

УДК 541.49+547.796.1

ИК-СПЕКТРЫ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(II) С 1-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Д. С. САПАРОВА¹⁾, А. Н. БОГАТИКОВ¹⁾,
ВАДИМ Э. МАТУЛИС¹⁾, М. М. ДЕГТЯРИК²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

В результате взаимодействия хлорида и бромиды меди(II) с 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазолом (L) в воде или органических растворителях синтезированы кристаллические, в том числе и в виде монокристаллов, комплексные соединения CuL_2X_2 и CuL_4X_2 , где X = Cl или X = Br. Состав и строение металлокомплексов установлены методами элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии в средней ($4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) и длинноволновой ($400\text{--}50\text{ см}^{-1}$) областях. В целях идентификации частот в ИК-спектрах были выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров комплексов CuL_2Cl_2 и CuL_4Cl_2 . Показано, что полимерная структура комплексов CuL_2X_2 формируется за счет мостикового связывания одного из галогенид-ионов. В комплексных соединениях состава CuL_4X_2 галогенид-ионы и 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазол формируют структуру островкового типа. Во всех металлокомплексах 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазол координируется монодентатно атомом азота гетероцикла N(4).

Ключевые слова: монозамещенный 1,2,4-триазол; комплексные соединения; ИК-спектроскопия; квантово-химические расчеты.

Благодарность. Работа выполнена в рамках тематического плана исследований и международного сотрудничества Объединенного института ядерных исследований (Дубна) и Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ.

Образец цитирования:

Сапарова ДС, Богатиков АН, Матулис Вадим Э, Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;2:12–20.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>

For citation:

Saparova DS, Bogatikov AN, Matulis Vadim E, Degtyarik MM, Ivashkevich OA. IR-spectrum of monometallic copper(II) halogenide complexes with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical studies. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:12–20. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-12-20>

Авторы:

Дженнет Сапаровна Сапарова – студентка химического факультета. Научный руководитель – М. М. Дегтярик.

Андрей Николаевич Богатиков – доцент кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

Вадим Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; первый проректор.

Authors:

Djennet S. Saparova, student at the faculty of chemistry.

Andrey N. Bogatikov, associate professor at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

bogatikov@bsu.by

Vadim E. Matulis, PhD (chemistry), docent; senior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

matulsvad@gmail.com

Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

monija@tut.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); first vice-rector.

ivashkevicho@bsu.by

IR-SPECTRUM OF MONOMETALLIC COPPER(II) HALOGENIDE
COMPLEXES WITH 1-*TERT*-BUTYL-1,2,4-TRIAZOLE:
EXPERIMENTAL AND QUANTUM CHEMICAL STUDIESD. S. SAPAROVA^a, A. N. BOGATIKOV^a,
VADIM E. MATULIS^a, M. M. DEGTYARIK^b, O. A. IVASHKEVICH^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: M. M. Degtyarik (monija@tut.by)

The crystalline complexes CuL_2X_2 and CuL_4X_2 , where $\text{X} = \text{Cl}$ or $\text{X} = \text{Br}$ were synthesized by the interaction of copper(II) chloride or bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole (L) in water or organic solvents. The structure of metal complexes have been studied by elemental analysis, X-ray analysis and IR-spectroscopy in the medium ($4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) and long-wavelength ($400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) regions. Quantum chemical calculations of the vibrational spectra of the CuL_2Cl_2 and CuL_4Cl_2 complexes have been carried out to perform the assignment of the signals in the IR-spectra. It is shown that the polymer structure of CuL_2X_2 complexes is formed due to bridging of one of their halide ions. In the CuL_4X_2 complexes, the halide ions and 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole form an island type structure. In all metal complexes 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole is coordinated by N(4) atom of heterocycle.

Keywords: monosubstituted 1,2,4-triazole; complex compounds; IR-spectroscopy; quantum chemical calculations.

Acknowledgements. This work was performed in framework of topical plan for research and international cooperation between Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna) and Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University.

Введение

Повышенный интерес к изучению комплексных соединений (КС) металлов переходного ряда с производными 1,2,4-триазола обусловлен тем, что молекулы триазолов часто выступают как типичные мостиковые лиганды, способные объединять два металлических центра [1], а это предоставляет широкие возможности для функционального дизайна КС при решении задач синтеза новых материалов. Другим важным свойством триазолов, позволяющим считать их перспективными в качестве лигандов, является получение спин-кроссоверных соединений с солями железа(II). В зависимости от природы заместителя температуры перехода из высокоспинового в низкоспиновое состояние составляют от 100 до 400 К [2–4]. Это свойство КС 1,2,4-триазола и его производных в совокупности с их сильными донорными характеристиками, а также относительной легкостью синтеза делает их очень привлекательными для разработки молекулярного дизайна новых металлокомплексов с заданной структурой и необходимыми практически свойствами, например магнетохимическими [1; 5].

В настоящей работе были синтезированы комплексные соединения CuL_2X_2 и CuL_4X_2 , где $\text{L} =$ 1-*т*-бутил-1,2,4-триазол; $\text{X} = \text{Cl}$ или $\text{X} = \text{Br}$. Строение металлокомплексов установлено методом рентгенофазового анализа. В целях отнесения сигналов в ИК-спектрах были выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров комплексов CuL_2Cl_2 и CuL_4Cl_2 .

Экспериментальная часть

Приборы, материалы и оборудование. Для синтеза комплексов использовали соли меди(II): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 марки «х. ч.». В качестве растворителей применяли этиловый спирт или водно-спиртовую смесь.

Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H_2SO_4 и HClO_4 , а содержание галогенид-ионов – методом обратного титрования по Фольгарду [6].

ИК-спектры 1-*т*-бутил-1,2,4-триазола и КС (область $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Длинноволновые спектры (область $400\text{--}50\text{ cm}^{-1}$) КС регистрировали на приборе Vertex 70 (Bruker Optik GmbH, Германия).

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием программного пакета *Gaussian 09* [7] в рамках теории DFT (функционал B3PW91). Для атомов H, C, N, Cl использовали базисный набор 6-311G(d,p), для атомов меди – базисный набор с эффективным потенциалом Lanl2DZ.

Рентгеновские дифракционные данные поликристаллических комплексов регистрировали на лабораторном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, Fe-фильтр).

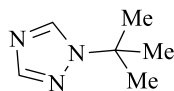


Рис. 1. 1-Трет-бутил-1,2,4-триазол
Fig. 1. 1-Tert-butyl-1,2,4-triazole

Согласно методике [8], адаптированной к синтезу алкилтриазолов, получали 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазол (рис. 1) с выходом 83–85 %. В 100 мл 65 % хлорной кислоты при перемешивании и охлаждении на ледяной бане растворяли 16,5 г (0,24 моль) 1,2,4-триазола. Затем по каплям в течение часа добавляли 22 мл *трет*-бутилового спирта и выдерживали при комнатной температуре 24 ч. Далее добавляли 50 мл H₂O, водным раствором NH₄OH (25 %) доводили pH до 5 и экстрагировали (3 × 50 мл) CH₂Cl₂. Экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния, и растворитель отгоняли. После охлаждения получали приблизительно 26 г кристаллического 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола с температурой плавления 41–42 °С, спектром ЯМР ¹H (500,13 МГц, [D₆]DMSO): δ = 8,55 (s, 1H, CH), 7,93 (s, 1H, CH), 1,52 (s, 9H, 3CH₃) м. д.

Синтез комплексных соединений. Металлокомплексы [CuL₂X₂] и [CuL₄X₂] получали взаимодействием с CuCl₂·2H₂O или CuBr₂ в воде или органических растворителях согласно методикам, описанным в сообщении [9]. Состав КС представлен в табл. 1.

Таблица 1

Выход и состав металлокомплексов хлорида и бромид меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 1

The yield and composition of complexes of copper(II) chloride and bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Комплекс	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cu	Hal	Cu	Hal
CuL ₂ Cl ₂	47	Голубой	16,4	19,0	16,6	18,5
CuL ₄ Cl ₂	85	Голубой	11,0	11,9	10,1	11,2
CuL ₂ Br ₂	68	Зеленый	13,0	33,3	13,5	33,8
CuL ₄ Br ₂	80	Голубой	9,0	22,2	8,8	22,1

Результаты и их обсуждение

Взаимодействием солей меди(II) (хлорида и бромид) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом в растворителях различной природы с достаточно высоким выходом были синтезированы КС CuL_nX₂ (*n* = 2 и *n* = 4) (см. табл. 1). При этом из полученной массы металлокомплексов отобраны монокристаллы и методом РСА определена их структура. В соединениях CuL₂Cl₂ и CuL₂Br₂ координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную пирамиду (рис. 2).

В КС подобного состава полимерная цепь формируется за счет бидентатно-мостиковой координации одного из галогенидных атомов (см. рис. 2), а координационное окружение атома меди – квадратная пирамида [CuN₂X₃]. Согласно методу главных компонент (англ. principal component analysis, PCA) триазольные лиганды координированы центральным атомом монодентатно и расположены в *транс*-положении. Комплексы CuL₄Cl₂ и CuL₄Br₂ являются соединениями островкового типа (рис. 3), в которых координационный полиэдр состава [CuN₄X₂] представляет собой искаженный октаэдр, а в его аксиальных позициях расположены галогенид-ионы.

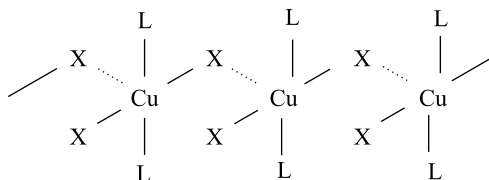


Рис. 2. Схема формирования галогенидных мостиков в полимерной структуре комплексов CuL₂X₂.

Источник: [9]

Fig. 2. Scheme of formation of halide bridges in polymer structure of complexes CuL₂X₂.

Source: [9]

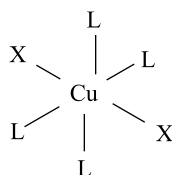


Рис. 3. Схема строения комплексных соединений островкового типа CuL_4X_2 .
Источник: [9]

Fig. 3. The structure of islet type complexes:
 CuL_4X_2 .
Source: [9]

В настоящей работе отнесение основных полос поглощения в ИК-спектрах некоординированного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС выполнено с учетом литературных данных о спектрах свободных азолов и их КС с переходными металлами [10; 11] и результатов проведенных нами квантово-химических расчетов.

Наиболее информативной областью в ИК-спектрах 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС является группа частот колебаний азольного цикла, их изменения при переходе от ИК-спектра свободного лиганда к спектрам его КС в области валентных ($1502\text{--}1273\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1170\text{--}962\text{ см}^{-1}$) колебаний триазольного кольца указывают на участие цикла в образовании координационной связи. В этой области наблюдается хорошее соответствие как основных частот, так и относительных интенсивностей полос поглощения в рассчитанных и экспериментальных ИК-спектрах (рис. 4), что позволяет выполнить их надежную идентификацию (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
хлорида меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 2

The maxima of the main absorption bands in IR-spectra of copper(II)
chloride with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах, см^{-1}			Отнесение
L	CuL_2Cl_2	CuL_4Cl_2	
3150 с. (шир.)	–	–	$\text{CH}\cdots\text{N}$
3113 с.	3156 сл., 3134 сл.	3153 ср., 3145 ср.	$\nu(\text{CH})_{\text{Tr}}$
2983 ос., 2936 ср., 2913 ср., 2879 ср.	2986 ср., 2963 ср., 2941 сл., 2878 оч. сл.	3088 ср., 3073 сл., 2976 ср., 2964 сл., 2936 ср., 2880 сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{Bu}^t}$
1502 оч. с.	1519 с.	1519 с.	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Tr}}$
1424 ср.	1459 ср.	1446 ср.	$\nu(\text{C}_5\text{—N}_1) + \delta(\text{CH})_{\text{Bu}^t}$
1397 ср.	1399 оч. сл.	1404 сл.	$\delta(\text{CH})\text{-Bu}^t$
1369 оч. с. CH_3	1376 ср.	1375 ср.	$\delta(\text{CH})\text{-Bu}^t + \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Tr}}$
1273 оч. с.	1285 с.	1285 с.	$\nu(\text{C}_3\text{—N}_4) + \nu(\text{N}_1\text{—N}_2)$
1173 сл.	1170 с.	1173 оч. с.	$\delta(\text{C}_3\text{—H})_{\text{Tr}}$
1133 ср.	1119	1124 с.	$\delta(\text{C}_5\text{—H})_{\text{Tr}}$
962 с.	994 оч. с.	990 оч. с.	$(\omega\text{-}\delta)_{\text{Tr}}$
875 с.	903 ср., 890 ср., 876 ср.	912 ср., 899 ср., 888 сл.	$\chi(\text{CH})_{\text{Tr}}$
684 с., 664 оч. с.	690 оч. с., 682 оч. сл., 652 оч. с.	679 ср., 667 оч. с.	t-Tr
–	238 ср.	271 ср., 297 ср.	$\nu(\text{Cu—N})$
–	326 оч. с.	–	$\nu(\text{Cu—Cl}_m)$
–	353 с.	363 оч. с.	$\nu(\text{Cu—Cl}_k)$

Примечание. Площадь полосы поглощения: оч. с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, оч. сл. – очень слабая, шир. – широкая; колебания: ν – валентные, δ – деформационные, χ – внеплоскостные, τ – торсионные, ω – плоскостные; Tr – триазольный цикл; Bu^t – *трет*-бутильная группа; анион: м – мостиковый, к – концевой; $\text{H}\cdots$ – водородные связи.

Следует отметить, что квантово-химические расчеты ИК-спектров были выполнены для КС 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола с хлоридом меди(II) (см. табл. 2). Согласно данным РСА, изученные КС хлорида и бромиды меди(II) с 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом являются изоструктурными, поэтому и изменения в средней области ИК-спектров также однотипны. В связи с этим отнесение полос поглощения в экспериментальных ИК-спектрах комплексов бромиды меди(II) (табл. 3) осуществлялось как на основании литературных данных [10–14], так и данных квантово-химических расчетов хлоридных комплексов CuL_nCl_2 ($n = 2$ и $n = 4$).

Анализ ИК-спектров свободного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола и его КС в области $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ показывает, что наибольшие изменения при координации лиганда ионом металла претерпевает область валентных колебаний связей C—N триазольного цикла – $\nu(\text{CH})_{\text{Т}}$ (см. табл. 2 и 3). Полоса поглощения в ИК-спектре свободного 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола в области водородных связей $\text{CH}\cdots\text{N}$ с максимумом при 3150 см^{-1} (табл. 2) и отсутствие этой полосы поглощения в спектрах КС (см. табл. 2 и 3) указывают на наличие сильных межмолекулярных связей в исходном лиганде [15; 16]. Подтверждением этого являются данные РСА [9] некоординированного лиганда, в кристаллической структуре которого отмечены водородные связи $\text{C}(5)\text{H}\cdots\text{N}(4)$. При этом образуются полимерные цепи (рис. 5).

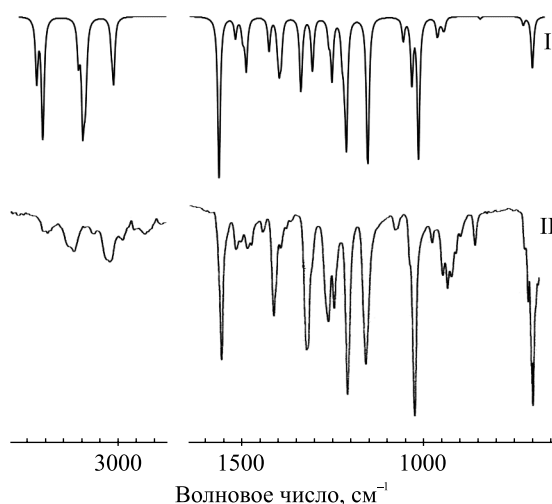


Рис. 4. Рассчитанный (I) и экспериментальный (II) ИК-спектры КС CuL_4Cl_2
Fig. 4. Calculated (I) and experimental (II) IR-spectra of CuL_4Cl_2

Таким образом, при координации 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола центральным атомом происходит разрушение полимерной структуры исходного лиганда, образованной водородными связями, поэтому в ИК-спектрах металлокомплексов исчезают полосы поглощения $\nu[\text{C}(5)\text{H}\cdots\text{N}(4)]$ (см. табл. 2 и 3).

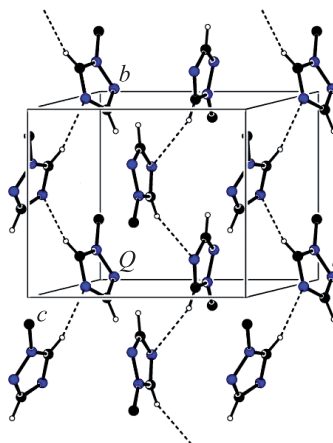


Рис. 5. Упаковка в полиэдре кристаллического 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазола.
Пунктирная линия показывает водородные связи.

Для упрощения схемы *трет*-бутильная группа представлена в виде точки
Fig. 5. The structure of crystalline 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole. The dotted line shows hydrogen bonds.
For simplicity, the *tert*-butyl group is represented as a point

Таблица 3

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
бромиды меди(II) с 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазолом

Table 3

The maxima of the main absorption bands
in the IR-spectra of copper(II) bromide with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах, см ⁻¹			Отнесение
L	CuL ₂ Br ₂	CuL ₄ Br ₂	
3150 с. (шир.)	–	–	CH···N
3113 с.	3159 оч. сл., 3138 оч. сл.	3138 сл., 3108 ср.	ν(CH) _{Tr}
–	–	–	
2983 оч. с., 2936 ср., 2913 ср., 2879 ср.	2985 сл., 2939 сл., 2880 оч. сл.	3072 ср., 3018 оч. сл., 2969 сл., 2911 оч. сл., 2880 сл.	ν(CH) _{Bu^t}
1502 оч. с.	1518 с.	1517 с.	ν(C=N) _{Tr}
1424 сл.	1459 сл.	1476 сл., 1436 сл.	ν(C ₅ —N ₁) _{Tr} + δ(CH) _{Bu^t}
1397 ср.	1399 оч. сл.	1403 оч. сл.	δ(CH) _{Bu^t}
1369 оч. с.	1370 ср., 1352 оч. сл.	1375 ср., 1353 оч. сл., 1337 сл.	δ(CH) _{Bu^t} ⁺ ν(C=N) _{Tr}
1273 оч. с.	1282 ср., 1224 ср.	1283 оч. с., 1226 ср., 1210 ср.	ν(C ₃ —N ₄) + ν(N ₁ —N ₂) _{Tr}
1173 сл.	1169 оч. с.	1172 оч. с.	δ(C ₃ —H) _{Tr}
1133 ср.	1117 оч. с.	1122 оч. с.	δ(C ₅ —H) _{Tr}
962 с.	994 оч. с.	990 оч. с.	(ω-δ) _{Tr}
875 с.	890 сл., 875 ср., 822 сл.	895 сл., 882 сл., 823 сл.	χ(CH) _{Tr}
684 с., 664 оч. с.	691 оч. сл., 682 оч. сл., 657 с., 651 с.	678 ср., 667 ср.	τ-Tr
–	262 с., 294 с.	296 с., 309 с.	ν(Cu—N)
–	316 оч. с., 331 с.	–	ν(Cu—Br _м)
–	370 с.	333 оч. с., 362 с.	ν(Cu—Br _к)

Примечание. Площадь полосы поглощения: оч. с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, оч. сл. – очень слабая, шир. – широкая; колебания: ν – валентные, δ – деформационные, χ – внеплоскостные, τ – торсионные, ω – плоскостные; Tr – триазольный цикл; Bu^t – *tert*-бутильная группа; анион: м – мостиковый, к – концевой; H··· – водородные связи.

При изучении ИК-спектров КС было установлено, что полоса поглощения ν(CH) триазольного цикла при его координации центральным атомом в ИК-спектрах комплексов состава CuL_nX₂ (n = 2 и n = 4; X = Cl или X = Br) расщепляется на две четко выраженные компоненты. Это хорошо согласуется с полученными нами ранее данными ИК-спектроскопии КС в случае, когда лигандом выступает 1-*tert*-бутилтетразол [17; 18].

Так же как и в ИК-спектрах ранее изученных КС меди(II) с монозамещенными тетразолами [17; 18], полосы поглощения валентных колебаний связей СН *tert*-бутильного заместителя (см. табл. 2 и 3) расположены в характерной для них области спектра: 2990–2880 см⁻¹ [15; 16; 18–21]. Литературные данные и полученные ИК-спектры свидетельствуют, что отдельные незначительные изменения частот и интенсивностей полос поглощения ν(CH) *tert*-бутильной группы в ИК-спектрах КС не связаны с участием этих групп в образовании связей, а определяются положением азольного цикла в координационном полиэдре.

Как отмечено в сообщениях [12–14], о возможных способах координации 1,2,4-триазола и его производных центральным атомом можно в определенной степени судить исследуя область торсионных колебаний триазольного цикла, полосы поглощения которых регистрируются в интервале частот от 690 до 450 см⁻¹ (см. табл. 2 и 3). Как правило, при координации 1-*tert*-бутил-1,2,4-триазола атомом металла в этой области наблюдается высокочастотное смещение основных полос поглощения, в некоторых случаях с Δν до 50 см⁻¹. В изученных соединениях подобное сильное высокочастотное смещение имеется у плоскостных деформаций триазольного цикла (см. табл. 2 и 3).

Как следует из табл. 2 и 3, в ИК-спектрах КС изученного 1,2,4-триазола происходит повышение частот валентных колебаний связей триазольного цикла на 5–20 см⁻¹ по сравнению со спектрами некоординированного лиганда, что хорошо согласуется с данными колебательной спектроскопии для других азолов и, в частности, для 1-монозамещенных тетразолов [18]. Подобные изменения с учетом литературных данных [22–25] свидетельствуют, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота гетероцикла. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА этих КС [9].

Анализ представленных в табл. 2 и 3 данных длинноволновой области ИК-спектров (400–50 см⁻¹) изученных металлокомплексов галогенидов меди(II) показывает, что основные полосы поглощения сохраняют характеристичность как по форме, так и по частоте в спектрах комплексов различного состава, что позволяет достаточно четко идентифицировать полосы поглощения, соответствующие колебаниям металл – лиганд и металл – галоген. Согласно РСА [9] в КС хлорида и бромида меди(II) состава CuL₂X₂ полимерная структура формируется за счет мостикового связывания одного из анионов (Cl или Br), в то время как второй анион остается свободным. В ИК-спектрах этих комплексов валентные колебания связи Cu—Cl фиксируются в виде интенсивных полос поглощения при 326 и 353 см⁻¹. При этом более низкочастотная полоса поглощения соответствует ν(Cu—Cl—Cu), а полоса поглощения при 353 см⁻¹ – концевым атомам хлора: ν(Cu—Cl). Полученные ИК-спектроскопические данные соответствуют колебаниям мостиково-связанного атома хлора, например, в спектрах CuCl₂·2H₂O [20], а также в спектрах КС переходных металлов с другими азолами [26–28]. Полосы поглощения ν(Cu—Br) в ИК-спектрах комплекса CuL₂Br₂, по сравнению со спектрами комплекса хлорида меди(II), смещены в низкочастотную область и проявляются в виде триплета полос сильной интенсивности в интервале частот 370–316 см⁻¹, что обусловлено более высокой массой атома брома. В металлокомплексах CuL₄X₂ полосы поглощения ν(Cu—Cl) и ν(Cu—Br) регистрируются в более высокочастотной области (см. табл. 2 и 3), что, согласно [22; 26–28], характерно для колебаний концевых связей медь – галоген и подтверждается данными РСА комплексов CuL₄Cl₂ и CuL₄Br₂ [9], имеющих молекулярное строение. Полосы поглощения, отнесенные к колебаниям связей Cu—N, фиксируются при 297–238 см⁻¹ для комплексов хлорида меди(II) и 309–262 см⁻¹ для бромида меди(II) (см. табл. 2 и 3). Полосы поглощения ν(Cu—N) сильной или средней интенсивности расположены в длинноволновой области ИК-спектров, характерной для КС металлов с другими N-замещенными азолами или подобными им соединениями [10; 20; 25–28], и идентификация их не вызывает сомнений. В целом наблюдается хорошее соответствие спектроскопических данных, полученных нами, с результатами РСА изученных комплексов, а также данными спектров других комплексов 3d-металлов с азолами [26; 27; 29–31].

Заключение

Проведенные исследования показывают, что результаты квантово-химических расчетов колебательных спектров некоординированного лиганда и его КС хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными ИК-спектроскопии этих соединений. В связи с этим результаты квантово-химических расчетов могут быть использованы для более корректной идентификации основных частот в колебательных спектрах производных азолов и решения задачи определения способа координации лиганда центральным атомом по данным метода колебательной спектроскопии.

Библиографические ссылки

1. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compound with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
2. Лавренова ЛГ, Ларионов СВ. Спиновой переход в комплексных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами. *Координационная химия*. 1998;24(6):403–420.
3. Krober J, Coddjovi E, Kahn O, Groliere F, Jay C. A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(21):9810–9811. DOI: 10.1021/ja00074a062.
4. Lavrenova LG, Yudina NG, Ikorskii VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995;14(10):1333–1337. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00398-X.
5. Shakirova OG, Virovets AV, Naumov DYU, Shvedenkov YuG. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole. *Inorganic Chemistry Communications*. 2002;5(9):690–693. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00524-5.
6. Крешков АП. *Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ*. Москва: Химия; 1971. 456 с.
7. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Корень АО, Гапоник ПН. Селективное N₍₂₎ алкилирование спиртами тетразола и 5-замещенных тетразолов. *Химия гетероциклических соединений*. 1990;12:1643–1647.

9. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2018;644(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
10. Billes F, Endre' di H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: Theoretical*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
11. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4ethyl-1,2,4-triazolo-N',N')tetraaquatrocopper(II)Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167(1):109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
12. Лавренова ЛГ, Икорский ВН, Варнек ВА, Оглезнева ИМ, Ларионов СВ. Высокотемпературный спиновой переход в координационных соединениях железа(II) с триазолами. *Координационная химия*. 1986;12(2):207–215.
13. Lider EV, Peresyphkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Ikorskii VN, et al. Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) with 4-(3-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole: Synthesis and Study. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2010;36(5):337–346. DOI: 10.1134/S1070328410050040.
14. Lider EV, Peresyphkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
15. Тарасевич БН. *ИК-спектры основных классов органических соединений*. Москва: МГУ; 2012. 55 с.
16. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Куплетской НБ, Эпштейн ЛМ, переводчик. Москва: Мир; 1965. 210 с.
17. Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Matulis VE, Gruschinski S, et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N³,N⁴-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1*H*-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Transactions*. 2015;44(42):18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
18. Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА, Гапоник ПН. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии. *Свиридовские чтения. Выпуск 3*. Минск: БГУ; 2006. с. 169–175.
19. Беллами ЛДж. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Пентин ЮА, редактор. Москва: Издательство иностранной литературы; 1963. 592 с.
20. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Христенко ЛВ, переводчик; Пентин ЮА, редактор. Москва: Мир; 1991. 536 с.
21. Пентин ЮА, Вилков ЛВ. *Физические методы исследования в химии. Часть IV. Методы колебательной и КР-спектроскопии*. Москва: Мир; 2003. с. 199–282. Совместное издание с «АСТ».
22. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikovich AI, Nikanovich MV. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochimica Acta*. 1987;43A(3):349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Гапоник ПН, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Металлопроизводные тетразолов. *Успехи химии*. 2006;75(6):569–603. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
24. Богатилов АН, Гапоник ПН, Дегтярик ММ. Синтез и свойства комплексов N-*трет*-бутилтетразолов с солями меди(II). В: *Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии комплексных соединений*. Москва: МАИК; 1996. с. 153. Совместно с издательством «Наука».
25. Мосалкова АП, Дегтярик ММ, Гапоник ПН. Прямой синтез моно- и гетерометаллических комплексов замещенных тетразолов. *Свиридовские чтения. Выпуск 4*. Минск: БГУ; 2008. с. 156–162.
26. Беззубец ЭА, Дьяченко ЕК, Фадеева ИИ, Остапкевич НА. Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений хлорида меди(II) с нитро- и аминопроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола. *Журнал общей химии*. 1982;53(3):612–619.
27. Оглезнева ИМ, Лавренова ЛГ. ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл–лиганд комплексов металлов с тетразолами. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6):1473–1478.
28. Уэллс А. *Структурная неорганическая химия. Том 3*. Москва: Мир; 1988. 564 с.
29. Dziewońska M. Infra-red spectra of some 3,4,5-substituted derivatives of 1,2,4-triazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy*. 1967;23A(5):1195–1204. DOI: 10.1016/0584-8539(67)80335-0.
30. Goodgame DML, Goodgame M, Hayward PJ, Rayner-Canham G. Low-energy vibrational spectra of some imidazole complexes. *Inorganic Chemistry*. 1968;7(11):2447–2451. DOI: 10.1021/ic50069a052.
31. Pryma OV, Petrusenko SR, Kokozay VN, Skelton BW, Shishkin OV, Teplytska TS. A facile direct synthesis of bimetallic Cu^{II}Zn^{II} complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;2003(7):1426–1432. DOI: 10.1002/ejic.200390185.

References

1. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compound with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
2. Lavrenova LG, Larionov SV. [Spin transition in complex compounds of iron(II) with 1,2,4-triazoles and tetrazolami]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998;24(6):403–420. Russian.
3. Krober J, Codjovi E, Kahn O, Groliere F, Jay C. A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(21):9810–9811. DOI: 10.1021/ja00074a062.
4. Lavrenova LG, Yudina NG, Ikorskii VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amino-1,2,4-triazole. *Polyhedron*. 1995;14(10):1333–1337. DOI: 10.1016/0277-5387(94)00398-X.
5. Shakirova OG, Virovets AV, Naumov DYU, Shvedenkov YuG. Synthesis and crystal structure of Cu(II) complex with 4-(pyridyl-2)-1,2,4-triazole. *Inorganic Chemistry Communications*. 2002;5(9):690–693. DOI: 10.1016/S1387-7003(02)00524-5.
6. Kreshkov AP. *Osnovy analiticheskoi khimii. Tom 2. Teoreticheskie osnovy. Kolichestvennyi analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. Volume 2. Theoretical basis. Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya; 1971. 456 p. Russian.

7. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
8. Root AO, Gaponik NP. Selective N₍₂₎ alkylation of alcohols tetrazola and 5-substituted tetrazolov. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990;12:1643–1647. Russian.
9. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2018;644(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
10. Billes F, Endre' di H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: Theoretic*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
11. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4ethyl-1,2,4-triazolo-N',N')tetraaquaticopper(II)Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167(1):109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
12. Lavrenova LG, Ikorskij VN, Varnek VA, Oglezneva IM, Larionov SV. [High-spin transition in coordination compounds of iron(II) with triazoles are]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1986;12(2):207–215. Russian.
13. Lider EV, Peresyapkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Ikorskii VN, et al. Coordination Compounds of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) with 4-(3-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole: Synthesis and Study. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2010;36(5):337–346. DOI: 10.1134/S1070328410050040.
14. Lider EV, Peresyapkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
15. Tarasevich BN. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii* [IR spectra of major classes of organic compounds]. Moscow: Moscow State University; 2012. 55 p. Russian.
16. Nakanichi K. *Infrared absorption spectroscopy*. Tokyo: Nankodo Company Limited; 1962. 231 p.
Russian edition: Nakanisi K. *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii*. Kupletskoi NB, Epshtein LM, translators. Moscow: Mir; 1965. 210 p.
17. Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Matulis VE, Gruschinski S, et al. Copper(II) tetrafluoroborate with the N³,N⁴-bridging coordination of 1-(*tert*-butyl)-1*H*-tetrazole: synthesis, crystal structure and magnetic properties. *Dalton Transactions*. 2015;44(42):18518–18526. DOI: 10.1039/C5DT02871J.
18. Degtyarik MM, Ivashkevich OA, Gaponik PN. [Study of tetrazola derivatives and their complex compounds by IR spectroscopy]. *Sviridovskie chteniya. Vypusk 3*. Minsk: Belarusian State University; 2006. p. 169–175. Russian.
19. Bellamy LJ. *The infrared spectra of complex molecules*. London: Methuen; 1962. p. 425.
Russian edition: Bellamy LJ. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul*. Pentin YuA, editor. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1963. 592 p.
20. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: A Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY AND SONS; 1986. 479 p.
Russian edition: Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii*. Khristenko LV, translator; Pentin YuA, editor. Moscow: Mir; 1991. 536 p.
21. Pentin JA, Vilkov LV. *Fizicheskie metody issledovaniya v khimii. Chast' IV. Metody kolebatel'noi i KR-spektroskopii* [Physical methods of research in Chemistry. Part IV. Vibrational techniques and CD spectroscopy. Moscow: Mir; 2003. p. 199–282. Co-published by the «AST». Russian.
22. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikov AI, Nikanovich MV. Infrared Spectroscopic Study of Copper(II) Complexes with N-Substituted Tetrazoles. *Spectrochimica Acta*. 1987;43A(3):349–353. DOI: 10.1016/0584-8539(87)80116-2.
23. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Uspekhi khimii*. 2006;75(6):569–603. Russian. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
24. Bogatikov AN, Gaponik PN, Degtyarik MM. [Synthesis and properties of complexes of N-*tert*-butiltetrazolov salts of copper(II)]. In: *Sbornik tezisov dokladov XVIII Chugaevskogo soveshchaniya po khimii kompleksnykh soedinenii*. Moscow: MAIK; 1996. p. 153. Co-published by the «Nauka». Russian.
25. Mosalkova AP, Degtyarik MM, Gaponik PN. [Direct synthesis of Mono-and heterometallic complexes of substituted tetrazolov]. *Sviridovskie chteniya. Vypusk 4*. Minsk: Belarusian State University; 2008. p. 156–162. Russian.
26. Bezzubets EA, Dyachenko EK, Fadeeva II, Ostapkevich NA. [Synthesis and absorption of IR spectra of coordination compounds of copper(II) chloride with Nitro and aminoproizvodnymi Benz-2,1,3-tiadiazola]. *Zhurnal obshechei khimii*. 1982;53(3):612–619. Russian.
27. Oglezneva IM, Lavrenova LG. [IR spectra in the area stretching vibrations due to metal-ligand complexes of metals with tetrazolami]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1985;30(6):1473–1478. Russian.
28. Wells AF. *Structural Inorganic Chemistry. Volume 3*. Oxford: Clarendon Press; 1984.
Russian edition: Wells A. *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya. Tom 3*. Moscow: Mir; 1988. 564 p.
29. Dzięwońska M. Infra-red spectra of some 3,4,5-substituted derivatives of 1,2,4-triazole. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular Spectroscopy*. 1967;23A(5):1195–1204. DOI: 10.1016/0584-8539(67)80335-0.
30. Goodgame DML, Goodgame M, Hayward PJ, Rayner-Canham G. Low-energy vibrational spectra of some imidazole complexes. *Inorganic Chemistry*. 1968;7(11):2447–2451. DOI: 10.1021/ic50069a052.
31. Pryma OV, Petrusenko SR, Kokozay VN, Skelton BW, Shishkin OV, Teplytska TS. A facile direct synthesis of bimetallic Cu^{II}Zn^{II} complexes with ethylenediamine revealing different types of chain crystal structures. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;2003(7):1426–1432. DOI: 10.1002/ejic.200390185.

Статья поступила в редколлегию 03.05.2019.
Received by editorial board 03.05.2019.