединений меди были протестированы на примере реакции метилдиазоацетата с 2-фенил-1,3-дитиолоном с обра-

зованием *цис*- и *транс*-изомеров метилового эфира 3-фенил-1,4-дитиан-2-карбоновой кислоты



Данная реакция протекает с участием комплексных галогенидов меди в качестве катализатора, образующего связь с субстратом (метилдизаоацетатом) Можно ожидать, что ослабление связи медь-галоген должно способствовать замещению в первой координационной сфере меди галогенид-иона на субстрат и, следовательно, приводить к увеличению каталитической активности соединений меди Проведенные эксперименты подтвердили данное предположение (табл 4)

Таблица 4 Каталитические свойства соединений меди и родия

Cat	K(CuX) (H/cm)	Выход, % (cis/trans)
<b>Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub></b>		<b>42.0</b> (5/1)
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	1.17 0.42	30.5 (1/1)
<b>Cs<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub></b>	1.09	37.9 (1/1)
<b>CsCuCl<sub>3</sub></b>	1.03 0.5	<b>44.9</b> (1/1)
<b>KCuCl<sub>3</sub></b>	1.01 0.74	<b>43.4</b> (1/0.9)

Для сравнения приведен выход продуктов реакции в присутствии традиционно используемого катализатора Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> Применение галогенидных комплексов меди дает практически те же выходы, а в отдельных случаях – даже более высокие Это позволяет заменить дорогостоящий ацетат родия более доступными соединениями меди Таким образом, при анализе каталитических свойств галогенидных комплексов меди выявлена антибатная зависимость между прочностью связи медь-галоген и каталитической активностью соединений меди и показана возможность успешного использования более дешевых медно-галогенидных катализаторов с высокой эффективностью

## Основные результаты и выводы.

1 Впервые экспериментально определены изотермы растворимости для систем  $\text{CuCl} - \text{MCl} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ) при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Выполнен рентгеноструктурный анализ твердофазных комплексных галогенидов меди  $\text{KCuBr}_3$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{K}_2\text{CuBr}_3$ . Сняты колебательные (ИК) и КР спектры твердофазных соединений меди, ИК и EXAFS спектры насыщенных водных растворов. Рассчитаны валентные силовые постоянные связей  $\text{Cu-X}$ ,  $\text{Cu-O}$  в твердофазных комплексных галогенидах меди(I, II). Измерены объемные эффекты растворения кристаллизующихся в изученных системах соединений меди.

2 Показано, что влияние природы щелочных катионов на форму изотерм растворимости обусловлено различной устойчивостью галогенидных комплексов  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Cu(II)}$ . Более сильное ацидокомплексобразование меди(I) приводит к ослаблению влияния щелочного катиона на растворимость моногалогенида меди.

3 Предложена модель формирования комплексных галогенидов меди в зависимости от соотношения процессов гидратации, ацидокомплексобразования меди и ассоциации щелочных галогенидов. Показано, что в системах  $\text{CuX}_2 - \text{MX} - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются три типа комплексных солей: **I** – структурно-вынужденные кристаллогидраты –  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_{n-2}]$ , **II** – комплексные соли с внешнесферной координацией иона  $\text{M}^+$  –  $[\text{CuX}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]\text{M}_{n-2}$ , **III** – комплексы, образующиеся в результате координации ионных пар  $\text{M}^+\text{X}^- - [\text{X}_2\text{Cu}(\text{X}^-\text{Cs}^+)_n]$ . Доминирование ацидокомплексобразования в системах, содержащих моногалогениды меди, определяет единый тип кристаллизующихся в них комплексных соединений (тип **II**).

4 Сформулированы условия, определяющие изменение состава и структуры химических соединений при переходе раствор  $\rightarrow$  твердая фаза. Показано, что сильное ацидокомплексобразование в системах, содержащих монохлорид меди, определяет сохранение тетраэдрических хлорокомплексов меди(I). В случае более слабого комплексобразования (дигалогениды меди) наблюдается изменение соотношения галогенидо- и аквалигандов в октаэдрическом окружении меди(II) в процессе фазового перехода.

5 Установлено, что наличие кристаллизационной воды приводит к увеличению прочности связи  $\text{Cu-X}$  в кристаллогидратах по сравнению с безводными комплексными галогенидами меди. Выявлена антибатная зависимость между прочностью связи  $\text{Cu-X}$  и поляризующим действием внешнесферного катиона. Особое положение в этом ряду галогенocupратов(II) цезия обусловлено сильной ассоциацией галогенидов цезия.

6 Выявлено, что величина объемного эффекта отражает изменение состава и строения комплексов при переходе твердая фаза – раствор. В системах, содержащих монохлорид меди, изменение объема незначительно по сравнению с



медью(II), что указывает на сохранение состава и строения координационной сферы иона  $\text{Cu}^+$ . Максимальное уменьшение объема в случае  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$  обусловлено изменением координационного полиэдра меди (от тетраэдрического в твердой фазе к октаэдрическому в растворе)

7 Показана возможность использования комплексных галогенидов меди как высокоэффективных катализаторов органических реакций. Установлена антибатная зависимость между каталитической активностью комплексов меди и прочностью связи медь-галоген

*Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:*

*В журналах, рекомендованных ВАК*

1 Степакова Л В, Скрипкин М Ю *Растворимость в системе  $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$*  //Журнал неорганической химии 1999 Т 44 № 2 С 325-326

2 Скрипкин М Ю, Черных Л В, Степакова Л В *Влияние хлоридов щелочных металлов на растворимость в трошых водно-солевых системах, содержащих монохлорид меди* // Журнал прикладной химии 2002 Т 75 Вып 7 С 1069-1071

3 Степакова Л В, Скрипкин М Ю, Черных Л В, Гусев И М *Влияние степени окисления меди на фазовые равновесия раствор-твердая фаза в системах  $\text{CuCl}_x\text{-MCl-H}_2\text{O}$*  //Журнал общей химии 2006 Т 76 Вып 4 С 540-544

4 Степакова Л В, Скрипкин М Ю, Черных Л В *Сравнительный анализ растворимости в системах  $\text{CuCl-MCl-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  ( $M^+ = \text{Li}^+ - \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ )* // Журнал прикладной химии 2006 Т 79 Вып 4 С 560-564

5 Chernych L V, Skripkin M Yu, Stepakova L V *Solubility of the systems  $\text{CuCl-MCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2\text{-MCl-H}_2\text{O}$  ( $M^+ = \text{Li}^+ - \text{Cs}^+$ ), the forms and stabilities of complex salts* //Eighth International Symposium on Solubility Phenomena Abstracts Japan, 1998 P 69

6 Степакова Л В, Скрипкин М Ю *Закономерности изменения растворимости в системах  $\text{CuCl-MCl-H}_2\text{O}$*  // III Научная сессия УНЦХ СПбГУ СПб, 1998 С 114-115

7 Скрипкин М Ю, Черных Л В, Степакова Л В *Влияние степени окисления гетеровалянтного металла на свойства трошых водно-солевых систем* //Международная конференция «Физико-химический анализ жидкофазных систем» Саратов, 2003 С 98-99

8 Черных Л В, Скрипкин М Ю, Степакова Л В *Физико-химическое и спек-*

*спектральное исследование комплексообразования меди (II) в системах  $CuX_2-MX-H_2O$  ( $X^- = Br^-, Cl^-$ ,  $M^+ = Li^+ - Cs^+$ ) // XXI Международное Чугаевское совещание по химии координационных соединений Киев, 2003 С 124-125*

9 Skripkin M Yu, Chernykh L V, Stepakova L V, Nikolacva E A, Sokolova O B *Effect of competing hydration and solvation on solid phase formation in SALT- $H_2O$  - DMSO systems // 28<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry Abstracts Hungary, 2003 P 167*

10 Скрипкин М Ю, Степакова Л В, Черных Л В *Спектроскопическое исследование комплексных хлоридов меди(I) и меди(II) // XXII Международное Чугаевское совещание по химии координационных соединений Кишинев, 2005 С 497-498*

11 Stepakova L V, Skripkin M Yu, Chernykh L V *Effect of copper oxidation state on the properties of  $CuCl_n-MCl-H_2O$  systems // 29<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry Abstracts Slovenija, 2005 P 117*

12 Гусев И М, Степакова Л В, Скрипкин М Ю *Использование галогенидов аммония для концентрирования соединений одновалентной меди в жидкой фазе // Научно-техническое творчество студентов вузов Материалы Всероссийского смотря-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика 2005» Новочеркасск, Изд-во ЮРГТУ, 2005 С 36-40*

13 Гусев И М, Степакова Л В *Влияние щелочных галогенидов на растворимость галогенидов меди в тройных водно-солевых системах // Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2006» Химия Том 2 М, 2006 С 110*

14 Степакова Л В, Скрипкин М Ю, Минк Я *Спектрохимическое исследование комплексных галогенидов меди в твердой фазе и насыщенных растворах // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» Тезисы докладов Красноярск, 2006 С 89-90*

15 Кинжалов М А, Гореева Ф Р, Степакова Л В, Скрипкин М Ю, Степак А В *Изучение каталитических свойств некоторых солей меди(I,II) на примере реакции 2-фенил-1,3-дигидогана с метилдиазоацетатом // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» Материалы конференции СПб, 2006 С 516*

16 Stepakova L V, Skripkin M Yu, Gusev I M, Chernykh L V *Effect of copper oxidation state on the transformation of chemical species during solution-solid transition in  $CuCl_n-MCl-H_2O$  ( $X^- = Cl^-, Br^-$ ,  $M^+ = Li^+ - Cs^+$ ) systems // 12<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes Abstracts Germany, 2006 P 44*

17 Skripkin M Yu, Chernykh L V, Rozmanov D A, Zamyatin I V, Stepakova L V *The factors determining the absence of double salts in ternary aqueous chloride systems // 12<sup>th</sup> International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes Abstracts Germany, 2006 P 61*

18 Степакова Л В , Скрипкин М Ю , Бурков К А *Объемные эффекты переходов твердая фаза — раствор в системах  $MCl-SiCl_4-H_2O$*  // I Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) Тезисы докладов Иваново, 2006 С 81

Подписано к печати 29.03.2007 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная. Печать  
ризографическая. Объем 1 усл. пл. Тираж 100 экз. Заказ 3956. Отпечатано в отделе  
оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ с оригинал-макета заказчика 198504, Санкт-  
Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 26