

УДК 541.49+547.796.1

М.М. ДЕГТЯРИК, П.Н. ГАПОНИК, О.А. ИВАШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С N-МОНОЗАМЕЩЕННЫМИ ТЕТРАЗОЛАМИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ*

A wide variety of coordination compounds of N-monosubstituted tetrazoles with Cu(II) have been studied by IR-spectroscopy in the 400÷50 cm⁻¹ region. Assignment of IR absorption bands of metal-ligand bonds have been performed.

Интерес к комплексным соединениям (КС) переходных металлов с производными тетразола обусловлен тем, что эти соединения обладают рядом специфических свойств, связанных с природой металла и тетразольного лиганда, в связи с чем они являются уникальными объектами для теоретических исследований [1] и практического применения [1–4]. Успехи, достигнутые в синтезе производных тетразола [5], а также КС [6], инициировали изучение их физико-химических свойств и спектральных характеристик [7]. В то же время систематическим исследованиям комплексных соединений замещенных тетразолов препятствует их высокая энергоемкость, ограниченная растворимость, трудности в выращивании монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа (РСА). В связи с этим наиболее часто для изучения комплексных соединений производных тетразола с переходными металлами применяется метод ИК-спектроскопии как мобильный и высокочувствительный способ получения информации [8]. Особый интерес представляет длинноволновая область колебательных спектров, содержащая данные о структуре координационной сферы и о связи металл – лиганд [9–11].

Однако до настоящего времени в литературе практически отсутствуют работы, посвященные исследованию КС N-монозамещенных тетразолов с галогенидами меди(II) в длинноволновой области ИК-спектров, несмотря на то, что они представляют интерес как соединения, для которых при низких температурах наблюдается ферромагнитное упорядочение [12, 13]. Имеющиеся данные по изучению КС тетразолов с солями переходных металлов в длинноволновой области ИК-спектров являются в основном отрывочными (КС 1-монозамещенных тетразолов) [14, 15] или посвящены комплексам ди-замещенных [16] или 5-монозамещенных тетразолов [17].

К началу наших работ комплексы меди(II) с 2-монозамещенными тетразолами методом длинноволновой спектроскопии не исследовались вообще.

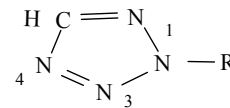
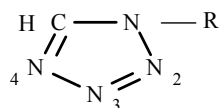
Цель работы – изучение комплексных соединений меди(II) с 1- и 2-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии в длинноволновой области и идентификация валентных колебаний связей медь – лиганд.

Методика эксперимента

1- и 2-монозамещенные тетразолы (1- и 2-МЗТ соответственно) синтезировали, как описано в [5]; методы синтеза комплексных соединений и их состав представлены в [6].

Длинноволновые ИК-спектры (область 400÷50 см⁻¹) исходных тетразолов и комплексных соединений записывали на спектрофотометре «Vertex 70» фирмы «Bruker Optik GmbH», при этом жидкие тетразолы и твердые образцы, предварительно измельченные в агатовой ступке, размещали тонким слоем между окнами из полиэтилена.

* Авторы статьи – сотрудники НИИФХП БГУ.



R = CH₃ (MeT), C₂H₅ (EtT), *трет*-C₄H₉ (*t*-BuT), CH₂=CH=CH₂ (AlIT)

Результаты и их обсуждение

Анализ ИК-спектров монозамещенных тетразолов позволил выявить новые полосы поглощения в длинноволновой области спектров этих соединений при координации их с Cu(II). Наличие полос поглощения в спектрах комплексов, отсутствующих в спектрах исходных тетразолов, дает возможность предположить, что эти частоты обусловлены колебаниями связей металл – лиганд.

В спектрах комплексов хлорида и бромиды Cu(II) с 1-МЗТ (табл. 1) появляются интенсивные полосы поглощения, которые могут быть идентифицированы как валентные колебания мостиковых связей медь – галоген – $\nu(\text{Cu}-\text{X}_m)$, где X = Cl, Br. При этом в спектре комплекса Cu(1-MeT)₂Br₂ полосы поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{Br}_m)$, как и следовало ожидать, фиксируются в более низкочастотной области, чем в соединении аналогичного состава хлорида меди(II). Из данных табл. 1 следует, что в спектре КС Cu(1-AlIT)₂Cl₂ полосы поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_m)$ смещены в более высокочастотную область по сравнению со спектрами других комплексов аналогичного состава, что обусловлено различной длиной хлоридных мостиков между атомами меди в этих комплексах [13, 18].

Таблица 1

Основные частоты в ИК-спектрах комплексов 1-монозамещенных тетразолов, см⁻¹

Соединение	$\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$	$\nu(\text{Cu}-\text{X}_m)$	Другие колебания**
Cu(1-MeT) ₂ Cl ₂	209 с*	273 с, 298 ос	83 ср, 105 сл, 60 с, 68 ос, 87 с, 123 ср, 131 ср, 153 ср, 180 ср
Cu(1-MeT) ₂ Br ₂	226 с	264 ср, 282 сл	81 с, 102 ос, 179 с, 189 с, 309 сл, 329 осл
Cu(1-EtT) ₂ Cl ₂	226 ср	274 ос, 293 ос	56 ср, 86 ср, 95 ср, 119 ос, 343 осл
Cu(1-AlIT) ₂ Cl ₂	235 с	325 ср, 337 с	60 сл, 85 осл, 103 ос, 140 сл, 167 ср, 190 ср, 205 сл, 352 сл, 363 осл
Cu(1-EtT) ₄ (BF ₄) ₂	275 ос (ш)	–	56 ср, 91 с, 105 с, 185 сл, 211 осл, 244 осл, 312 осл, 336 сл, 351 осл
Cu(1- <i>t</i> -BuT) ₄ (BF ₄) ₂	283 ос	–	90 ос, 102 ос, 146 сл, 176 осл, 208 сл, 325 с, 347 с, 358 сл
Cu(1-EtT) ₆ (BF ₄) ₂	226 ср, 261 ос	–	59 ср, 90 с, 102 ос, 109 с, 147 осл, 172 сл, 305 осл, 323 сл, 354 осл

Примечание. *Здесь и в табл. 2: с – сильная, ос – очень сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая, ш – широкая; ν – валентные, δ – деформационные, ring – тетразольный цикл; м – мостиковые; к – концевые; X – Cl, Br; **трудно идентифицируемые частоты колебаний заместителей и их фрагментов в тетразольном цикле, колебания тетразольного цикла, колебания кристаллической решетки, водородных связей и т. д.

Полосы поглощения валентных колебаний (Cu–N_{ring}) проявляются в спектрах комплексов галогенидов меди(II) в области 250±200 см⁻¹, в которой отсутствуют полосы поглощения некоординированных тетразолов (см. табл. 1). Следует отметить, что в ИК-спектре комплекса Cu(1-EtT)₆(BF₄)₂ полоса поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ расщепляется на две компоненты, что, очевидно, можно связать с различной длиной связи Cu–N в искаженном октаэдрическом координационном полиэдре CuN₆. В этом случае более высокочастотная и более интенсивная компонента соответствует $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ тетразольных лигандов, расположенных в экваториальной плоскости полиэдра, а полоса при 226 см⁻¹ – связи металл – азот гетероциклов, расположенных в аксиальных позициях координационного узла. Можно предположить, что регистрация частоты $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ в спектрах КС CuL₄(BF₄)₂, L = 1-EtT и 1-*t*-BuT в виде синглета (при 275 и 283 см⁻¹ соответственно) связана с тем, что координированные монодентатно лиганды удалены на одинаковое расстояние от центрального атома, т. е. расположены в экваториальной плоскости координационного полиэдра.

Длинноволновая область ИК-спектров комплексов 2-МЗТ по сравнению со спектрами аналогичных КС 1-изомеров представляет собой более сложную систему полос поглощения, что объясняется значительно большим многообразием составов и структур этих соединений [19–23]. Тем не менее в спектрах изученных КС 2-МЗТ достаточно хорошо идентифицируются полосы поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ и $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ (табл. 2).

Основные частоты в ИК-спектрах комплексов 2-монозамещенных тетразолов, см⁻¹

Соединение	$\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$	$\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_M)$	$\nu(\text{Cu}-\text{X}_M)^*$	Другие колебания
$\text{Cu}(2\text{-MeT})\text{Cl}_2$	207 ср	250 с, 298 ос	–	93 с, 107 ос, 113 с, 157 ср, 175 с, 328 сл, 334 осл, 359 сл
$\text{Cu}(2\text{-EtT})\text{Cl}_2$	228 ср	277 с, 302 с	–	86 ос, 104 ос, 136 сл, 149 осл, 162 сл, 192 ср, 228 ср, 348 осл
$\text{Cu}(2\text{-}t\text{-BuT})\text{Cl}_2^{**}$	252 с	288 ос, 312 ос	–	61 с, 82 сл, 100 ср, 111 сл, 139 с, 156 ср, 188 ср, 213 сл,
$\text{Cu}(2\text{-MeT})_2\text{Cl}_2$	209 ср, 248 с	273 с	301 с, 314 с	100 с (ш), 164 пл, 175 ос, 183 ос
$\text{Cu}(2\text{-EtT})_2\text{Cl}_2$	189 с, 244 ср	273 ср	296 ос, 302 ос	61 осл, 102 с, 137 ср, 348 сл
$\text{Cu}(2\text{-EtT})_4(\text{BF}_4)_2$	245 ос, 260 ос	–	297 ср, 308 ср	82 ср, 100 сл, 112 сл, 146 ср, 154 с, 164 ср, 191 ос, 330 сл, 360 осл

Примечание. * X = Cl, BF₄; ** $\nu[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$: L – 344 ос, 355 ос; CuCl₂(2-*t*-BuT) – 347 сл, 367 ср.

Из представленных в табл. 2 данных следует, что в спектрах комплексов состава CuLCl₂ (L = 2-МеТ, 2-ЕтТ) наблюдаются полосы поглощения, характерные только для $\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_M)$, в то время как в спектрах комплексов Cu(2-МеТ)₂Cl₂ и Cu(2-ЕтТ)₂Cl₂ отмечено наличие полос поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$, соответствующих колебаниям как мостиковых, так и концевых атомов хлора, что хорошо соответствует структурным данным этих соединений [19, 20]. Подобное проявление частот $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$ характерно также и для низкочастотных спектров комплексов меди(II) с другими органическими лигандами [9, 11, 24].

Влияние природы алкильного заместителя в тетразольном цикле на положение полос поглощения $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ и $\nu(\text{Cu}-\text{Cl}_M)$ хорошо иллюстрируется на примере спектра комплекса Cu(2-*t*-BuT)Cl₂ (см. табл. 2), где валентные колебания связей (Cu–N_{ring}) и (Cu–Cl) смещены по сравнению с положением этих частот в длинноволновых спектрах комплексов аналогичного состава 2-МеТ и 2-ЕтТ в высокочастотную область спектра. При этом высокочастотное смещение $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ в спектре комплекса Cu(2-*t*-BuT)Cl₂ достигает ~45 см⁻¹ относительно положения этой полосы в спектре комплекса 2-МеТ и $\Delta\nu \sim 24$ см⁻¹ в случае Cu(2-ЕтТ)Cl₂.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах комплекса Cu(2-ЕтТ)₄(BF₄)₂, в отличие от комплексов 1-МЗТ аналогичного состава, частота $\nu(\text{Cu}-\text{N}_{\text{ring}})$ фиксируется в виде двух интенсивных полос поглощения, что, очевидно, обусловлено различием в кристаллической архитектуре изученных комплексов. Кроме того, наличие в спектре комплекса Cu(2-ЕтТ)₄(BF₄)₂ полос поглощения при 297 и 308 см⁻¹, которые отсутствуют в спектрах комплексов с другими анионами, позволяет отнести их к $\nu(\text{Cu}-\text{FBF}_3)$, что хорошо согласуется с данными средней области ИК-спектров, полученными нами ранее [25]. Отметим также, что в спектре свободного 2-*трет*-бутилтетразола зафиксированы две полосы сильной интенсивности при 344 и 355 см⁻¹, которые отсутствуют в спектрах других свободных 2-монозамещенных тетразолов. В спектрах координированного 2-*трет*-бутилтетразола эти полосы поглощения практически сохраняют характеристичность по частоте и изменяются лишь по интенсивности до слабой или средней, что позволило нам идентифицировать их как полосы валентных колебаний группы $[-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$.

Следует отметить, что провести полную идентификацию колебаний замещенных тетразолов и их комплексов с металлами в длинноволновой области ИК-спектров достаточно сложно ввиду того, что они представляют собой сложную систему полос поглощения тетразольных лигандов, колебаний связей металл – лиганд, а также полос поглощения колебаний кристаллической решетки [9, 11]. Поэтому для уточнения идентификации полос поглощения в настоящее время проводятся квантовохимические расчеты частот и форм основных типов колебаний ИК-спектров ряда замещенных тетразолов и их КС, результаты которых представляют собой самостоятельную часть исследований.

Таким образом, методом колебательной спектроскопии в длинноволновой области проведено исследование ряда N-монозамещенных тетразолов и их комплексных соединений, что дало возможность определить основные частоты валентных колебаний связей металл – лиганд.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ доценту А.И. Серафимовичу и ведущему инженеру Н.П. Вилейшиковой за оказанную помощь при записи спектров.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Х07К-034).

1. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. Вып. 6. С. 569.
2. Илюшин М.А., Целинский И.В. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 1. С. 72.
3. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. Вып. 2. С. 1.
4. Островский В.А., Колдобский Г.И. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
5. Гапоник П.Н. N-Замещенные тетразолы. Синтез, свойства, строение и применение: Дис. ... д-ра хим. наук: 05.17.05. Мн., 2000.
6. Дегтярик М.М. Синтез, физико-химические свойства и строение комплексных соединений солей меди(II) с N-монозамещенными тетразолами: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; 02.00.01. Мн., 2004.
7. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А. // Выбр. навуц. працы Бел. дзярж. універсітэта: у 7 т. Т. 5. Хімія. Мн., 2001. С. 353.
8. Дегтярик М.М., Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Мн., 2006. Вып. 3. С. 169.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
10. Спицина В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М., 1979.
11. Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М., 1973.
12. Лавренова Л.Г., Бикжанова Г.А., Богатиков А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 587.
13. Лавренова Л.Г., Богатиков А.Н., Икорский В.Н. и др. // Там же. № 3. С. 423.
14. Franke P.L., Groeneveld W.L. // Transit. Met. Chem. 1981. Vol. 6. № 1. P. 54.
15. Franke P.L., Haasnoot J.P., Zuur A. P. // Inorg. Chim. Acta. 1982. Vol. 59. P. 5.
16. D'Itri F.M., Попов А.И. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. № 8. P. 1591.
17. Оглезнева И.М., Лавренова Л.Г. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. Вып. 6. С. 1473.
18. Вировец А.В., Байдина И.А., Алексеев В.И. и др. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 3. С. 330.
19. Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Lyakhov A.S. et al. // Inorgan. Chim. Acta. 2005. Vol. 358. P. 3949.
20. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Ivashkevich L.S. // Acta Cryst. 2003. Vol. E59. m204.
21. Lyakhov A.S., Degtyarik M.M., Ivashkevich L.S., Gaponik P.N. // Ibid. 2005. Vol. C61. m158.
22. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Degtyarik M.M., Ivashkevich L.S. // Ibid. 2003. Vol. E59. m38.
23. Lyakhov A.S., Gaponik P.N., Degtyarik M.M. et al. // Ibid. m90.
24. Нифонтова Г.А., Каплунов М.Г., Лаврентьев П.П. // Коорд. химия. 1989. Т. 15. Вып. 1. С. 32.
25. Гапоник П.Н., Дегтярик М.М., Науменко В.Н., Ивашкевич О.А. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2001. № 1. С. 10.

Поступила в редакцию 12.12.08.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории конденсированных сред.

Павел Николаевич Гапоник – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, проректор по научной работе.