

УДК 547.781:546.3(04)

Кыдырмаева Назира Шыйтыевна,

д. х. н., профессор

Бердалиева Жылдыз Имакеевна,

к.х.н., с.н.с

Аламанова Элмира Азисбековна,

к.х.н.

Kydyrmaeva Nazira Shyitievna,

doctor of chemical sciences, professor

Berdaliev Zhyldyz Imakeevna,

candidate of chemical sciences, senior researcher

Alamanova Elmira Azisbekovna,

candidate of chemical sciences

*Институт химии и фитотехнологии НАН КР
КР УИАнын Химия жана фитотехнология институту
Institute of Chemistry and Phytotechnologies of the NAS KR*

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИМИДАЗОЛА

ИМИДАЗОЛДУН КООРДИНАЦИЯЛЫК БИРИЛЕКТЕРИНИН ДИРИЛДӨӨ СПЕКТРЛЕРИ ЖАНА АНЫН ӨЗГӨЧӨЛҮКТӨРҮ

VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE FEATURES OF IMIDAZOLE COORDINATION COMPOUNDS

Аннотация. Проведен сравнительный анализ колебательных спектров, синтезированных комплексных соединений металлов и некоординированного лиганда – имидазола. В результате выяснилось, что частоты валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{N})$ смещены на $\sim 10\text{-}35\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область, что свидетельствует о координации имидазола в металлокомплексах посредством одного из двух атомов азота имидазольного цикла. Кроме того, проведено сравнение спектров хлоридных, сульфатных и нитратных комплексов Cu, Ni, Zn, Cd со спектрами нитратных комплексов Mg и Ca, что подтвердило предположение о монодентатной координации лиганда с атомом комплексообразователем только через пиридиновый атом азота имидазольного цикла.

Ключевые слова: имидазол, лиганд, комплексные соединения, колебательные спектры, спектры поглощения, координация, валентные колебания.

Аннотация. Координацияланбаган имидазолдун лиганды жана синтезделип алынган металлдардын комплекстик бирикмелеринин термелүү спектрлерине салыштырма анализ жүргүзүлдү. Натыйжада, $\nu(\text{C}=\text{N})$ валенттик термелүүлөрдүн жыштыктары $\sim 10\text{-}35\text{ см}^{-1}$ ге жогорку жыштыктуу аймакка жылдырылганы белгилүү болду, бул металл комплекстериндеги имидазолдук циклдеги азот атомунун бири аркылуу координацияланышын көрсөтөт, мындан тышкары Cu, Ni, Zn, Cd хлориддик, сульфаттык жана нитраттык комплекстеринин спектрлери Mg жана Ca нитраттык комплекстеринин спектрлери менен салыштырылып,

пиридин азот атому аркылуу монодентаттык координацияда гана комплекс түзөөрү жөнүндө божомол ырасталды.

Негизги сөздөр: имидазол, лиганд, комплекстүү бирикмелер, термелүү спектрлери, абсорбциялык спектрлер, координация, валенттик термелүүлөр.

Abstract. A comparative analysis of the vibrational spectra of synthesized complex metal compounds and a non-coordinated ligand - imidazole - was carried out. As a result, it turned out that the stretching frequencies $\nu(\text{C}=\text{N})$ are shifted by $\sim 10\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ to the high-frequency region, which indicates the coordination of imidazole in metal complexes through one of the two imidazole ring's nitrogen atoms. Moreover, the spectra of chloride, sulfate, and nitrate complexes of Cu, Ni, Zn, and Cd were compared with the spectra of nitrate complexes Mg and Ca, which confirmed the assumption of monodentate coordination of the ligand with the central atom only through the imidazole ring's pyridine nitrogen atom.

Key words: imidazole, ligand, complex compounds, vibrational spectra, absorption spectra, coordination, stretching vibrations.

Одним из приоритетных направлений развития химии координационных соединений является разработка методов синтеза соединений с уже известными лекарственными препаратами, так как это может позволить расширить спектр действия и снизить токсичность лекарственных средств. Основное положение в этом направлении занимают исследования, связанные с получением новых биологически активных соединений и изучению химических свойств реакционноспособных субстратов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений [1].

К числу таких реакционноспособных субстратов можно отнести соединения, содержащие имидазольный цикл, которые характеризуются широким спектром биологической активности и проявляют антигельминтные, противовирусные свойства, а также высокую противотуберкулезную активность.

Исходя из этого, основное внимание в данной статье будет уделяться исследованию колебательных спектров имидазола и его комплексных соединений.

В молекуле имидазола имеется два атома азота: «пиррольный», «пиридиновый», которые имеют неподеленные электронные пары и различаются по своим свойствам. Неподеленные электронные пары атома азота пиррольного типа участвует в

образовании ароматической π -системы и поэтому не принадлежит только одному атому азота, а распределена по всему циклу. Это означает, что электронная пара делокализована. Тогда как у пиридинового атома азота неподеленная электронная пара локализована и не участвует в образовании π -связей. Поэтому при образовании координационных связей донором электронной пары может быть только этот атом [2].

На основании изучения ИК спектра комплексов имидазола с хлоридами Cu, Ni, Zn, Cd установлено следующее: исчезновение полос поглощения в области $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, характерных для валентных колебаний сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ и указывает на снятие делокализации электронной плотности внутри имидазольного кольца при переходе от некоординированного лиганда к комплексным соединениям, высокочастотный сдвиг (на $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$) и усиление интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям азольного кольца ($1450\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$), дает основание утверждать, что координация атомов металла с лигандом происходит через пиридиновый атом азота имидазола. Интенсивные полосы поглощения при 455 cm^{-1} Cu, 610 cm^{-1} Co, 590 cm^{-1} Ni и 550 cm^{-1} Zn отнесены к колебаниям связи $\text{Me}\leftarrow\text{N}$, полосы валентных колебаний при $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ соответствует колебаниям NH-группы,

валентные колебания $\nu(\text{Me-Cl})$ при 275 см^{-1} Cu, 315 см^{-1} Co, 301 см^{-1} (Ni) и $250, 240 \text{ см}^{-1}$ Zn (II) смещаются в низкочастотную

область на $20\text{-}20\text{см}^{-1}$, что свидетельствует о непосредственной координации хлор-иона к ионам металлов (табл. 1).

Таблица 1. Характеристические частоты и их отнесение в ИК спектрах хлоридных комплексов имидазола

Отнесение, см^{-1}	$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$	$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$	$[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2$
$\nu(\text{M-Cl})$ мостиковый	220	250, 232	205, 195
$\nu(\text{M-Cl})$ концевой	295, 270	301, 315	250, 240
$\nu(\text{M}\leftarrow\text{N})$	455	590	550

При исследовании колебательных спектров хлоридных комплексов Cu, Ni и Zn установлено, что молекула имидазола координирована монодентатно через гетероатом азота, атомы хлора являются мостиковыми, причем один атом хлора образует мостик между атомами металлов типа Me-Cl-Me , другой - концевую связь Me-Cl [3]. Таким образом, устанавливаются

две конфигурации комплексов (рис. 1а,б): в первом случае мономерно-тетраэдрическое строение (рис. 1а), где участвуют два монодентатно координированных пиридиновых атома азота, а ионы хлора образуют концевые связи, располагаясь в транс-положении вокруг катиона; во втором случае полимерно-октаэдрическое с наличием двух мостиковых атомов хлора и монодентатной координацией молекулы имидазола (рис. 1б).

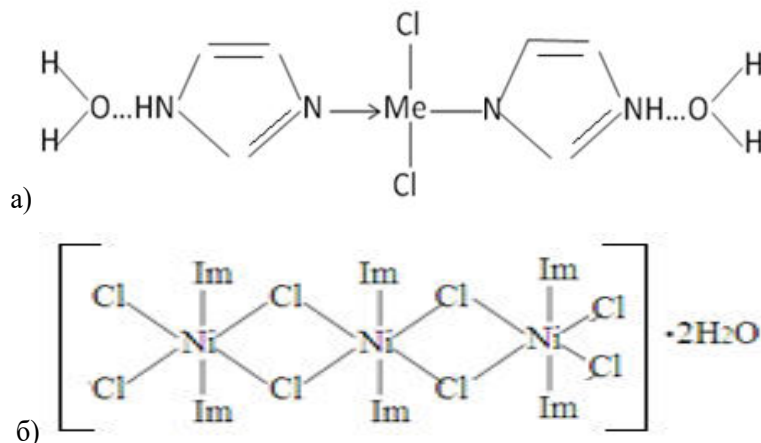


Рис. 1. Тетраэдрическое (а) и октаэдрическое (б) строения координационных узлов комплексов состава 1:2:2 ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}$), 1:2 ($\text{Me}=\text{Zn}$)

Следовательно, для хлоридных комплексов состава 1:2:2 и 1:2, координационный полиэдр дополняется до октаэдра четырьмя атомами хлора, которые создают мостиковую связь, образуя при этом бесконечные полимерные цепи.

В колебательных спектрах сульфатных комплексов наблюдается сдвиг в высо-

кочастотную область валентных колебаний циклических C=N , C=C и C=N связей на $10\text{-}35 \text{ см}^{-1}$, $20\text{-}35 \text{ см}^{-1}$ и на 20 см^{-1} , внеплоскостных колебаний имидазольного кольца на $15\text{-}20\text{см}^{-1}$, что подтверждает координацию имидазола с металлами посредством пиридинового N-атома (таблица 2).

Таблица 2. Колебательные частоты (см^{-1}) имидазола и сульфатных комплексов

Соединение	$\nu(\text{N-H,OH})$	$\nu_{\text{цикл}}$	$\nu_{\text{цикл}}$	ρ_{NH}	$\tau_{\text{цикл}}$	ν (SO_4^{-2})	δ (SO_4^{-2})	ν_3 (SO_4^{-2})	ν_4 (SO_4^{-2})	ν_{OH^-}	δ_{OH^-}
L	3200-2600	1450	1405	630	425	-	-	-	-	-	-
$\text{CuL}_6\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$	3350-2600	1476	1435	630	440	1130	632	-	-	3350	1632
$\text{CoL}_6\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	3250-2650	1482	1435	623	445	1125	630	-	-	3250	1630
$\text{NiL}_6\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	3125-2650	1495	1436	625	450	1120	625	-	-	3120	1625
MnL_2SO_4	3300-2450	1476	1428	628	442	1122	630	-	-	3300	1628
ZnL_2SO_4	3350-2650	1475	1435	630	440	-	-	1120	460	3350	1620
$\text{CdL}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	3300-2600	1480	1430	627	445	-	-	1120	455	3300	1625

В ИК спектрах сульфатных комплексных соединений имидазола присутствуют полосы поглощения кристаллизационной воды $\nu_{\text{OH}} \sim 3350 \text{ см}^{-1}$, δ_{HOH} при $1650\text{-}1620 \text{ см}^{-1}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ при $540\text{-}510 \text{ см}^{-1}$ и это означает, что молекулы воды находятся в виде кристаллогидратов.

Форма и характер этих полос поглощений дает возможность предполагать, что сульфат-ион во всех комплексах сохраняет свою ионную форму, находясь во внешней сфере координационного соединения, что доказывается полосами

поглощения валентных ($1020\text{-}1145 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($545\text{-}625 \text{ см}^{-1}$) колебаний свободной сульфатной группы [4].

На основании вышеизложенного можно заключить, что в пространственных моделях комплексов состава 1:6:2 молекула имидазола присоединяется через шесть атомов азота пиридинового цикла к катионам металлов. При этом координационный полиэдр катионов имеет октаэдрическую конфигурацию, структуру можно представить следующим образом (рис. 2).

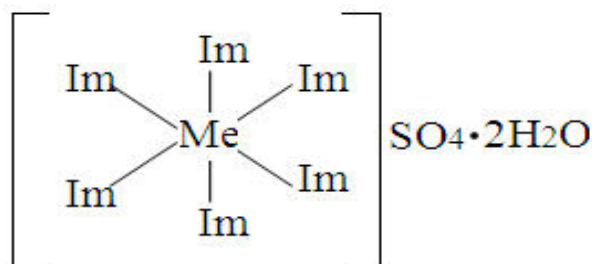


Рис. 2. Схема строения координационных узлов в комплексах состава 1:6:2 $MeL_6SO_4(H_2O)_2$

В спектрах сульфатных комплексов $CuL_2SO_4(H_2O)_2$ (I) и $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ (II) наблюдаются широкие, интенсивные, расщепленные полосы поглощения в области 660 и 1065, 1165(I) и 613, 640 и 995-1150 cm^{-1} (II). Эти полосы относятся к колебанию $\nu_3(-SO_4^{2-})$ –сульфат-иона. Этот факт указывает на понижение симметрии сульфат-иона от T_d до C_{2v} , вследствие координации с металлом: причем такое расщепление полос ν_3 – характерно для мостиковой бидентатной структуры SO_4^{2-} - групп. Такое существенное

расщепление полос поглощения указывает на внутрисферную координацию сульфат – иона в комплексах. В результате установлено, что в комплексах $CuL_2SO_4(H_2O)_2$, $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ координационный полиэдр Cu^{2+} и Cd^{2+} представляет собой октаэдр, состоящий из двух монодентатно-координированных атомов азота имидазольного цикла и четырех атомов кислорода бидентатно-координированных сульфат-ионов. В комплексе $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ сульфат-ионы проявляют бидентатно-хелатные свойства (рис. 3).

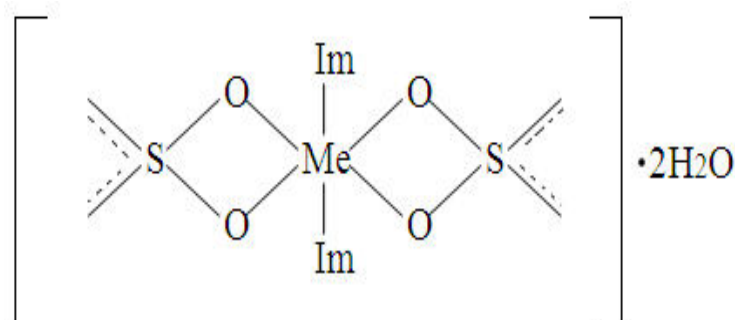


Рис.3. Схема строения координационных узлов $MeL_2SO_4(H_2O)_2$

Сопоставление ИК спектров имидазола и их нитратных комплексов $[MeL_4](NO_3)_2 \cdot (H_2O)_2$, где Me – Co, Zn, Mg, Ca показало значительный сдвиг полос валентных $\nu(C=N)$ при 1490-1587 cm^{-1} и деформационных колебаний гетероцикла $\nu(C=N)$ при 750 cm^{-1} в высокочастотную область на 15-25 cm^{-1} и 20-30 cm^{-1} , соответственно. Смещение валентных колебаний гетерокольца к высоким частотам при одновременном

изменении интенсивности полос деформационных колебаний дает основание утверждать, что координация металла с лигандом происходит через пиридиновый атом азота гетероцикла, который проявляет себя как монодентатный лиганд [5]. Кроме того, появляется новая, отсутствующая у свободного лиганда, полоса валентного колебания связи $Me \leftarrow N$ в пределах полос поглощений 425-447 cm^{-1} , которая свидетельствует в ком

плексообразовании через атом гетероцикла (таблица 3). При этом координационный полиэдр металлов имеет слегка искаженный тетраэдр, в котором металлы окружены че-

тырьмя монодентатно-координированными атомами азота гетероцикла, а нитрат-ионы и молекулы воды находятся во внешней координационной сфере (рис. 4).

Таблица 3. Характеристические частоты (см^{-1}) в спектрах лиганда и их комплексов

Соединение	ν , (NH,OH)	ν , цикл	ν , цикл	τ , N-H	ν , NO_3	δ , NO_3^-	ν , OH-	δ , OH-	ν , Me-N
L(имидазол)	3200-2600	1580	1400	625	-	-	-	-	-
$[\text{CuL}_6](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3448-2500	1597	1478	615	1383	747	3448	1597	470
$[\text{NiL}_6](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3136-2857	1537	1488	618	1384	765	3136	1581	445
$[\text{CoL}_6](\text{NO}_3)_2$	3188-2854	1537	1488	615	1384	747	-	-	440
$[\text{CdL}_6](\text{NO}_3)_2$	3214-2601	1680	1587	636	1372	749	-	-	450
$[\text{CoL}_4](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	3131-2383	1681	1541	620	1325	749	3131	1604	435
$[\text{ZnL}_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3298-2608	1534	1490	608	1382	725	3200	1620	425
$[\text{ZnL}_2](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3354-2396	1703	1504	644	1375	758	3354	1504	425
$[\text{MgL}_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3203-2606	1538	1437	615	1323	748	3203	1608	455
$[\text{CaL}_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3497-2578	1587	1433	656	1358	751	3450	1640	447
$[\text{MgL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	3118	1574	1419	669	-	-	3118	1633	-
$[\text{CaL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	3253-2614	1575	1433	659	-	-	3253	1641	-

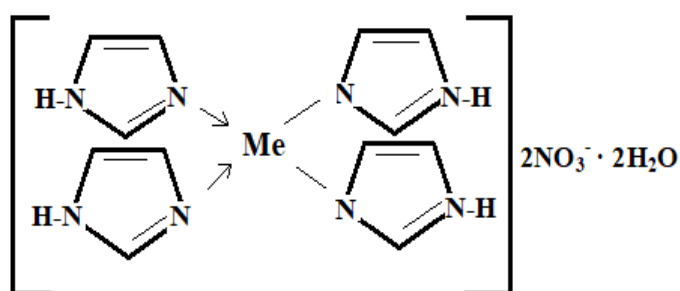


Рис. 4. Координационный полиэдр комплексов

$[\text{MeL}_4](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, Me = Zn, Mg, Ca.

В спектрах нитратных безводных $[\text{CoL}_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{CdL}_6](\text{NO}_3)_2$ и гидратированных комплексов $[\text{CuL}_6](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{NiL}_6](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ имидазола наблюдается сдвиг в коротковолновую область колебаний

циклических $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\delta(\text{C}-\text{N})$ – связей на $15\text{-}20\text{ см}^{-1}$, а также внеплоскостных колебаний имидазольного цикла $\tau_{\text{цикл}}(\text{C}-\text{N})$ на $20\text{-}25\text{ см}^{-1}$. Появляются новые полосы поглощения валентного колебания $\text{Me}-\text{N}$ при $470\text{-}450\text{ см}^{-1}$, подтверждающих координацию гетероцикла с металлами посредством

азота (N3). В комплексных соединениях Cu и Ni состава 1:6:2 присутствуют некоординированные полосы поглощения кристаллизационной воды: $\nu_{(\text{OH})}$ около 3450см^{-1} , $\delta_{(\text{OH})}$ при $1597\text{-}1625\text{см}^{-1}$, $\rho\text{H}_2\text{O}$ при $510\text{-}540\text{см}^{-1}$. В

комплексах нитрат-ион не координируется с центральным атомом, располагаясь во внешней сфере, что указывает отсутствие полос поглощения $\text{Me}\leftarrow\text{O}$ для комплексов нитрата меди и никеля, проявляемых в области $750\text{-}650\text{см}^{-1}$ [5] (рисунок 5).

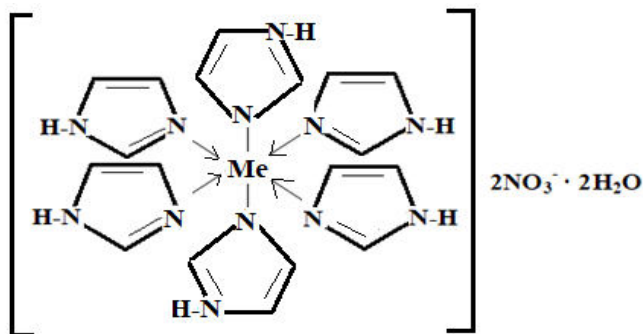


Рис. 5. Координационный полиэдр комплексов: а) $[\text{MeL}_6](\text{NO}_3)_2$, $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cd}$; б) $[\text{MeL}_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Cu(II)}, \text{Ni}$.

На основании анализа вышеуказанных данных, с большой вероятностью, можно сделать заключение, что комплексные соединения окружены шестью монодентат-

но-координированными атомами азота (N3) имидазола так, что весь полиэдр представляет собой октаэдр, образуя шестичленные металлоциклы.

Литература

1. Общая органическая химия. Под. ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. Т.8. Азотсодержащие гетероциклы. –М.: Химия, 1985.
2. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. /О механизме процесса переноса протона в имидазоле // Журнал структурной химии. 2007. Том 48, №4, С.674-685.
3. Малабаева, А. М. Шыйтыева Н. К., Бердалиева Ж. И. /Синтез, спектроскопическая характеристика и кристаллическая структура координационного соединения хлорида меди (II) с имидазолом // Национальная ассоциация ученых, часть I. - Екатеринбург, 2016. - № 5(21) - С.150-155.
4. Малабаева, А. М. Шыйтыева Н. К., Бердалиева Ж. И., Аламанова Э.А. /Координационные соединения сульфатов бивалентных металлов с азотсодержащим гетероциклическим лигандом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. РФ, г.Москва, 2018, №12
5. Аламанова Э.А., Шыйтыева Н. К., Бердалиева Ж. И. Малабаева, А. М. /Комплексные соединения нитратов магния и кальция с имидазолом: синтез и физико-химические свойства // Научные исследования в Кыргызской Республике. Электронный журнал ВАК КР. Бишкек, 2021, №1, Ч.1
6. E. Alamanova, N. Shyytyeva Zh. Berdalieva et all. /Coordination Polymer of Cobalt (II) Nitrate with Imidazole: Synthesis, Properties and Crystal Structure // Journal of Crystallization Process and Technology. – 2021. – Vol. 10. – P. 1-9.
7. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. –М.: Мир, 1991. -536с.