

*Шыйтыева Н., Бердалиева Ж.И., Сулайманкулов К.С.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ**

*Шыйтыева Н., Бердалиева Ж.И., Сулайманкулов К.С.*

**ЭКИ ВАЛЕНТТҮҮ МЕТАЛЛДАРДЫН ТУЗДАРЫНЫН БЕНЗИМИДАЗОЛ МЕНЕН БОЛГОН КОМПЛЕКСТЕРИНИН ПАЙДА БОЛУУ ӨЗГӨЧӨЛҮГҮН ИЗИЛДӨӨ**

*N. Shyityeva, Zh.I. Berdalieva, K.S. Sulaimankulov*

**INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION OF DIVALENT METAL SALTS WITH BENZIMIDAZOLE RESEARCH COMPLEXING DIVALENT METAL SALTS WITH BENZIMIDAZOLE**

УДК: 547.785.5: 546.226(04)

*В статье представлены результаты исследований комплексообразования солей бивалентных металлов с бензимидазолом. Методами ИК, электронной спектроскопии изучены способы координации и реакционная способность лиганда, квантово-химическими расчетами установлена электронная структура лиганда и комплексов.*

**Ключевые слова:** бензимидазол, бивалентные металлы, лиганд, комплексные соединения, метод растворимости, комплексообразование.

*Макалада бензимидазол менен эки валенттүү металлдардын туздарынын комплекс пайда болуусун изилдөөдөгү жыйынтыктар келтирилген. Квантык-химиялык, ИК жана электрондук спектр ыкмалары менен алардын курамы, түзүлүшү жана өз ара аракеттенишүү жөндөмдүүлүктөрү изилденди.*

**Негизги сөздөр:** бензимидазол, эки валенттүү металлдар, лиганд, комплекстүү бирикмелер, электрондук спектр ыкмалары.

*The article presents the results of studies of complex formation of salts of divalent metals with benzimidazole. By IR, electronic spectroscopy ways of coordination and reactivity of the ligand, were studied the electronic structure of the ligand and complexes, was established by quantum-chemical calculations.*

**Key words:** benzimidazol, bivalent metals, ligand, complex compounds, a method of solubility, complexation.

При исследовании взаимодействия бензимидазола с солями бивалентных металлов установлено образование пятнадцати соединений, из которых составы шести соединений подтверждены и уточнены, девять - получены впервые. При анализе геометрического образа диаграмм растворимости замечено, что тройные системы характеризуются наличием на диаграммах растворимости ветвей кристаллизации одного или двух соединений, растворимость которых, как правило, ниже по сравнению с растворимостью смесей в эвтонических точках. Число кристаллизующихся соединений колеблется от одного до двух, соотношения компонентов являются либо

эквимолярными или к комплексообразователю присоединяются две молекулы лиганда. Установлено, что растворимость бензимидазола повышается при добавлении солей бивалентных металлов почти в два раза, что указывает на всаливающее действие солей на бензимидазол и является косвенным доказательством наличия взаимодействия между компонентами, приводящего к образованию комплексов. Известно, что всаливающее действие неорганических солей связывают с величиной электроотрицательности катионов. В изученных нами системах наибольший коэффициент всаливания характерен для никеля, как более электроотрицательного катиона, с меньшей плотностью зарядов и поэтому менее гидратирующегося. Наименьший коэффициент всаливания был отмечен при взаимодействии солей цинка с бензимидазолом, что согласуется с литературными данными, согласно которым электроотрицательность падает в ряду:  $Ni > Cu > Co > Zn$ .

*Ионы переходных металлов – меди, кобальта, никеля и цинка проявляют по отношению к бензимидазолу достаточно хорошо выраженную реакционную способность, обусловленную их поляризующим влиянием. При взаимодействии бензимидазола с хлоридами Co, Ni, Cu и Zn образуются соединения состава  $MeX_2 \cdot BZ$  и  $MeX_2 \cdot 2BZ$ . Нитраты меди, никеля, цинка и кобальта вступают во взаимодействие с бензимидазолом, и при этом выделяются гидратированные комплексы состава 1:2:2, лишь в случае кобальта комплекс-безводный. Сульфаты меди, кобальта, никеля и цинка образуют соединения состава 1:2:2, кобальт- безводное соединение состава 1:2. В случае же цинка наблюдается образование двух соединений состава 1:1 и 1:2:2.*

*Изучаемый лиганд – бензимидазол – является гетероароматическим соединением. В молекуле бензимидазола имеется два вида атомов азота, один из которых – «пиррольный», а другой «пиридиновый». Бензимидазол проявляет ароматический*

характер, т.к. обладает десятью  $\pi$ -электронами – по одному от каждого из семи атомов углерода, одним от «пиридинового» и двумя от пиррольного атомов азота. Это означает, что неподеленная электронная пара «пиррольного» азота участвует в  $\pi$ -сопряжении с гетеролитической системой, вследствие чего этот атом азота приобретает кислый характер. Тогда как у «пиридинового» атома азота остается свободная пара электронов, которая и обуславливает его основные свойства, т.е. способность данного атома легко подвергаться протонированию и комплексообразованию. Наличие нескольких гетероатомов и квазиароматической  $\pi$ -системы предполагает поведение бензимидазола как полидентатного лиганда. В этой связи первостепенным является вопрос о месте локализации координационной связи (конкурентная координация). Исследованием колебательных спектров бензимидазола и его комплексных соединений на основе выполненного анализа фундаментальных полос поглощений бензимидазола и проведенных квантово-химических расчетов распределения зарядов на атомах в его молекуле определены способ и место локализации координационной связи между лигандом и ионом-комплексообразователем и предложена предполагаемая структура.

Сделано детальное и обоснованное отнесение колебательного спектра бензимидазола с привлечением полуэмпирического метода MINDO/3 с использованием комплекса программ "AMPAX" на IBM PC/AT-486. Расчеты показали, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на пиридиновом атоме азота имидазольного цикла, т.е. в комплексах L-лиганд координированный по нуклеофильному атому азота, который несет самый высокий  $\pi$ -электронный заряд, имеет близкую к  $sp^2$ -гибридизацию и максимальную степень локализации координационной пары. Этот вывод находится в прямой связи с принципом ЖМКО и известным положением, согласно которому наиболее нуклеофильным центром в молекуле является донорный атом самым большим отрицательным потенциалом.

Таким образом, при интерпретации ИК спектров соединений бензимидазола с хлоридами бивалентных металлов установлено следующее: исчезновение полос поглощения в области  $1700-1800\text{см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний сопряженных связей  $C=C$ ,  $C=N$ , указывает на снятие делокализации электронной плотности внутри имидазольного кольца при переходе от некоординированного лиганда к комплексным соединениям  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  (I),  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  (II),  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  (III),  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  (IV) и гидратированным соединениям состава  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}=\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), а высоко-частотный сдвиг (на  $30 - 44\text{см}^{-1}$ ) и усиление интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям азольного кольца ( $1450$  и  $1580\text{см}^{-1}$ ), дает основание утверждать, что координация атомов металлов с лигандом (L) происходит через пиридиновый

атом азота бензимидазола. На этот факт также указывает появление в спектрах комплексных соединений интенсивных полос поглощения при  $455\text{см}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $610\text{см}^{-1}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ),  $590\text{см}^{-1}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и  $550\text{см}^{-1}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ), которые можно отнести к колебаниям связи  $\text{Me} \leftarrow \text{N}$  и сохранению в неизменном виде полосы валентных колебаний NH-группы при  $3400-3100\text{см}^{-1}$ . По данным низких частот ( $200-500\text{см}^{-1}$ ) установлено появление полос поглощений  $\nu(\text{Me}-\text{Cl})$  при  $275\text{см}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $315\text{см}^{-1}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ),  $301\text{см}^{-1}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и  $255, 240\text{см}^{-1}$  для комплекса цинка с L, которое свидетельствует о непосредственной координации хлор-иона к иону металла.

Изучение электронных спектров поглощения (ЭСП) водных и этанольных растворов бензимидазола и комплексного соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показало, что полосы поглощения при  $33830\text{см}^{-1}$  ( $\alpha$ -полоса, характеризующая самый длинноволновой  $\pi-\pi^*$  переход) и при  $33670\text{см}^{-1}$  ( $\rho$ -полоса), связанные с одноконфигурационным переходом в спектре бензимидазола, претерпевают гипсохромный сдвиг с одновременным изменением интенсивностей составляющих, как  $\alpha$ , так и  $\rho$ -полос. Сдвиг  $\rho$ -полосы более значительный, чем сдвиг  $\alpha$ -полосы, что вполне естественно, если учесть координацию бензимидазола через третичный атом азота. В видимой области спектра соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  появляются полосы поглощения при  $14600$  и  $14300\text{см}^{-1}$ , которые характерны для азот-хлоридного окружения атома меди.

Проведенный нами теоретический квантово-химический расчет распределения зарядов на атомах в молекуле бензимидазола также показал, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на пиридиновом атоме азота имидазольного цикла, т.е. данный – атом азота является наиболее предпочтительным координационным центром при комплексообразовании. Таким образом, на основании данных ИК- и электронной спектроскопии, а также квантово-химического расчета в галогенидных комплексах  $\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$  состава  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  установлено, что молекула бензимидазола координирована монодентатно через гетероатом азота, а атомы хлора являются мостиковыми, причем один атом хлора образует мостик между атомами металла типа  $\text{Me} - \text{Cl} - \text{Me}$ , другой – концевую связь  $\text{Me} - \text{Cl}$ , т.е. все эти соединения полимерны и имеют тетраэдрическое окружение. Для гидратированных комплексов бензимидазола с хлоридами  $\text{Cu}, \text{Zn}$  состава  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно предположить две структуры: в первом варианте оба атома хлора образуют концевые связи, располагаясь в трансположении вокруг катиона; во втором варианте оба атома хлора выполняют мостиковую роль, образуя при этом полимерные цепи. Данные металлокомплексы могут существовать, вероятно, в двух формах: мономерно тетраэдрической и полимерно октаэдрической, аналогично известному комплексу пиридина с хлоридом кобальта, а бензимидазол

координирован монодентатно через гетероатом азота.

Сравнительный анализ ИК спектров нитратных комплексов отчетливо показывает обособленную роль нитрат-аниона в комплексе  $Co(NO_3)_2 \cdot 2BZ$  (I) (бидентатно-хелатный) и в комплексах  $Me(NO_3)_2 \cdot 2BZ \cdot 2H_2O$ ,  $Me = Cu, Zn, Ni$  (монодентатный). Так, например, для комплекса  $Co(NO_3)_2 \cdot 2BZ$  полоса высокочастотных колебаний нитрат-иона расщепляется ( $1470, 1365, 1305 \text{ см}^{-1}$ ), а разделение полос равняется на  $\Delta\nu = 165 \text{ см}^{-1}$ , а также расщепление  $\nu_1(NO_3^-)$  ( $985, 972, 954 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о хелатно-бидентатной координации  $NO_3^-$ -иона с кобальтом.

На основании ИКС установлено, что атом кобальта в комплексе  $Co(NO_3)_2 \cdot 2BZ$  находится в центре октаэдра, образованного гетероатомами азота от двух молекул бензимидазола, координированного по монодентатному типу. Координационный полиэдр дополняется до октаэдра двумя нитрат-ионами, которые выполняют бидентатно-хелатную функцию.

Комплексы бензимидазола с нитратами  $Cu, Zn, Ni$  состава 1:2:2 имеют искаженно-тетраэдрическую форму, в реализации которых, очевидно, участвуют монодентатно координированные атомы азота пиридинового типа от двух молекул бензимидазола и нитрат-ионов. Нужно отметить, что в этих комплексах нитрат-ион проявляет себя как монодентатный лиганд, т.к. расщепление и разделение полосы  $\nu(NO_3^-)$  – незначительное ( $\sim \Delta\nu = 80 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на монодентатный характер координации. Молекула воды находится во внешней координационной сфере и не связана с кобальтом.

В электронном спектре гидратированного комплекса меди с бензимидазолом наблюдаются полосы поглощения при  $34670$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$ , 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 комплекса 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 меди, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

В ИК спектрах сульфатных комплексов наблюдается высокочастотный сдвиг колебательных частот, связанных с валентными колебаниями имидазольного цикла  $\nu_{C=C}$ , а именно  $\nu_8$  на  $10-25 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{10}$  на  $15-30 \text{ см}^{-1}$ , бензольного цикла, что указывает на ослабление сопряжения  $C=N$  и  $C=C$  связей, вследствие координации бензимидазола через N – атом пиридинового типа. Это заключение подтверждается тем, что колебательная частота внеплоскостных колебаний имидазольного цикла смещается в сторону высоких частот, а в высокочастотной области

( $3400-3100 \text{ см}^{-1}$ ) сохраняются полосы валентных  $\nu_{N-H}$  – групп в неизменном виде.

В ИК спектрах комплексов полоса антисимметричных валентных колебаний S–O связей (колебательная частота  $\nu_3$  – сульфатной группы) расщепляется на три компоненты с максимумами при  $1195, 1130, 1090 \text{ см}^{-1}$ ,  $1180, 1120, 1090 \text{ см}^{-1}$ ,  $1185, 1130, 1080 \text{ см}^{-1}$  и  $1170, 1135, 1070 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, для комплексов  $CoSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2$  и  $MeSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Me = Zn, Cu$  и  $Ni$ , что указывает на понижение симметрии сульфатогрупп в полученных комплексах вследствие координации с металлами, причем такое расщепление полос  $\nu_3$  характерно для мостиковой бидентатной структуры  $SO_4^{2-}$  групп.

Согласно данным ИК С, ЭСП и ДТА установлено, что для комплексов  $Co(SO_4)_2 \cdot 2BZ$  и  $Me(SO_4)_2 \cdot 2BZ \cdot 2H_2O$ ,  $Me = Cu, Zn, Ni$  координация лигандов к иону  $Me$  (II) осуществляется тетраэдрическим окружением металлов посредством неподеленной электронной пары атомов азота, находящихся в третьем положении имидазольного цикла от двух молекул бензимидазола, координированных по монодентатному типу, а сульфатогруппы играют бидентатно-мостиковую роль. Гидратированные комплексы состава 1 : 2 : 2 сохраняют такую же структуру, но лишь с той разницей, что молекула воды находится во внешней координационной сфере, т.к. в ИК – спектрах наблюдаются полосы поглощений валентного ( $3200-3400 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационного ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний некоординированных молекул воды.

Квантово-химическим методом исследовано электронное и пространственное строение лиганда и определен предпочтительный центр координации полидентатного лиганда-бензимидазола, также установлено соотношение между наблюдаемыми спектральными характеристиками и электронной структурой бензимидазола. Показано, что бензимидазол при комплексообразовании проявляет монодентатность, координируясь с металлами через атом азота ( $N_3$ ) пиридинового цикла.

Таким образом, на основании результатов элементного, термического и рентгенофазового анализов, ИК- и электронной спектроскопии, а также полуэмпирического квантово-химического расчета установлены состав и строение комплексов. Показано, что геометрия координационного полиэдра комплексов определяется природой иона металла и ацидолиганда, а также дентатностью гетероциклического лиганда. В результате образуются искаженно-октаэдрические комплексные соединения:

$MeCl_2 \cdot 2BZ \cdot 2H_2O$  ( $Me = Cu, Zn$  и  $Co(NO_3)_2 \cdot 2BZ$ , и искаженно-тетраэдрические:

$MeX_2 \cdot 2BZ \cdot 2H_2O$  ( $Me=Cu, Ni$ ;  $x = NO_3^-, SO_4^{2-}$ ),  $MeCl_2 \cdot BZ$  ( $Me = Cu, Mn, Zn$  и  $MeCl_2 \cdot BZ \cdot 2H_2O$  ( $Me = Ca, Mg, Sr, Ba$ ).

**Литература:**

1. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. - М.: Мир, 1983. – 414с.
2. Берг, Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 189 с.
3. Уэндланд Д.Т. Термические методы анализа. –М.: Мир, 1978. - 200 с.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.– М.: Мир, 1991.– 536 с.
3. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990.–383 с.
4. Н. Шыйтиева, К.С. Сулайманкулов, Ч.И. Дюшеналиева и др. Спектрально-термические и химико-биологические свойства комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) на основе бензимидазола. Узб. хим. жур.- 2008.- № 5.- С.3-7.

**Рецензент: д.х.н., профессор Балбаев М.К.**

---