

Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М., Аламанова Э.А.

БЕНЗИМИДАЗОЛ МЕНЕН ЖЕЗДИН КОМПЛЕКСТЕРИНДЕ ЭЛЕКТРОНДУК СПЕКТРЛЕРДИН СИЌИРИЛИШИ

Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М., Аламанова Э.А.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Shyityeva N., Sulaimankulovov K. S., Berdalieva J.I., Malabayeva A.M., Alamanova E. A.

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRUMS OF COMPLEXES OF COPPER BENZIMIDAZOLE

УДК: 541.77.01.5

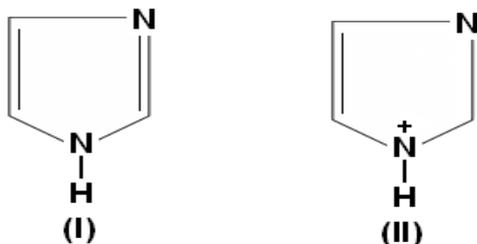
Макалада бензимидазол менен жездин комплекстеринде электрондук спектрлердин сиңирлиши каралган.

Методом электронной спектроскопии проведено сравнительное исследование чистого бензимидазола и его медных комплексов в растворах. Установлено, что положение полос поглощения оптических спектров исследованных соединений типичны для высокоспинового состояния иона меди в октаэдрическом окружении с сильным тетрагональным искажением.

The method of electronic spectroscopy conducts comparative research pure benzimidazole and its copper complexes in solutions. It is established that position of strips of absorption of optical spectra of the investigated connections are typical for high-spin state conditions of an ion of copper in an octahedral environment with strong tetragonal distortion.

С целью получения дополнительных сведений о строении, конфигурации новых комплексов были сняты электронные спектры бензимидазола и его комплексов, полученных на основе солей меди.

Из литературы [1] известно, что бензимидазол в ближнем ультрафиолете имеет две полосы поглощения. Первую (область 270-280 нм) предложено относить к бензольному переходу типа $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. Вторую (244-254 нм) связывают с электронными переходами, локализованными в имидазольном кольце. Эти переходы, приводящие к возбужденным состояниям типа (II), выражают одно из наиболее характерных электронных свойств имидазольного ядра – поляризацию в направлении $C=N$ связи:



Данные других авторов [2,3] показывают, что молекула бензимидазола дает три группы полос: при 200-210, 240-245 и 275-280 нм, относящиеся по номенклатуре Клара [4] к β -, ρ - и α -полосам, соответственно. Все эти полосы отнесены к π - π^* переходам [5].

Нами исследованы электронные спектры чистого бензимидазола и его комплексов с солями меди: $CuCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (I), $CuSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (II), $Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (III), в водном и спиртовом растворах с целью выяснения общих тенденций в замещении лигандов во внутренней сфере комплексов и зависимости между электронным строением структурных элементов и координации ионов металла в поле лигандов. Наряду с этим, исследовано смещение длинноволнового пика спектра внутри лигандного π - π^* перехода при комплексообразовании в зависимости от аниона неорганической соли.

В соединениях Cu^{2+} имеет электронную конфигурацию d^9 , которую можно рассматривать как конфигурацию с одним недостающим электроном.

Поэтому, Cu^{2+} имеет один только терм 2D , а возбужденные уровни относятся к конфигурации $3d^8 4s^1$ и располагаются в далекой ультрафиолетовой области. Терм 2D в октаэдрическом поле расщепляется на основной уровень $^2E_g(e_g)$ и возбужденный $^2T_2(e_g)$. Из этих двух состояний уровень 2E_g подвержен влиянию эффекта Яна-Теллера, т.е. неустойчивость ядерной конфигурации, отвечающей некоторой точечной группе симметрии, приводит к самопроизвольному ее искажению и электронный терм 2E_g расщепляется на несколько подуровней. В результате этого стереохимия комплексов Cu^{2+} почти всегда ниже правильного октаэдра. На рис.1 представлена диаграмма энергетических уровней Cu^{2+} в комплексных соединениях хлорида, сульфата и нитрата меди с бензимидазолом и спектры поглощения соединений в спиртовом растворе с широким максимумом при 14700 см^{-1} . Наблюдаемые на спектре поглощения перегибы позволяют сделать предположение о том, что полоса поглощения состоит из четырех компонентов, появляющихся в результате расщепления уровня 2E_g на четыре компонента, вызванные эффектом Яна-Теллера. Такие неразрешенные полосы могут возникать: три – при ромбическом искажении, четыре – при сильной тетрагональности или в квадратном поле при ромбическом искажении. В тетраэдрической

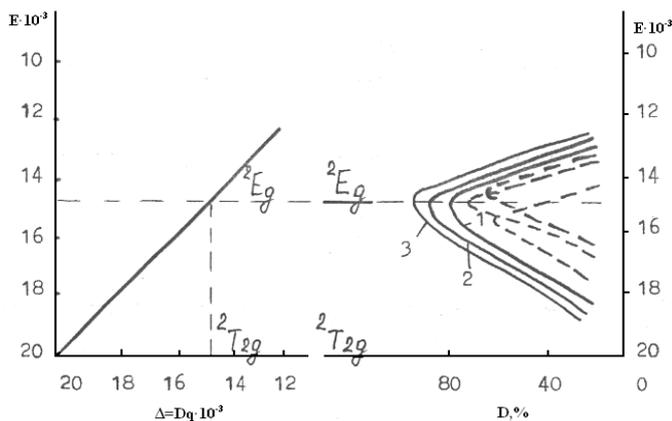


Рис.1. Диаграмма энергетических уровней Cu^{2+} и спектр поглощения соединений:
1) $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$,
3) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$

системе симметрии T_d в высоко спиновом состоянии электронная конфигурация Cu^{2+} может быть представлена в виде $(e_g^* \uparrow)^2 (t_{2g}^* \uparrow)^3 (e_g^* \downarrow)^2 (t_{2g}^* \downarrow)^2$, а основным состоянием является терм ${}^2T_{2g}$. Известно, что в бензимидазольных комплексах хлоридов, сульфатов и нитратов меди наблюдаются полосы поглощения в ультрафиолетовой области, обусловленные $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом ароматического фрагмента бензимидазола [6].

На рис.2 представлены электронные спектры поглощения бензимидазола и его комплексного соединения с сульфатом меди в спиртовом растворе.

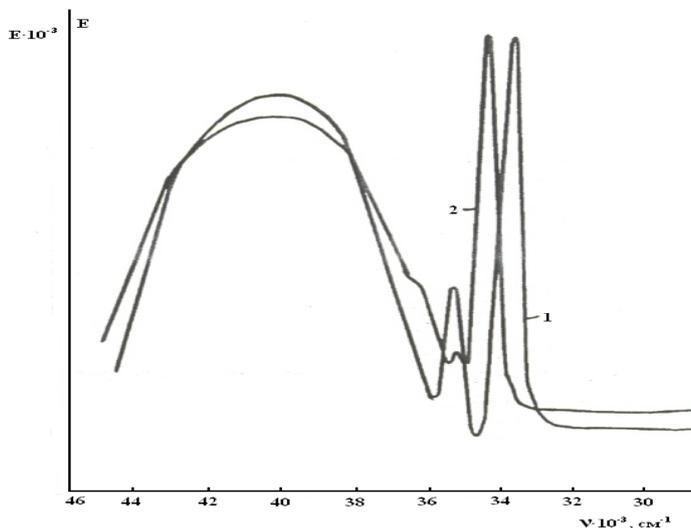


Рис.2. УФ-спектры бензимидазола (1) и комплексного соединения $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$ (2) в спирте

Как видно из рис.2 длинноволновая полоса с такой колебательной структурой, отнесенная к бензидному переходу, смещается в сторону коротких волн при комплексообразовании бензимидазола с CuSO_4 . Аналогичные смещения наблюдаются не только при замене аниона неорганической соли, но и при изменении растворителя.

В таблице 1 приведены значения сдвигов длинноволновой полосы поглощения комплексов

Таблица 1.

Изменение волновых чисел низкочастотной полосы спектра бензимидазола и его комплексных соединений в водных и спиртовых растворах

Соединения	Спиртовой раствор (ν , cm^{-1})	Водный раствор (ν , cm^{-1})
$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	33670	-
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$	33830	107
$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$	34500	830
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{O}$	34530	920

хлоридов, сульфата и нитрата меди относительно максимума этой полосы для бензимидазола.

Как видно из этой таблицы, смещение длинноволновой полосы поглощения в область коротких волн при образовании комплексного соединения бензимидазола с солями меди увеличивается в соответствии с изменением аниона неорганической соли по ряду $\text{Cl} < \text{SO}_4 < \text{NO}_3$. Это свидетельствует о том, что анионы, по-видимому, участвуют в координации ионов меди и бензимидазола. В соответствии с работой [7] при комплексообразовании солей Cu с бензимидазолом наряду с σ -донорным взаимодействием наблюдается и π -дативное взаимодействие, связанное с частичной делокализацией электронов металла на разрыхляющие π -орбитали лиганда. Неподделенная пара электронов азота образует с t_{2g} электронами металла донорно-акцепторную σ -связь. Связывающие π -орбитали лиганда полностью заняты электронами и не участвуют в образовании связи. Разрыхляющие орбитали лиганда свободны и способны к образованию π -дативных связей. В комплексных соединениях они образуют с e_g -орбиталями катиона молекулярные связывающие и разрыхляющие орбитали. Схематически это представлено на рис.3.

Наблюдаемые эффекты смещения длинноволновой полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов объясняются тем, что при возбуждении ультрафиолетовым светом происходят переходы электронов с несвязывающей π -орбитали лиганда на орбитали e_g^* комплекса, энергия которой несколько выше, чем исходной орбитали лиганда.

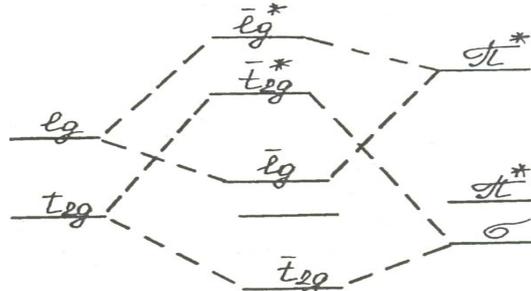


Рис.3. Схема молекулярных орбиталей комплексных соединений бензимидазола с солями меди с учетом π -дативных связей.

Однако проведенные опыты показывают, что на положение антисвязывающей орбитали e_g^* оказывают влияние не только комплексообразующие катионы, но и анионы неорганических солей, внося свой вклад в образование молекулярных орбиталей всего комплекса. При этом степень влияния анионов неорганических солей, по-видимому, зависит и от свойств растворителя.

Электронные спектры поглощения в видимой области соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) в водном и спиртовом растворах имеют следующие значения: 15300см^{-1} для комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ в водном растворе, 14600см^{-1} для комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 14300см^{-1} для $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в спирте, соответствующие переходу ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_{1g}$. Рассчитан параметр кристаллического поля Dq , характеризующий величину расщепления орбитально-вырожденного термина центрального иона в поле лигандов.

При переходе от водного комплекса к спиртовому поля $\Delta = 10 Dq$, характеризующие силу поля лигандов уменьшается при замене воды на лиганд, ввиду того, что бензимидазол расположен левее воды в спектрохимическом ряду лигандов. Кроме того, уменьшение этого значения, возможно, связано с тем, что при переходе от комплекса I и III σ -ковалентная составляющая связи металл-лиганд выражена слабее, чем σ -донорной связи Me -вода.

В электронных спектрах, полученных соединений $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III), наблюдаются полосы поглощения, связанные с электронным переходом ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_{1g}$. Как и в исходных соединениях, в

комплексах уровень ${}^2E_{1g}$ расщепляется на четыре подуровня, вследствие спин-орбитального взаимодействия, вызванного эффектом Яна-Теллера. Величина силы кристаллического поля для комплексов больше, чем для исходных соединений и она равняется $Dq = 14700\text{см}^{-1}$, что вероятно, связано с участием пиридинового атома азота в координации с атомом металла, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

На основании полученных результатов можно заключить, что особенности характера и положение полос поглощения оптических спектров исследованных соединений типичны для высокоспинового состояния иона меди в октаэдрическом окружении с сильным тетрагональным искажением.

Литература

1. Пожарский, А.Ф. Электронные спектры поглощения N-замещенных имидазола и бензимидазола. Журн. общей химии. – 1964. – Т. 34. – № 6. – С. 630-635.
2. Калмыков, В.В. N-винилимидазолы III: Изучение N-винилимидазолов и N-винилбензимидазолов методом УФ спектроскопии. Журн. орган. химии. – 1979. – Вып. 49. – С. 1398-1400.
4. Матевосян, Г.А. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590с.
5. Glar, A. Aromatische kolenwasserstoffe. – Berlin: Springer. – Verlag, 1952. – 25 S.
6. Escande A. Tetrahedron. – 1974. – Vol. 30, № 7. – P. 2903-2907.
7. Голосова, О.П. Комплексные соединения металлов с некоторыми азотсодержащими лигандами. Коорд. химия. – 1987. – Т. 13. – Вып. 1. – С. 100-102.
8. А.Д. Гарновский, О.А. Осипов, Л.И. Кузнецова, Н.Н. Богдасhev. Успехи химии. – 1973. – Т. 42. – С. 177.

Рецензент: к.х.н., Намазова Б.