

УДК 546:54-38

**КОМПЛЕКСЫ СУЛЬФАТОВ Zn (II), Cd (II) НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА:
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЦИДО-ЛИГАНДА
НА КООРДИНАЦИОННУЮ СФЕРУ МЕТАЛЛОЦЕНТРА**

¹Малабаева А.М., ¹Шыйтыева Н.К., ¹Шалпыков К.Т., ¹Бердалиева Ж.И.,

¹Аламанова Э.А., ²Дуйшонбаева А.Т.

¹Институт химии и фитотехнологий Национальной Академии наук Кыргызской Республики КР,
Бишкек, e-mail: malabaeva1986@mail.ru;

²Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына,
Бишкек, e-mail: adujshonbaeva@inbox.ru

Впервые методом растворимости были синтезированы комплексные соединения состава ZnL_4SO_4 (I) и $CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2$ (II), где L-имидазол ($C_3H_4N_2$). Определены концентрационные пределы выделения и тип растворимости комплексов. Состав, свойства и строение комплексов исследованы с помощью методов элементного, рентгенофазового, термического анализов и ИК-спектроскопии. По данным рентгенофазового анализа вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, параметры элементарной ячейки, молярный объем. Плотность соединений, рассчитанная в предположении, что на элементарных ячейках приходится 4 формульные единицы, согласуется с пикнометрическими данными. Сходство дифракционных картин для комплексов (I) и (II), а также близость параметров их элементарных ячеек свидетельствует об изоструктурности с пространственной группой $P2_1$ -n. На основании данных дифференциально-термического анализа комплексов имидазола с сульфатами цинка и кадмия дан механизм термической деструкции. В результате выявлено, что термодеструкция комплексов ZnL_4SO_4 и $CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2$ происходит в эндо- и экзотермическом режиме с процессом дегидратации (II) ($130^\circ C$) и расщеплениями азольных циклов ($130-450^\circ C$). Конечными продуктами термолиты являются оксиды соответствующих металлов. Методом ИК-спектроскопических исследований установлено, что имидазол является монодентатным лигандом и местом локализации координационной связи является пиридиновый атом азота. Определена различная координация сульфат-ионов в комплексах ZnL_4SO_4 (монодентатная) и $CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2$ (бидентатно-хелатная), при монодентатной координации четырех (I) и двух (II) атомов азота имидазола, которые образуют координационные узлы ZnL_4O_2 и CdL_2O_4 соответственно, образуя таким образом октаэдрическую конфигурацию.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, комплекс, сульфат цинка, сульфат кадмия, имидазол

**THE SULPHATE COMPLEXES OF Zn (II), Cd (II) BASED ON IMIDAZOLE:
INFLUENCE OF STRUCTURE OF ACIDOLIGAND
ON COORDINATION SPHERE OF METAL CENTRE**

¹Malabaeva A.M., ¹Shyytyeva N.K., ¹Shalpykov K.T., ¹Berdaliev Zh.I.,

¹Alamanova E.A., ²Dujshonbaeva A.T.

¹Institute of Chemistry and Phytotechnology of National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic,
Bishkek, e-mail: malabaeva1986@mail.ru;

²Kyrgyz National University, bay J. Balasagyn, Bishkek, e-mail: adujshonbaeva@inbox.ru

By using the solubility method complex compounds with composition $[ZnL_4SO_4]$ and $[CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2]$ (II), where L is imidazole ($C_3H_4N_2$) were synthesized. Concentration limits and type of solubility were determined. Composition, properties and structure of these complexes were characterized by using of elemental, thermal, X-ray phase analysis and IR-spectroscopy. By using X-ray phase analysis it was found, that compounds (I), (II) are crystallized in monoclinic syngony. X-ray phase characteristics were provided: primitive cell parameters, molar volume. Density of compound, calculated with suggestion, that for one primitive cell there are four formula unit, aligned with data, received by pycnometric analysis. The resemblance of diffraction pictures for (I) and (II) complexes and affinity between their primitive cells parameters demonstrate that they are isostructural by space group. $P2_1 = n$, $Z = 2$. By using differential thermal analysis, it was found, that thermo destruction of ZnL_4SO_4 and $CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2$ complexes occurs in exo-endothermic mode with dehydration process ($130^\circ C$) and splitting of azolic cycles ($130-450^\circ C$). Final products of thermolysis for compounds are oxides of these metals. By using IR-spectroscopy method it was found, that imidazole is monodentate ligand and the place of localization for coordination bond is pyridine atom of nitrogen. Also, different coordination of sulphate-ions with monodentate coordination of four (I) and two (II) atoms of imidazole's nitrogen, that created coordination unit ZnL_4O_2 and CdL_2O_4 with formation of octahedron configuration in ZnL_4SO_4 (monodentate) $CdL_2SO_4 \cdot (H_2O)_2$ (bidentate-chelate) complexes was determined.

Keywords: IR spectroscopy, x-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, complex, zinc sulfate, cadmium sulfate, imidazole

Настоящая работа является продолжением бурно развивающихся в последнее десятилетие исследований комплексов бивалентных металлов с имидазолом и их производных.

Повышенный интерес к имидазолам, видимо, обусловлен их высокой биоактивностью, широким спектром действия [1–3] и структурных исследований [4], что определяет актуальность и перспекти-

вы развития данного направления химии координационных гетероциклических азосоединений с солями металлов.

Представленная работа посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств сульфатов Zn (II), Cd (II) с N,N-содержащим лигандом-имидазолом.

Цель исследования: синтез, строение и исследование физико-химических свойств комплексных соединений имидазола с сульфатами цинка и кадмия.

Материалы и методы исследования

Синтез ZnL_4SO_4 – тетраимидазол сульфата цинка и $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ – диаквадимидазол сульфата кадмия проводили в соответствии с ранее разработанными методиками [5].

Азот имидазола определили по методу Кьельдаля, содержание цинка и кадмия трилоном «Б» в присутствии индикатора эриохрома черного.

Термограммы соединений снимали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха при нагревании от 20° до 1000°С со скоростью нагрева 10 град/мин. Эталонем служил оксид алюминия (Al_2O_3).

Рентгенограммы образцов были сняты на автоматизированном рентгеновском дифрактометре «ДРОН 4». Использовалось $CuK\alpha$ -излучение рентгеновской трубки и β -фильтр. Режим работы трубки: 35 кВ, 20 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов (2θ) 2–70°, шаг($\Delta 2\theta$) 0,02°.

Регистрацию средней области ИК спектров поглощения проводили на ИК-Фурье спектрофотометре ФСМ 1201 в спектральном диапазоне от 450 до 4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле между окнами из бромистого калия.

Результаты исследования и их обсуждение

С целью синтеза новых координационных соединений методом растворимости были изучены тройные системы: $ZnSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$, $CdSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$ при 25°С, и в результате установлено образование комплексов состава ZnL_4SO_4 (I), $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ (II). Результаты экспериментальных данных представлены в виде диаграмм растворимости (рис. 1, а, б).

Синтезированные комплексы выделены в чистом кристаллическом виде, и результаты проведенного элементного анализа приведены ниже:

Для – $C_{12}H_{16}N_8O_4ZnS$:
найдено, / вычислено, в % C-33,2/33,8;
H-3,7/3,9; N-25,8/26,1;

Для – $C_6H_{12}N_4O_6CdS$:
найдено, / вычислено, в %; C-19,0/190,6;
H-3,1/3,6; N-14,7

В целях определения кристалличности соединений были сняты их дифрактограммы (рис. 2, а, б).

С помощью данных РФА найдены параметры элементарной ячейки комплекса ZnL_4SO_4 (I): $a = 9,9012$, $b = 9,0090$, $c = 8,0563$, $\beta = 131,089^\circ$, $\rho(\text{выч}) = 1,515$ г/см³, что хорошо согласуется с экспериментально найденной (1,5 г/см³) плотностью. Для комплекса $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ (II): $a = 9,9084$, $b = 9,0990$, $c = 8,7564$, $\beta = 130,484^\circ$. Сходство дифракционных картин комплексов (I) и (II), а также близость параметров элементарных ячеек свидетельствует об изоструктурности с пространственной группой $P2_1$ -н.

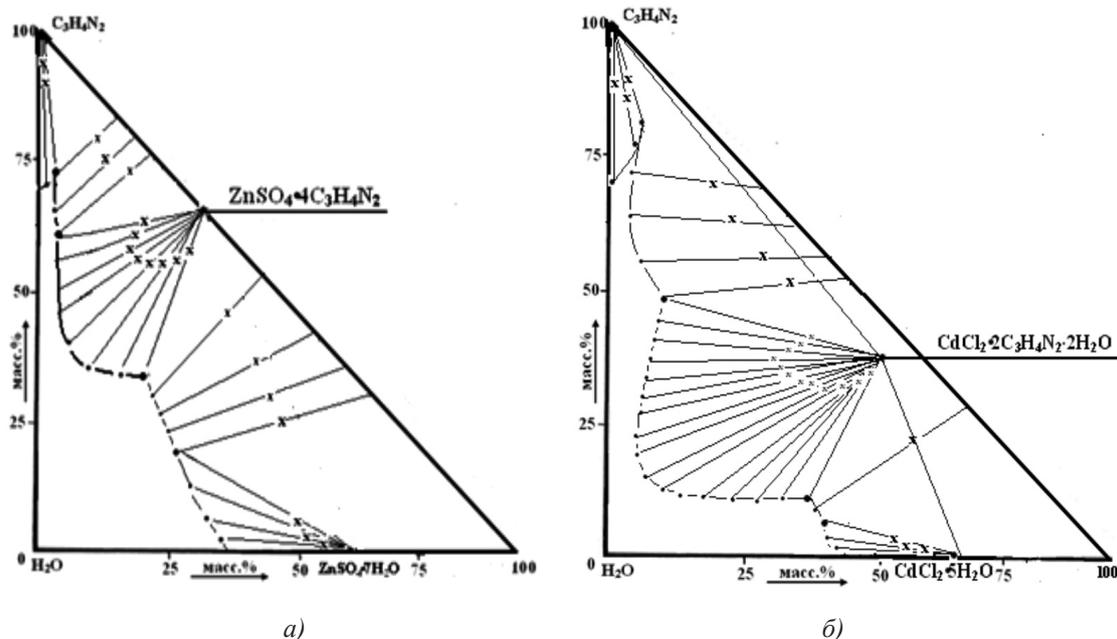
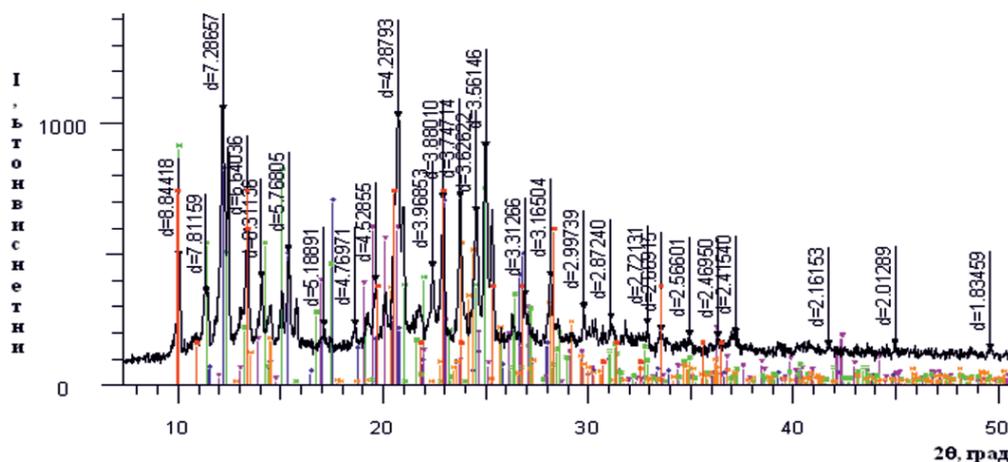
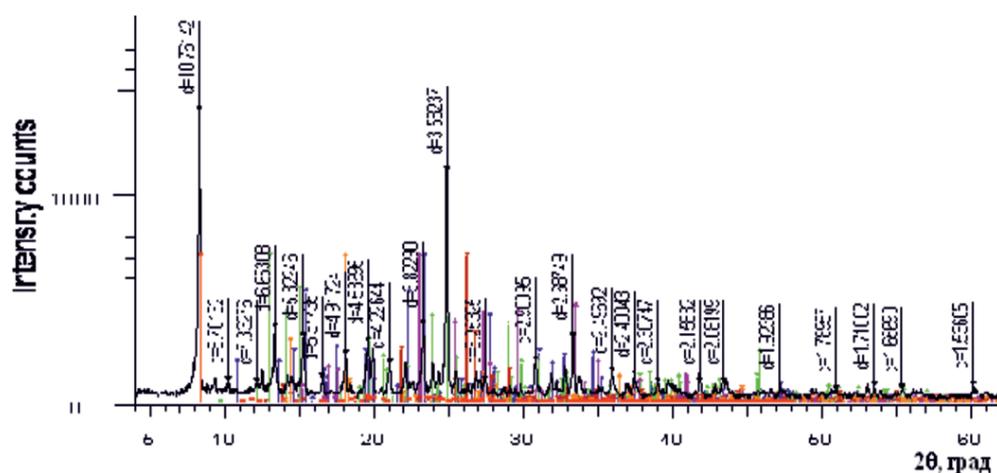


Рис. 1. Диаграмма растворимости систем: а) $ZnSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$, б) $CdSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$



а)



б)

Рис. 2. Дифрактограммы: а) ZnL_4SO_4 ; б) $CdL_2SO_4(H_2O)_2$

На термограммах комплексов (I) и (II) обнаружены явно выраженные эндотермические эффекты при 20–80, 80–160, 250–375 °С (I) и 20–130, 130–225, 225–290, 290–360, 350–460 °С (II) (рис. 3, а, б).

По характеру кривых ДТА и TG процесс разложения соединений ZnL_4SO_4 протекает без предварительного плавления и ступенчато. Потери массы, соответствующие эндотермическим эффектам, равны 1,5; 10,0; 11,0; 46,5%, что в сумме составляет 64,5% и указывает на отщепление двух молекул имидазола из состава соединения. При дальнейшем повышении температуры, по-видимому, происходит частичное окисление оставшегося сульфата цинка с образованием $ZnSO_4 + ZnO$.

На термограмме комплекса $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ наблюдается сильный эндозффект при 90–130 °С, это соответствует процессу дегидратации, потеря массы при этом состав-

ляет 10,8% от исследуемой навески. После завершения процесса дегидратации начинается разложение имидазола, потери массы при этом составляют: $\Delta m_2 - 11,8$; $\Delta m_3 - 9,5$; $\Delta m_4 - 10,5$; $\Delta m_5 - 13,5\%$. Далее, с повышением температуры от 755 до 930 °С происходит интенсивное окисление сульфата кадмия с образованием CdO.

Для определения строения координационного узла комплексов (I) и (II) был использован метод ИК-спектроскопии.

В спектрах сульфатных комплексов Zn и Cd с имидазолом состава 1:4 и 1:2:2 наблюдается высокочастотный сдвиг колебательных частот, связанных с валентными колебаниями имидазольного цикла $\nu(C=C)$ на 15–30 cm^{-1} , что указывает на ослабление сопряжения C=N и C=C связей вследствие координации имидазола через атом пиридинового типа (рис. 4, а, б).

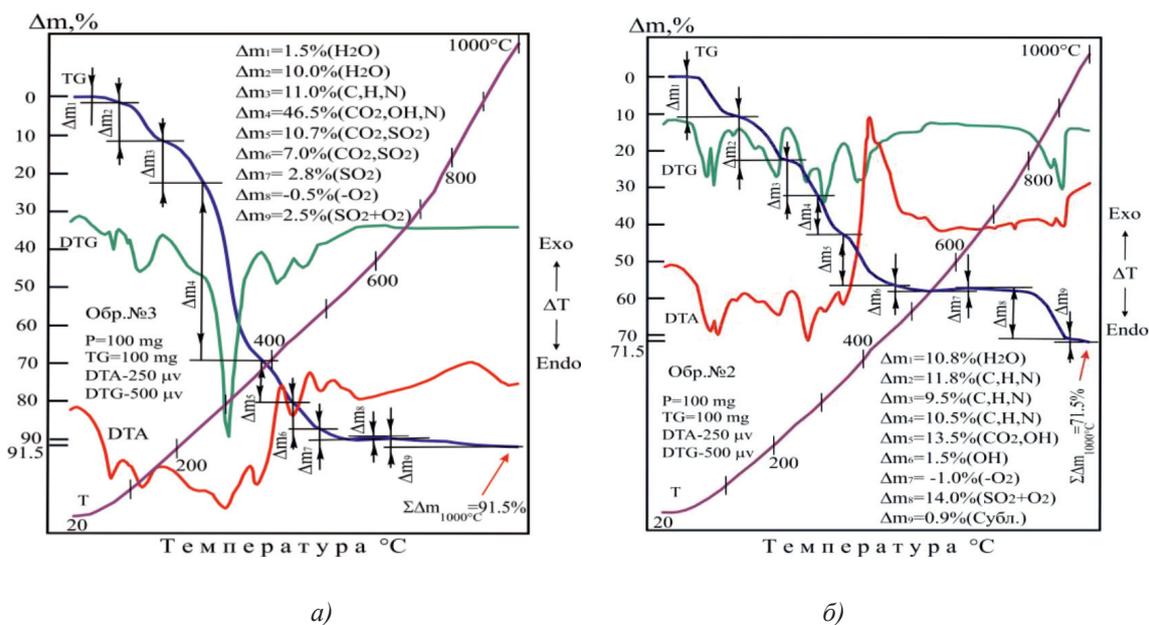


Рис. 3. Термограммы комплексов: а) ZnL_4SO_4 ; б) $CdL_2SO_4(H_2O)_2$

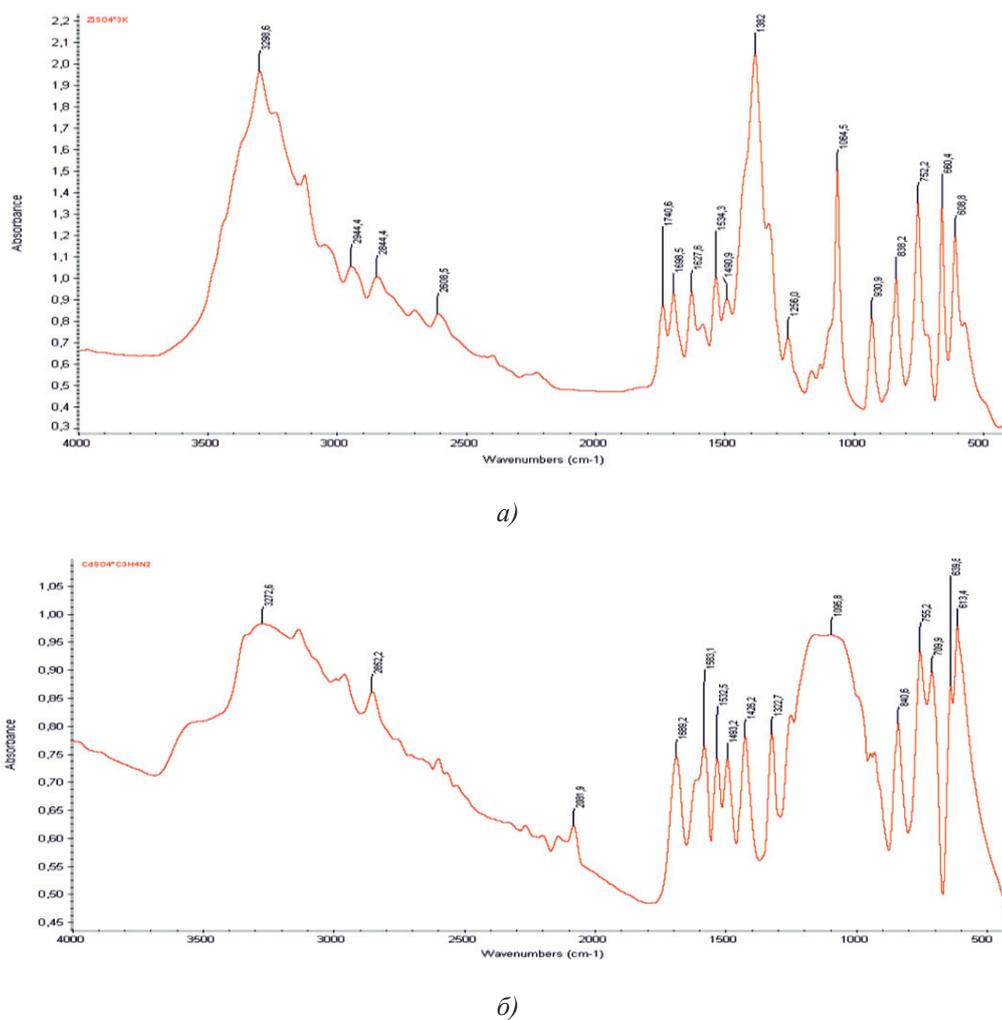


Рис. 4. ИК-спектры комплексов: а) ZnL_4SO_4 ; б) $CdL_2SO_4(H_2O)_2$

Кроме того, комплексы Zn (II), Cd (II) состава 1:4, 1:2:2 различаются способами координации (как монодентатный, хелатно-бидентатный) ацидо-лиганда, а также пространственным строением металлокомплексов.

В ИК-спектре комплексов ZnL_4SO_4 и $CdSO_4 \cdot 2L \cdot 2H_2O$ наблюдаются несколько полос 660, 1065, 1165 и 613, 640, 995–1150 (широкие, расщепленные), соответственно, которые отсутствуют в спектре свободного имидазола. Эти полосы можно отнести к колебаниям $\nu_3(SO_4^{2-})$, $\nu_4(SO_4^{2-})$ – сульфат-иона.

Полоса антисимметричных колебаний S-O связей (колебательная частота ν_3 -сульфатной группы) расщепляется на три компонента с максимумами 1065, 1130 и 1180 cm^{-1} для комплекса $CdL_2SO_4(H_2O)_2$, что указывает на понижение симметрии сульфата групп (от Td до C_{2v}), вследствие координации с металлом: причем такое расщепление полосы ν_3 - характерна для мостиковой бидентатной структуре SO_4^{2-} – групп. Такое существенное расщепление полос поглощения свидетельствует о том, что сульфат-ион в комплексах непосредственно координирован к атомам металлов и находится во внутренней координационной сфере комплекса.

Таким образом, на основании данных ИКС установлено, что атом кадмия в комплексе $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ находится в центре октаэдра, образованного гетероатомами азота от двух молекул имидазола, координированных по монодентатному типу. Координированный полиэдр дополняется до октаэдра двумя сульфат-ионами, которые выполняют бидентатно-хелатную функцию (рис. 5, а).

В ИК-спектре комплекса ZnL_4SO_4 полоса сульфатной группы расщепляется на две компоненты с максимумами при 1090, 1085 cm^{-1} , что характерно для монодентатной координации SO_4^{2-} .

Учитывая состав соединений и вышеуказанные аргументы, можно предполагать,

что в составе соединения ZnL_4SO_4 координированный полиэдр достраивается до октаэдра при монодентатной координации четырех молекул имидазола и монодентатно-координированного сульфат-иона, связывающим мостиковой связью с ионами металлов. Предполагаемая структура комплексов представлена на рис. 5, б).

Таким образом, анализ колебательных спектров комплексных соединений с хлоридами и сульфатами бивалентных металлов с имидазолом показал, что местом локализации координационной связи является пиридиновый атом азота и имидазол проявляет себя как монодентатный лиганд.

Выводы

Установлено образование и определены концентрационные пределы кристаллизации из равновесных растворов координационных соединений: ZnL_4SO_4 и $CdL_2SO_4(H_2O)_2$. Индивидуальность синтезированных соединений доказана методами элементного, РФА, ДТА и ИК-спектроскопии.

На основании данных дифференциально-термического анализа комплексов имидазола с сульфатами цинка и кадмия дан механизм термической деструкции. В результате установлено, что термодеструкция комплексов ZnL_4SO_4 и $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ происходит в эндо- и экзотермическом режиме с процессом дегидратации (II) (130 °С) и расщеплениями азольных циклов (130–450 °С). Конечными продуктами термоллиза являются оксиды соответствующих металлов.

Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарных ячеек, число формульных единиц в элементарной ячейке, мольный объём, значение рентгеновской плотности кристаллов. Установлено что соединения ZnL_4SO_4 и $CdL_2SO_4(H_2O)_2$ являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной группе симметрии $P2_1/n$.

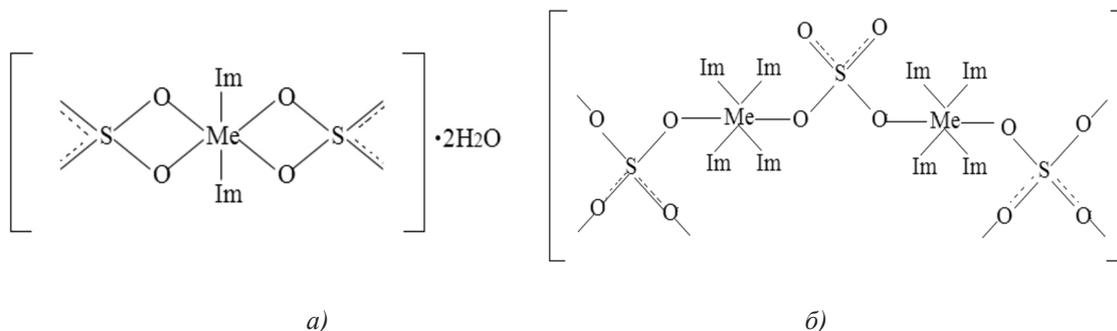


Рис. 5. Схема строения координационных узлов комплексов: а) ZnL_4SO_4 , б) $CdL_2SO_4(H_2O)_2$

Определены место и способ координации имидазола с ионами-комплексобразователями с помощью ИК-спектроскопии. Доказано, что для имидазола характерна N-монодентатная координация. Для спектра комплекса цинка состава 1:4 характерна монодентатно-мостиковая координация сульфат-ионов, а для комплекса кадмия состава 1:2:2 характерна бидентатная координация сульфат-ионов с образованием мостиковой связи между ионами металлов.

Список литературы

1. Карпов С.В., Еремкин А.В., Соленова Е.А., Павлова С.И. Синтез и исследование антимикробной активности

ряда новых цианосодержащих производных никотиновой кислоты и имидазола // *Здравоохранение Чувашии*. 2013. № 4. С. 79–81.

2. Брицун В.Н., Карпов П.А., Емец А.И., Лозинский М.О. Противотуберкулезные свойства производных имидазола и бензимидазола // *Журнал органической и фармацевтической химии*. 2011. № 3. С. 3–14.

3. Шыйтыева Н. Синтез, физико-химические свойства и стереохимия хелатов бивалентных металлов с бензимидазолом и пиридоксином: монография. 2010. 233 с.

4. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D., Dybtsev D., Potapov A. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of new zinc (II) and cadmium (II) metal-organic frameworks based on flexible bis(imidazol-1-yl) alkane ligands. *Crystal*. 2016. V. 6. № 10. P. 132.

5. Аносов В.Я., Озеров М.И., Фиалов Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 280.