



УДК 535.672.73: 547.785.51

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДОВ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ

ШЫЙТЫЕВА Н.К., ДЮШЕНАЛИЕВА Ч.К., БЕРДАЛИЕВА Ж.И.,  
СУЛАЙМАНКУЛОВ К.С., РЕСНЯНСКИЙ В.Ф.

Институт химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики, г. Бишкек  
[izvestiya@ktu.aknet.kg](mailto:izvestiya@ktu.aknet.kg)

Синтезированы новые соединения меди (II), цинка (II), кобальта (II) и никеля (II) с бензимидазолом. Определен состав и доказано строение комплексов. Изучены их физико-химические свойства и термическое поведение.

Известно, что азольные соединения входят в состав различных биологических систем, в том числе и тех, которые содержат ионы металлов (гемоглобин, цитохромы) [1]. Комплексы азолов обладают фармакологической и пестицидной активностью [2]. Среди них обнаружены стимуляторы противоопухолевой защиты, препараты с антимикробным действием. Комплексы переходных металлов с бензимидазолом и его производными обладают системным и искореняющим фунгицидным действием, нетоксичны для человека, сохраняют биологическое действие длительное время. Авторы [3] указывают об антималярийной активности бензимидазольных соединений, также они могут служить анестетиком локального действия [4]. Комплекс сульфата меди с бензимидазолом значительно превосходит остальные известные препараты (пирантел, декарис, мебендазол) по эффективности на антигельменты для сельскохозяйственных животных [5].

Ранее изотермическим методом растворимости изучено взаимодействие бензимидазола (L) с хлоридами меди, кобальта, никеля, цинка и кадмия в водно-насыщенной среде при 30°C и установлено образование соединений состава 1:1 ( $\text{Co}^{2+}$ ), 1:2 ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) и 1:2:2 ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) (металл:лиганд:вода) [6-8].

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств комплексных соединений хлоридов бивалентных металлов с бензимидазолом ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ ).

Вопрос о месте локализации координационной связи решался на основании анализа данных ИК-спектроскопии (рис.1). Исчезновение полос поглощения в области  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  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 гидратированных соединений состава  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} \in \text{u}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ), а высокочастотный сдвиг (на  $30-44\text{cm}^{-1}$  и усиление интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям азольного кольца ( $1450$  и  $1580\text{cm}^{-1}$ )), дает основание утверждать, что координации атомов металлов с лигандом (L) происходит через пиридиновый атом азота бензимидазола [2,7]. На этот факт также указывает появление в спектрах комплексных соединений интенсивных полос поглощения при  $455\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $610\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ),  $590\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и  $550\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ), которые можно отнести к колебаниям связи  $\text{Me}-\text{N}$  и сохранению в неизменном виде полосы валентных колебаний  $\text{NH}$ -группы при  $3400-3100\text{cm}^{-1}$  [9].

По данным низких частот ( $200-500\text{cm}^{-1}$ ) установлено появление полос поглощений  $\nu(\text{Me}-\text{Cl})$  при  $275\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $315\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ),  $301\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и  $255, 240\text{cm}^{-1}$  для комплекса цинка с L, которое свидетельствует о непосредственной координации хлорид-иона к иону металла.

Изучение электронных спектров поглощения (ЭСП) водных и этанольных растворов бензимидазола и комплексного соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показал, что полосы поглощения при  $33830\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -полоса, характеризующая самый длинноволновой  $\pi$ - $\pi^*$  переход) и при  $33670\text{cm}^{-1}$  ( $\rho$ -полоса), связанные с

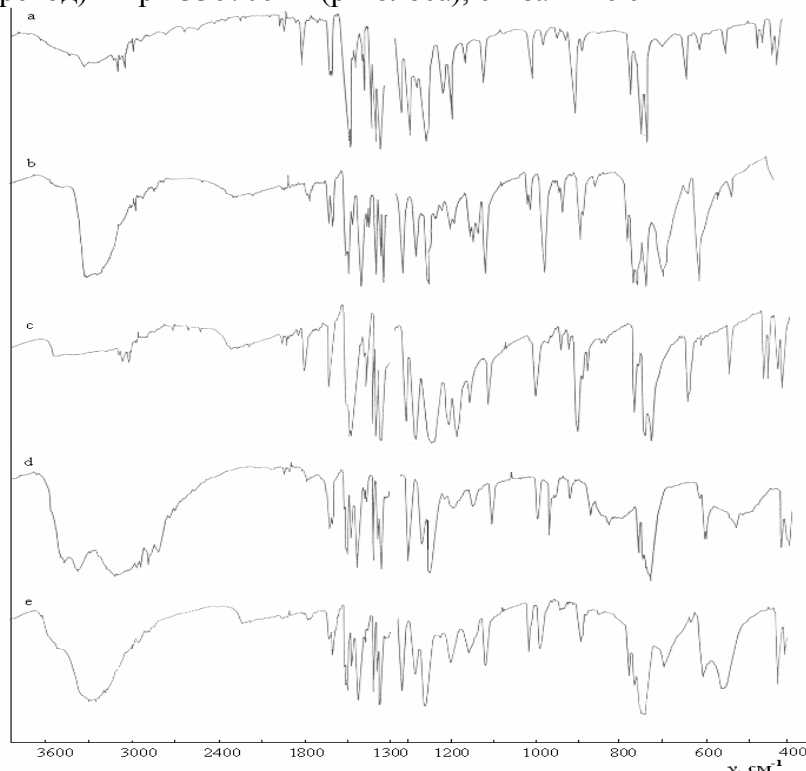


Рис. 1. ИК спектры хлоридных комплексов бензимидазола: a-Zn(II) (1:1); b-Zn(II) (1:2:2); c-Co (1:1); d-Cu(II) (1:2:2); e-Cu(II) (1:1)

одноконфигурационным переходом в спектре бензимидазола [10], претерпевают гипсохромный сдвиг с одновременным изменением интенсивностей составляющих, как  $\alpha$ , так и  $\rho$ -полос (рис.2). 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  $14300\text{cm}^{-1}$  (рис.3), которые характерны для азот-хлоридного окружения атома меди в степени окисления  $+6$  [11].

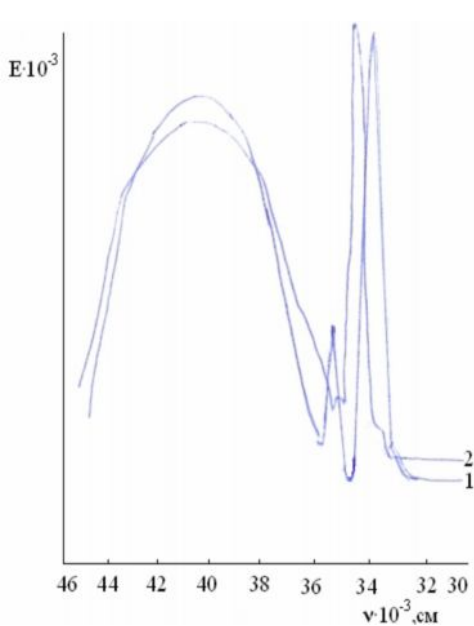


Рис. 2. УФ-спектры бензимидазола(1) и комплексного соединения  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

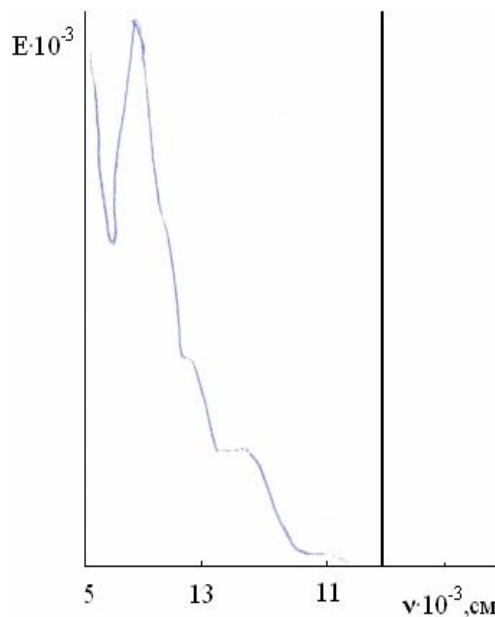


Рис.3. ЭСП раствора комплекса  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в видимой области

Методом ДТА изучена термическая устойчивость хлоридных комплексов бензимидазола с бивалентными металлами (рис.5,6). На кривых нагреваний  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Zn}$ ) наблюдаются эндоэффекты, связанные с затратами энергии на процесс удаления кристаллизационной воды при  $T^\circ\text{C}$ :  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 140,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 130. Эндоэффект при  $T^\circ\text{C}$ : 240 для  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , не сопровождающийся изменением массы можно связать с затратами энергии на плавление комплекса, комплексы  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  ( $\text{Cu, Zn, Ni}$ ) разлагаются без предварительного плавления в пределах температур 120-220 $^\circ\text{C}$ . Далее, экзотермический эффект сопровождающийся значительными уменьшениями массы соединений, можно качественно связать с процессом разложения. Уменьшение массы комплексов в

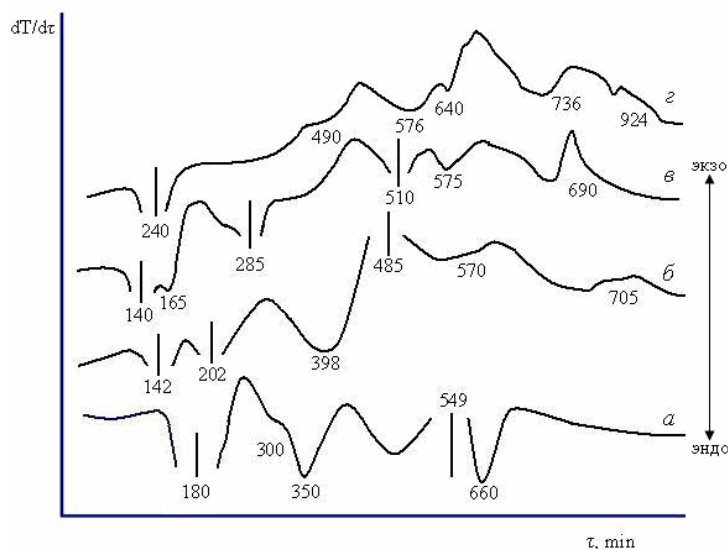


Рис.5. Кривые ДТА соединений: а)  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ ; б)  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ ; в)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; г)  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ .

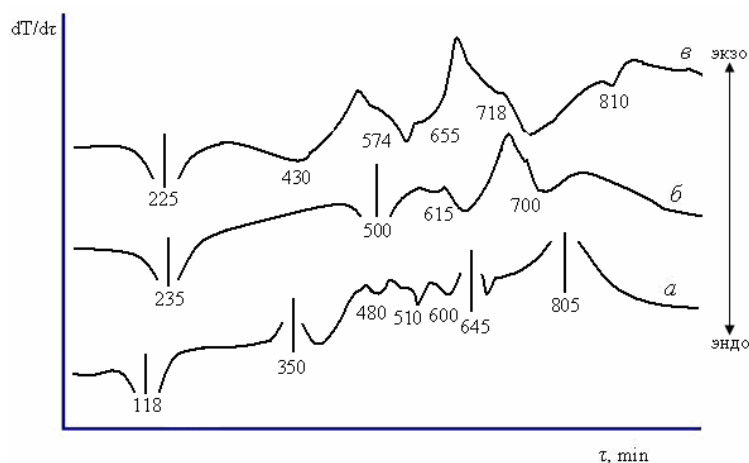


Рис.6. Кривые ДТА соединений: а)  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ ; б)  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; в)  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ .

% при нагревании ( $^{\circ}\text{C}$ ) были следующие:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  -54,38 (142-570);  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 61,5 (165-575);  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  - 27,5 (частичная возгонка, 225-625);  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 63,68 (230-638);  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  - 48,5 (250-640);  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  - 48,0 (120-510). Следует отметить, что при термоллизе для комплекса  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , видимо, происходит частичная возгонка, т.к. остаток составляет несколько меньше рассчитанного значения, который согласуется с литературными данными [12]. Далее, как видно из ДТА, комплексы подвергаются экзотермическому разложению с сопровождением окислительной деструкции до оксида соответствующих металлов. Содержание твердого остатка, найденное по деривотограмме оказалось в хорошем соответствии с расчетом (найденно/вычислено, %); для  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  -34,00/31,62;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  -19,75/18,1;  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  -15 (частичная возгонка)/32;  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  -11 (частичная возгонка)/~20;  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  -28,5/31,9;  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  - 29,2/31,5.

Учитывая все приведенные данные, а также, то, что хлор ионы имеют тенденцию образовывать мостики между двумя атомами металлов предполагаемую структуру комплексов бензимидазола с хлоридами  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  состава 1:1 можно представить следующим образом (рис.7). В этой структуре один атом хлора образует мостик между атомами металлов, другой -концевую связь  $\text{Me-Cl}$ .

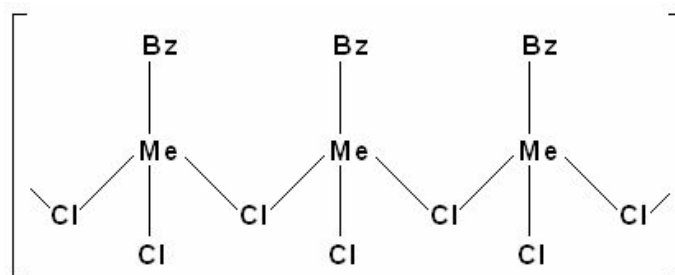


Рис.7. Предполагаемое строение комплекса  $\text{MeCl}_2 \cdot \text{Bz}$ ,  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ .

Для комплексов бензимидазола с хлоридами  $\text{Zn}$  и  $\text{Cu}$  состава 1:2:2 можно предположить две структуры, которые представлены на рис.8 (а,б). В первом варианте оба атома хлора образуют концевые связи; во втором варианте оба атома хлора выполняют мостиковую роль, образуя при этом полимерные цепи. Данные металлокомплексы могут существовать, вероятно, в двух формах: мономерной тетраэдрической рис. 8 (а) и полимерной октаэдрической рис. 8 (б) аналогично известному комплексу пиридина с хлоридом кобальта [13].

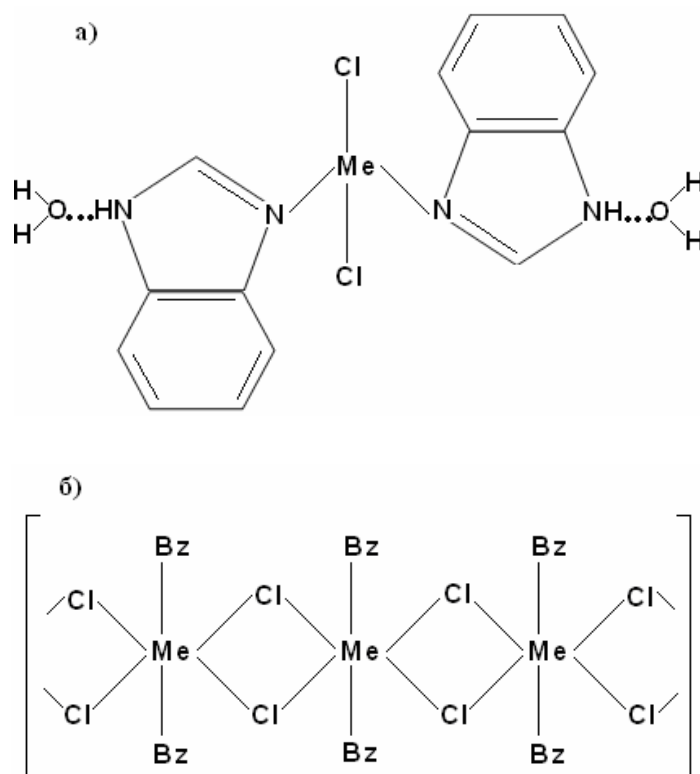


Рис.8. Предполагаемая структура комплексов  $\text{MeCl}_2 \cdot 2\text{Bz} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}=\text{Cu}, \text{Zn}$ .

#### Выводы

1. Методами ИК, электронной спектроскопии выяснено место локализации и природа химической связи, а также определено строение полученных комплексов. Установлено, что бензимидазол проявляет себя как монодентатной лиганд, координируя с металлами через пиридиновый N-атом имидазольного кольца. Установлено, что комплексные соединения  $\text{Me(II)}$  с бензимидазолом имеют тетраэдрическую и полимерно-октаэдрическую конфигурацию.
2. Определена термическая устойчивость комплексных соединений, ограничены температурные интервалы их существования. Установлено, что комплексы кроме  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$  разлагаются без предварительного плавления, гидратные комплексы дегидратируются ступенчато.

#### Литература

1. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983, 414с.
2. Кукаленко С.С., Бовыкин Б.А., Шестакова С.И., Омельченко А.М. // Успехи химии, 1985, т.54, №7, -С.1152.
3. Букин В.М., Арешкина Л.П., Куцева Л.С. Химия и биохимия витамина В12. // Успехи химии, 1973, т.ХII, в.2, -С.177-216.
4. Розин М.А. Производные бензимидазола и неспецифическая сопротивляемость // Сб. производные бензимидазола и клеточная резистентность. -Л.: Наука, 1967, -С.5-32.
5. Дюшеналиева Ч.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К. и др. Способ лечения и профилактики монезиозо-трихостронгилезной инвазии с/х животных // Пред. патент на изобретение КР от 31.10.2002г., №536.
6. Дюшеналиева Ч.К., Джангазиева Р.И., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К. О взаимодействии бензимидазола с хлоридами кадмия (II) и цинка (II) // Сб. научных трудов ИХ и ХТ НАН КР. - Бишкек, 1998, ч.2, -С.3-8.



7. Дюшеналиева Ч.К., Губайдуллин З.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К. Взаимодействие бензимидазола с солями меди (II) // Сб. научных трудов ИХ и ХТ НАН КР. – Бишкек, 2001, -С.39-44.
8. Дюшеналиева Ч.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К., Бердалиева Ж.И. Взаимодействие бензимидазола с солями кобальта (II) в водной среде при 30°C // Мат. Межд. конф.: посв. 50летию КГПУ им. Арабаева. – Бишкек, 2002, т.1, -С.136-141.
9. Панюшкин В.Т., Ахрименко З.М., Горновский А.Д., Буков М.Н. // Коорд. химия, 1984, т.10, №4, -С. 501.
10. Турганинов В.К., Матвиенко Э.А., Ларин Л.И. и др. // Изв. РАН, сер.химич., 1993, №10, -С.1761.
11. Hanuza I., Baluga M., Machner W., Jezowska-Trzebiatowska B. // Acta phys. Pol., 1987, v.71A, №1, p.91.
12. Берг Л.П. Введение в термографию. –М.: Наука, 1969.
13. Дулова В.И., Голосова О.П. Комплексообразование солей Со(II) и Си(II) с бензимидазолом и его  $\alpha$ -замещенными в неводных растворителях. // Сб. «Проблемы сольватации и комплексообразования». –Иваново, 1980, -С. 94-98.