

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCE

Аламанова Э.А., Шыйтыева Н., Арыстанбек кызы А.

**ИМИДАЗОЛ МЕНЕН MG(II) ЖАНА ZN(II) ТИН ХЕЛАТТЫК КОМПЛЕКСТЕРИНИН
 ДОНОРДУК-АКЦЕПТОРДУК ӨЗ АРА АРАКЕТТЕНИШҮҮСҮНҮН
 КВАНТТЫК-ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИН ИЗИЛДӨӨ**

Аламанова Э.А., Шыйтыева Н., Арыстанбек кызы А.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ХЕЛАТНЫХ
 КОМПЛЕКСАХ MG(II) И ZN(II) С ИМИДАЗОЛОМ**

E.A. Alamanova, N. Shyityeva Arystanbek kuzu A.

**QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF DONOR-ACCEPTOR
 INTERACTIONS IN CHELATE COMPLEXES
 OF MG (II) AND ZN (II) WITH IMIDAZOLE**

УДК: 547.781:661.847:553.682(04)

Бул иш магний жана цинктин имидазол менен болгон комплекстеринин молекуласындагы мейкиндик жана электрондук түзүлүшүнүн кванттык – химиялык тарабын изилдөөгө, жана комплекс пайда кылуучунун борбордук атомундагы координация пайда кылуучу лиганддын геометриялык жана электрондук параметрлеринин өзгөрүшүн аныктоого арналган. Имидазолдун пиридин атомундагы азот, металлдын борборундагы атом менен координация пайда кылышы, имидазолдун молекуласындагы электрондук тыгыздыктардын бөлүштүрүлүшү, монодентаттуу деп болжолдоого мүмкүндүк берет. Магний жана цинктин имидазол менен комплекстеринин геометриялык параметрлерине жарым эмпирикалык кванттык - химиялык PM3 методунун «Hyper Chem» программасын колдонуу аркылуу эсептөө жүргүзүлдү. Бирикменин электрондук түзүлүшү ZINDO/s методу менен «Single point» режиминде анализденди. Ошентип, теориялык кванттык – химиялык эсептөөдө комплекс пайда кылуучунун борборундагы N-атому артыкчылыкта болоору, ошондой эле имидазол циклиндеги пиридин атомундагы азотко анчалык чон эмес терс заряд багытталаары тастыкталды.

Ключевые слова: имидазол, комплекс, лиганд, донор, акцептор, магний, цинк.

Работа посвящена квантово-химическому исследованию пространственной и электронной структуры молекула имидазола и комплексов магния и цинка с имидазолом для определения изменений в геометрических и электронных параметрах лиганда при координации к центральному

атому комплексообразователя. Распределение электронной плотности в молекуле имидазола дает возможность предположить, что к центральному атому металла имидазол координируется через атом пиридинового азота монодентатно. Для расчета геометрических параметров комплексов магния и цинка с имидазолом проводили полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3, используя программу «HyperChem». Анализировано электронные строения соединений методом ZINDO/s в режиме «Single point». Таким образом, теоретическим квантово-химически расчетом установлено, что наибольший отрицательный заряд сосредоточен на пиридиновом атоме азота имидазольного цикла, т.е. данный N-атом является наиболее предпочтительным центром при комплексообразовании.

Ключевые слова: имидазол, комплекс, лиганд, донор, акцептор, магний, цинк

The work is devoted to the quantum-chemical study of the spatial and electronic structure of the imidazole molecule and complexes of magnesium and zinc with imidazole to determine changes in the geometric and electronic parameters of the ligand upon coordination to the central atom of the complexing agent. The distribution of the electron density in the imidazole molecule makes it possible to assume that the imidazole is coordinated to the central metal atom through the pyridine nitrogen atom monodentately. To calculate the geometric parameters of complexes of magnesium and zinc with imidazole, the semiempirical quantum chemical method PM3 was performed using the HyperChem software. The electronic structures of the compounds were analyzed by the ZINDO / s method in the "Single

point" mode. Thus, theoretical quantum - chemical calculations have established that the largest negative charge is concentrated on the pyridine nitrogen atom of the imidazole ring, i.e. this N-atom is the most preferred site for complexation.

Key words: imidazole, complex, ligand, donor, acceptor, magnesium, zinc.

Квантово-химический расчет нами было использована для определения конкурентно – координационных свойств электронодонорных атомов имидазола и о прогнозе возможности образования комплексных соединений между реагирующими в системах компонентов (соли Mg(II), Zn(II), имидазола и воды) и для

определения корректности ранее вычисленных экспериментальных данных другими методами [1,2].

Расчеты геометрических параметров исследуемых соединений проводили полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3, используя комплекс программ «HyperChem» [3]. При достижении равновесных пространственных структур электронные строения соединений анализировали методом ZINDO/s в режиме «Single point».

В молекуле имидазола два донорных атома азота и модель молекула имеет плоское пространственное строение (рис. 1).

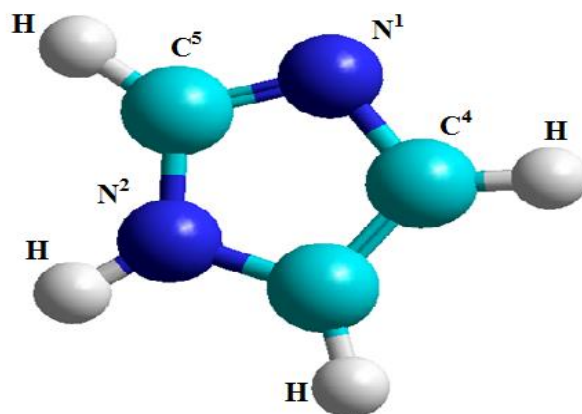


Рис. 1. Равновесная конфигурация имидазола.

Пространственное строение моделей комплексного иона магния и цинка с имидазолом также плоское (рис. 2). Сравнение соответствующих длины связи свободной и координированной молекулы имидазола (табл. 1) показывает, что рассчитанные длина связей Me-N для комплекса магния с имидазолом равно 1,88Å, а для комплекса цинка 1,92Å. Длина связей

CN¹ и CN² лиганда мало меняется при переходе от свободной молекулы к координационно связанной. Связь C⁴N¹ в комплексе магния удлиняется от 1,35Å до 1,36Å, а в комплексе цинка до 1,38Å. Длина связей C⁵N¹ изменяется от 1,39Å до 1,41Å и 142Å соответственно в комплексах магния и цинка. Длины остальных связей лиганда практически не меняются.

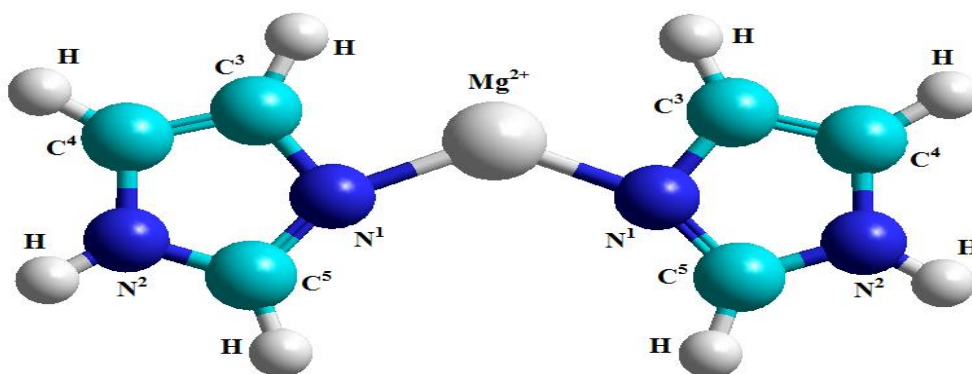


Рис. 2. Равновесная конфигурация комплексов $[Me \cdot 2C_3H_4N_2]^{2+}$ (Me – Mg²⁺, Zn²⁺).

Таблица 1

Рассчитанные длины связи имидазола и в комплексных соединениях $[\text{Me} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$ ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

Длина связи, в Å	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	$[\text{Mg} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$	$[\text{Zn} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$
CN^2	1,39; 1,40	1,37; 1,41	1,37; 1,41
$\text{C}^4\text{N}^1(\kappa)$	1,35	1,36	1,38
$\text{C}^5\text{N}^1(\kappa)$	1,39	1,41	1,42
C^3C^4	1,39	1,39	1,39
$\text{CH}(\kappa)$	1,09	1,09	1,09
CH	1,09	1,09	1,09
N^2H	0,99	1,01	1,01
N^1Me	-	1,88	1,92

В имидазольных комплексных катионах $[\text{Mg} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$ валентные углы N^1MeN^1 составляет $130,72^\circ$, а в комплексных катионах цинка $179,88^\circ$ (табл. 2).

При комплексообразовании в соединениях наибольшее различие наблюдается в межсвязевых углах

вокруг центрального атома. В комплексах различаются межсвязевые углы MeN^1C^3 и MeN^1C^5 . Различие валентных углов MgN^1C^3 и ZnN^1C^3 составляет $19,1^\circ$, углы MeN^1C^5 отличаются на 20° . Комплексообразование практически не изменяет межсвязевые углы имидазола.

Таблица 2

Рассчитанные значения валентных углов в имидазоле и в комплексных соединениях $[\text{Me} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$ ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

Углы	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	$[\text{Mg} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$	$[\text{Zn} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$
N^1CN^2	110,13	107,13	106,92
$\text{CN}^1\text{C}(\kappa)$	106,55	108,52	108,85
CN^2C	107,83	109,95	109,95
N^2CH	126,43; 125,74	126,61; 123,99	123,99; 126,62
CCH	129,05; 132,41	128,34; 129,61	129,26; 129,06
$\text{N}^1\text{C}^3\text{H}$	122,40; 123,37	123,67	123,40
$\text{N}^1\text{C}^5\text{H}$	-	126,26	126,46
MeN^1C^3	-	99,07	118,28
MeN^1C^5	-	152,41	132,88
N^1MeN^1	-	130,72	179,88

Атомы пиридинового азота (N^1) и пиррольного азота (N^2) молекулы имидазола имеют отрицательные значения зарядов (-0,41 и -0,16) соответственно (табл. 3).

Распределение электронной плотности в молекуле имидазола дает возможность предположить, что к

центральному атому металла имидазол координируется через атом пиридинового азота монодентатно. Экспериментально рентгеноструктурным исследованием авторами работы [2] установлено, что имидазол проявляет себя, как монодентатный лиганд координируя с металлом через пиридиновый атом азота.

Таблица 3

Рассчитанные значения эффективных зарядов атомов в имидазоле и в комплексных соединениях $[\text{Me} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$ ($\text{Me} - \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

Атомы	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	$[\text{Mg} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$	$[\text{Zn} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2]^{2+}$
Me^{2+}	-	1,08	0,80
N_2	-0,16	-0,18	-0,16
$\text{N}_1(\kappa)$	-0,41	-0,37	-0,28
C_3	-0,003	0,07	0,06
C_4	0,05	-0,05	-0,01
C_5	0,20	0,20	0,20
H	0,04; 0,05	0,18; 0,17; 0,15	0,18(2); 0,15; 0,28
$\text{H}(\text{N})$	0,17	0,28	0,28

Сопоставление рассчитанных значений эффективных зарядов на атомах свободной и координированных форм имидазола показывает, что наибольшая изменения претерпевают заряды на атомах N¹, N², C³ и C⁴. Заряд на атоме N¹ имидазола повышается от (-0,41e) до (-0,37e) в комплексном катионе, а в [Zn · 2C₃H₄N₂]²⁺ изменяется от (-0,41 e) до (-0,28e). Заряд на атоме N² имидазола понижается в положительную сторону от (-0,16e) до (-0,18e) в комплексном катионе [Mg · 2C₃H₄N₂]²⁺, а в [Zn · 2C₃H₄N₂]²⁺ не изменяется. В имидазоле также изменяются заряды на атомах углерода C³, C⁴ при координации. Эффективные заряды C³ повышаются от (-0,003 e) до (0,07 e) и заряды C⁴ понижаются от (0,05 e) до (-0,05e). Заряды остальных атомов имидазола в комплексах изменяются незначительно.

В таблице 4 приведены значения порядков связей имидазола и комплексных соединениях



Вычисленные значения порядков связей показывают, что рассчитанные порядки связей свободного и координированного имидазола изменяются следующим образом: порядок связи C⁵N¹ уменьшается от 1,54 до 1,32 в комплексном ионе [Zn · 2C₃H₄N₂]²⁺ и до 1,35 в [Mg · 2C₃H₄N₂]²⁺, а порядок связи C⁴N¹ изменяется от 1,30 до 1,13 при комплексообразовании. Порядок связей СН незначительно понижаются. Порядок связей СС увеличиваются на 0,05 в комплексных соединениях магния и цинка по сравнению в свободном лиганде (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанные порядки связей в имидазоле и в комплексных соединениях
[Me · 2C₃H₄N₂]²⁺ (Me – Mg²⁺, Zn²⁺)

Порядок связи, W	C ₃ H ₄ N ₂	[Mg · 2C ₃ H ₄ N ₂] ²⁺	[Zn · 2C ₃ H ₄ N ₂] ²⁺
C ⁵ N ¹ (κ)	1,54	1,32	1,35
C ⁴ N ¹ (κ)	1,30	1,13	1,12
CN	1,22; 1,26	1,12; 1,35	1,11; 1,31
CC	1,58	1,63	1,64
CH	0,95	0,93	0,93
NH	0,96	0,88	0,88
CH(κ)	0,94; 0,95	0,91; 0,92	0,92; 0,93
NMe	-	0,65	0,81

Таким образом, из анализа рассмотрения изменений в пространственных строениях, распределения зарядов на атомах, длин и порядков связей моделей комплексного катиона магния и цинка с имидазолом можно заключить, что в исследованных соединениях наблюдается наибольшее изменения в межсвязевых углах вокруг центрального атома металла. Координация лиганда осуществляется через пиридиновый атом азота (N¹), при этом связи C⁵N¹ (κ), C⁴N¹ (κ) ослабевают, а связь СС упрочняется.

Литература:

1. Малабаева А.М. Синтез, спектроскопическая характеристика и кристаллическая характеристика, и кристаллическая структура координационного соединения хлорида меди (II) с имидазолом Н.К. Шыйтыева, А.М. Малабаева, Ж.И. Бердалиева // Часть I. - Екатеринбург, 2016. - №5(21) -С.150-155.
2. Zheng L., Zhao S., Lin L., Li B., Wu B. Syntheses, structures and luminescence of two cadmium entangled coordination polymers based on bis (imidazole) and bis carboxylate ligands // Inorgan. Chem.Commun. - 2015. - V.57. - P.84- 88.
3. HyperChem.Version 8.08 © Copyright. - 2010. HyperCube, Inc.