

Для всех исследованных фармацевтических препаратов, как видно из табл. 2, относительное стандартное отклонение не превышает 2,5 %, а процент открытия составляет $98 \div 107$ %, что удовлетворяет требованиям ГФ Республики Беларусь.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Spectrophotometric determination of cefaclor in pharmaceutical preparations / V. M. Ivama [et al.] // *Quimica Nova*. 1999. Vol. 22, № 2. P. 201–204.
2. Xu L., Wang H., Xiao Y. Spectrophotometric determination of ampicillin sodium in pharmaceutical products using sodium 1, 2-naphthoquinone-4-sulfonic as the chromogenic reagent // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2004. Vol. 60, № 13. P. 3007–3012.
3. Kumar R., Singh P., Singh H. Development of colorimetric method for the analysis of pharmaceutical formulation containing both ofloxacin and cefixime // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2011. Vol. 3, № 2. P. 178–179.
4. Tótolí E. G., Salgado H. R. N. Development and validation of the quantitative analysis of ampicillin sodium in powder for injection by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) // *Physical Chemistry*. 2012. Vol. 2, № 6. P. 103–108.
5. Tótolí E. G., Salgado H. R. N. Development and validation of a rapid turbidimetric assay to determine the potency of ampicillin sodium in powder for injectable solution // *Analytical Methods*. 2013. Vol. 5, № 21. P. 5923–5928.
6. Khalilzadeh M. A. Electrocatalytic determination of ampicillin using carbon-paste electrode modified with ferrocendicarboxylic acid // *Analytical Letters*. 2009. Vol. 42, № 3. P. 584–599.
7. Zhang F. Simultaneous determination of ofloxacin and gatifloxacin on cysteine acid modified electrode in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate // *Bioelectrochemistry*. 2013. Vol. 89. P. 42–49.
8. Sousa J. Analytical methods for determination of new fluoroquinolones in biological matrices and pharmaceutical formulations by liquid chromatography: a review // *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2012. Vol. 403, № 1. P. 93–129.
9. Государственная фармакопея Республики Беларусь: в 3 т. Минск, 2009. Т. 3. С. 152–162.
10. Там же. С. 461–464.
11. Кукса О. И., Гулевич А. Л. Анионообменная экстракция антибиотиков // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География*. 2010. № 1. С. 24–28.

Поступила в редакцию 14.11.2014.

Ольга Ивановна Кукса – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета БГУ. Научный руководитель – А. Л. Гулевич.

Александр Львович Гулевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета БГУ.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета БГУ.

УДК 541.49+547.796.1

Е. В. КЕЖУН, Д. А. КОТИКОВ, М. М. ДЕГТЯРИК, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА И ИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В СРЕДНЕЙ И ДЛИННОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРОВ

По разработанным методикам синтезированы и выделены в твердую фазу комплексные соединения хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа $L^1 - L^5$ состава $CuCl_2L_n(H_2O)_m$, где $n = 2, m = 2, L = L^1, L^2; n = 2, m = 0, L = L^3, L^4; n = 1, m = 0, L = L^5$. L^1 – 2-(((1-метил-1H-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L^2 – 2-(((2-метил-1H-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L^3 – 2-(((2-трет-бутил)-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L^4 – 2-(((1-фенилтетразол-5-ил)имино)метил)фенол и L^5 – 2-(((5-аминотетразол-1-ил)имино)метил)фенол. Показано, что в случае традиционного метода синтеза взаимодействие кристаллогидрата хлорида меди(II) с $L^1 - L^5$ с образованием комплексных соединений наиболее полно и с хорошим выходом протекает в смесях спиртов или этилового спирта и ацетонитрила, ДМСО.

Полученные комплексные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, рентгеновской порошковой дифрактометрии, ИК-спектроскопии (средняя и длинноволновая области). На основании анализа данных экспериментальных ИК-спектров в средней и длинноволновой областях сделано предположение о составе изученных комплексов, а также о способе координации этих сложных лигандов, обсуждается также строение координационного полиэдра.

Ключевые слова: тетразол; основания Шиффа; комплексные соединения; ИК-спектроскопия.

Complexes of copper(II) chloride with tetrazole substituted Schiff bases $CuCl_2L_n(H_2O)_m$, where $n = 2, m = 2, L = L^1, L^2; n = 2, m = 0, L = L^3, L^4; n = 1, m = 0, L = L^5$, ligand L is (((1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)imino)methyl)phenol (L^1), 2-(((2-methyl-1H-tetrazol-5-yl)imino)methyl)phenol (L^2), 2-(((2-(tert-butyl)-tetrazol-5-yl)imino)methyl)phenol (L^3), 2-(((1-phenyltetrazol-5-yl)imino)methyl)phenol (L^4), 2-(((5-aminotetrazole-1-yl)imino)methyl)phenol (L^5) have been prepared by reaction of free ligands L

with copper(II) chloride dihydrate in ethanol or ethanol-acetonitrile (dmsO) mixture. Complexes prepared have been characterized using elemental analysis, powder X-ray diffraction, IR-spectroscopy (middle and far regions). Assumptions about the composition of the complexes investigated, coordination modes of ligand and structure of coordination polyhedron were made based on analysis of IR spectra of complexes.

Key words: tetrazole; Schiff base; complexes compound; IR-spectroscopy.

Одна из тенденций современной координационной химии – поиск подходов к синтезу новых координационных соединений ионов металлов с полифункциональными органическими лигандами. Наличие нескольких потенциальных донорных центров в составе лиганда формирует новые пути химического и физического воздействия на дизайн комплексных соединений (КС) и открывает широкие возможности для создания на их основе перспективных полифункциональных материалов. В связи с этим одно из приоритетных направлений в синтезе таких КС – поиск новых типов лигандных систем, перспективными среди которых являются производные тетразола [1–9]. Подобные соединения обладают широким спектром ценных характеристик, в том числе и практического значения, что позволяет широко применять их как биологические препараты, магнитные, газогенерирующие и другие материалы [4, 5, 9]. Существуют также и достаточно простые лиганды, которые могут обеспечить значительный прогресс в координационной химии металлов вообще, в том числе и металлов переходного ряда, или благородных металлов, к которым можно отнести основания Шиффа [10]. Однако исследование координационной активности тетразолсодержащих оснований Шиффа в настоящее время несколько ограничено [10, 11]. В связи с этим представлялось целесообразным расширить круг тетразолсодержащих лигандов, используя в этом качестве азометиновые фрагменты различной природы. Наличие подобного заместителя в тетразольном цикле позволяет как увеличить денатность этих соединений, так и применить такие полиденатные лиганды для направленного дизайна комплексов, обладающих широким спектром физико-химических свойств [5].

Цель работы – синтез комплексных соединений хлорида Cu(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа, выделение их в твердую фазу и изучение их состава и строения методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

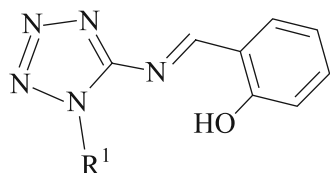
Материалы, приборы и оборудование. В работе применяли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х. ч.». В качестве растворителей использовали спирты (этиловый, метиловый), ацетонитрил и диметилсульфоксид. Все растворители были квалификации не ниже «ч.», при необходимости их дополнительно очищали или сушили по общепринятым методикам [12].

Содержание металла в комплексах определяли после минерализации образцов в концентрированной серной и хлорной кислотах с последующим титрованием тиосульфатом натрия при добавлении КJ, хлорид-иона – методом обратного титрования по Фольгарду [13].

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 600 при рабочих частотах 600 МГц (^1H) и 150 МГц (^{13}C), в качестве растворителя использовали $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

ИК-спектры лигандов и комплексных соединений (область 4000–400 cm^{-1}) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330. Для регистрации ИК-спектров исходный комплекс измельчали в агатовой ступке и размещали тонким слоем в алмазной или карборундовой кювете. Длинноволновые спектры (область 400–50 cm^{-1}) исследуемых образцов регистрировали на приборе Vertex 70, при этом предварительно измельченный в агатовой ступке образец помещался тонким слоем между окнами из полиэтилена.

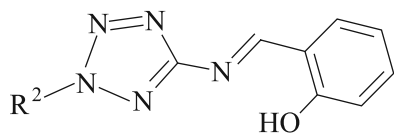
Тетразолсодержащие основания Шиффа ($\text{L}^1 - \text{L}^5$) синтезировали взаимодействием производных 5-аминотетразола с салициловым альдегидом в среде этилового спирта при нагревании [14].



$\text{L}^1 - 2-(((1\text{-метил-}1H\text{-тетразол-}5\text{-ил)имино)метил)фенол$

$\text{L}^4 - 2-(((1\text{-фенилтетразол-}5\text{-ил)имино)метил)фенол$

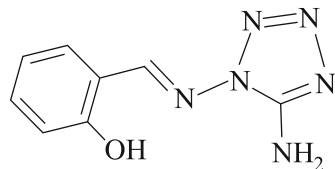
$\text{R}^1 = \text{Me}(\text{L}^1), \text{Ph}(\text{L}^4)$



L^2 – 2-(((2-метил-1*H*-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол

$R^2 = \text{Me}(L^2), t\text{-Bu}(L^3)$

L^3 – 2-(((2-(*tert*-бутил)-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол



L^5 – 2-(((5-аминотетразол-1-ил)имино)метил)фенол

Строение выделенных азометинов подтверждено данными элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии и методом рентгено-структурного анализа (РСА).

Обсуждение результатов эксперимента

Синтез комплексных соединений. Комплексные соединения хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа L^1 – L^5 синтезированы путем взаимодействия исходной соли и лиганда в среде индивидуальных метилового или этилового спирта, ацетонитрила или диметилсульфоксида, а также их смесей различного состава (табл. 1). В общем взаимодействие исходных компонентов можно представить в виде следующей схемы:



Было установлено, что наилучшими растворителями, в среде которых образуются КС с достаточно высоким выходом, являются этиловый спирт, ДМСО, ацетонитрил или же их смеси в объемном отношении 1 : 1. Для установления стехиометрического состава КС, а также с целью получения комплексов воспроизводимого и постоянного состава соотношение «соль – лиганд» варьировалось от 1 : 1 до 1 : 4.

Таблица 1

Выход, температура разложения и данные элементного анализа комплексных соединений хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа

Комплекс	Выход, %	Цвет	Найдено, %		Вычислено, %	
			Cu	Cl	Cu	Cl
$\text{CuCl}_2(L^1) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98,0	Светло-зеленый	17,9	19,3	17,1	18,7
$\text{CuCl}_2(L^2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	79,0	Светло-зеленый	16,7	21,0	17,1	18,7
$\text{CuCl}_2(L^3)_2$	51,0	Темно-зеленый	12,0	9,1	10,2	11,2
$\text{CuCl}_2(L^4)_2$	86,0	Зеленый	10,1	12,0	9,6	10,5
$\text{CuCl}_2(L^5)$	80,0	Светло-зеленый	13,8	16,4	14,4	15,8

Исследование тетразолсодержащих оснований Шиффа и их КС методом инфракрасной спектроскопии, область 4000–50 см⁻¹. Современные методы ИК-спектроскопии представляют собой физико-химические способы установления и идентификации не только индивидуальных органических соединений, но и структурных особенностей и отличий их комплексных соединений [14–16]. С помощью ИК-спектроскопии относительно быстро и без разрушения исходного образца можно проследить характер изменений, претерпеваемых лигандом при его комплексообразовании ионом металла, места локализации координационной связи, а также наличие водородных связей и межмолекулярных взаимодействий.

В табл. 2–4 представлены максимумы полос поглощения основных частот в ИК-спектрах тетразолсодержащих оснований Шиффа ($L^1 - L^5$) и их КС. В целом для рассмотрения изменений, проходящих в ИК-спектрах свободных (некоординированных) оснований Шиффа при их координации, целесообразно выделить полосы поглощения в средней области ИК-спектров, характерные для каждого из фрагментов тетразольного и фенольного циклов, входящих в состав изученных соединений. Это прежде всего относится к частотам валентных колебаний (1600–1200), валентно-деформационных (1100–900) связей тетразольного цикла, а также связи С—Н алкильных заместителей в тетразольном цикле (2990–2745 см^{-1}) [17–21].

Таблица 2

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа (L^1 и L^2)*, см^{-1}

L^1	$\text{CuCl}_2(L^1)_2\text{H}_2\text{O}$	L^2	$\text{CuCl}_2(L^2)_2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
–	3405 ос	–	3406 ос	$\nu(\text{OH}) + \dots \text{H}^{**}$
–	3323 ос	–	3326 ос	
3306 ос	3286 с	3340 ос	3289 с	
–	3213 ср	–	3215 с	
3145 ос	3143 ср	3148 с	3145 ср	$\nu(\text{CH})_{\text{Аз}}$
2952 ср	3065 осл	3056 с	3064 сл	$\nu(\text{CH})_{\text{Бз}} + \nu(\text{CH})_{\text{Алк}}$
–	3026 сл	–	3026 сл	
–	–	2952 ср	2954 сл	
–	2954 сл	2960 с	–	
2884 сл	2851 осл	2865 сл	2852 сл	
2807 ср	–	2816 ср	–	
2743 ср	–	2766 ср	–	
1664 ос	1649 ос	1673 ср	1644 ос	$\nu(\text{HC}=\text{N})_{\text{Аз}}$
–	–	1628 ос	–	$\nu, \delta(\text{C}-\text{C})_{\text{Бз}}$
1625 ср	–	1600 ос	–	
1593 ос	1578 ср	1572 с	1581 с	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Тз}}$
1530 осл	–	1538 ср	–	$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Тз}}$
1485 ос	1491 с	1490 ср	–	
1461 с	1448 сл, 1412 сл	1452 ос	1448 с, 1445 ср	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Тз}} + (\text{N}-\text{N}) +$ $+ (\text{N}=\text{N}) + (\text{CH}) +$ $+ \delta(\text{OH})$
1381 осл	1375 ср	1384 сл	1414 сл	
1364 осл	1357 ср	1363 осл	1375 ср	
1320 с	–	1326 осл	1356 ср	
1278 ср	1280 сл	1296 ср	1280 осл	
1237 ср	1257 ср	1279 ср	–	
1208 ср	1201 осл	1243 сл	1257 ср	
1153 ср	1178 ос	1154 с	1175 ос	
1113 с	–	–	1119 осл	
1087 ос	1088 ср	–	1088 ср	
1045 с	1062 ср	1037 ср	1061 с	
970 с	996 сл	992 с	996 сл	
911 сл	917 сл	910 с	918 сл	
839 сл	837 сл	840 сл	848 сл	$\delta(\text{N}_{\text{Тз}}-\text{C}_{\text{Алк}})$
788 с	798 ср	772 ср	796 с	$\delta(\text{CH})_{\text{Бз}} + \delta(\text{OH})$
741 с	730 сл	735 ср	729 сл	

L ¹	CuCl ₂ (L ¹) ₂ H ₂ O	L ²	CuCl ₂ (L ²) ₂ H ₂ O	Отнесение
671 ос, 614 с	679 с	691 ср, 610 сл	677 ос	δ + χ циклов
560 с	–	556 ос	–	
530 ос	–	530 ос	–	τ циклов
472 ср	461 ср	471 с	461 ср	
–	238 с	–	238 с	ν(Cu—N)
–	290 ос	–	285 ос	ν(Cu—O)
–	315 сл	–	316 ср	ν(Cu—Cl _М)
–	355 сл	–	352 сл	ν(Cu—Cl _К)

Примечание. Здесь и далее в таблицах и по тексту: *L¹ – 2-(((1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L² – 2-(((2-метил-2*H*-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L³ – 2-(((2-*трет*-бутил)-2*H*-тетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L⁴ – 2-(((1-фенилтетразол-5-ил)имино)метил)фенол; L⁵ – 2-(((5-аминотетразол-1-ил)имино)метил)фенол; ос – очень сильная; с – сильная; ср – средняя; сл – слабая; осл – очень слабая; ν – валентные; δ – деформационные; χ – внеплоскостные; ω – веерные; τ – торсионные; Тз – тетразольный цикл; Бз – бензольный цикл; Аз – азометин; Алк – алкильный заместитель; *...Н – водородные связи.

Вторая группа полос поглощения относится к частотам фенольной составляющей изученных оснований Шиффа. Известно, что наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектрах ароматических соединений – частоты валентных колебаний С—Н (3000–2700), деформационных колебаний связей С—Н (900–670), скелетных колебаний С—С (1600–1400), а также валентных колебаний свободной или связанной группы ОН (>3300 см⁻¹) в *орто*-положении бензольного цикла [22–25].

Очевидно, что в ИК-спектрах изученных лигандов L¹ – L⁵ особое место занимают частоты валентных колебаний азометинового фрагмента ν(НС=N), полосы поглощения которых регистрируются при 1659–1676 см⁻¹ (табл. 2–4), что хорошо согласуется с данными, приведенными в сообщениях [24–26]. Как правило, в ИК-спектрах свободных лигандов это довольно интенсивные полосы поглощения, которые при координации лиганда смещаются исключительно в низкочастотную область спектров с Δν до 30 см⁻¹ (см. табл. 2, 3).

Таблица 3

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа (L³ и L⁴), см⁻¹

L ³	CuCl ₂ (L ³) ₂	L ⁴	CuCl ₂ (L ⁴) ₂	Отнесение
3214 с	–	–	3387 ос	ν(ОН) + ...Н
–	–	–	3279 с	
–	–	–	3238 с	
3060 ос	3054 ср	3062 ос	3117 ср	ν(CH) _{Аз}
2987 ос	2984 ос	3016 ср	3087 сл	ν(CH) _{Бз} + ν(CH) _{Алк}
2939 с	2939 ср	2986 сл	–	
–	2912 сл	2952 осл	–	
2879 с	2876 сл	2920 сл, 2850 сл	2925 сл	
1676 ср	1665 ср	1667 ср	1653 ср	ν(НС=N) _{Аз}
–	–	1624 с	1628 ос	
1608 ос	1605 ос	1598 ос	1595 ср	ν, δ(C—C) _{Бз}
1572 с	1585 ос	1564 с	1564 ср	ν(C=N) _{Тз}
1506 с	1531 с	1506 с	1502 с	ν(C—N) _{Тз}
1473 ос	1495 ос	1483 ос	1458 ср	
1443 с	–	1441 с	1402 осл	

L^3	$CuCl_2(L^3)_2$	L^4	$CuCl_2(L^4)_2$	Отнесение
1380 ос	1457 с, 1437 ос	1388 ср	–	$\nu(C-N)_{T_3} + (N-N) +$ $+ (N=N) + (CH) +$ $+ \delta(OH)$
1378 ос	1372 с	1367 ср	1367 сл	
1315 с	1329 ос	1322 сл	1344 ср	
1276 ос	1277 ср	1279 с	1315 осл	
–	1240 ср	1236 ср	1294 ср	
1194 ос	1192 с	1206 ос	1244 осл	
1146 с	1149 ср	1178 сл	1210 осл	
1117 ср	1130 ср	1155 с		
–	–	1128 с	1129 ос	
1080 с	1080 ср	1102 сл	1078 сл	ν, δ тетразольного цикла + $+ \delta(CH)_{B_3}$
1025 с	1021 с	1074 ср	1055 с	
997 с	976 ср	1007 ср	1020 ср	
955 сл	932 с	952 ср	1000 ср	
908 с	855 с	914 с	914 ср	
830 с	824 сл	837 ср	838 ср	
781 с	790 сл	787 ср	771 сл	$\delta(N_{T_3}-C_{Alk})$
755 ос	759 ос	752 ос	749 ос	
632 с	705 сл	688 с	685 с	$\delta(CH)_{B_3} + \delta(OH)$
–	663 осл	616 сл	–	
578 с	592 с	581 с	546 ср	
544 сл	567 ср	552 ср	516 осл	$\delta + \chi$ ЦИКЛОВ
464 с	509 осл	502 с, 473 ср	487 с	
–	–	439 с	411 ср	τ ЦИКЛОВ
–	273 с	–	283 с	$\nu(Cu-O_{A_3})$
–	339 ср	–	355 ср	$\nu(Cu-N)$
–	–	–	–	$\nu(Cu-Cl_k)$

Обращает на себя внимание тот факт, что в ИК-спектре комплекса $CuCl_2(L^5)$ происходит расщепление валентных колебаний азометинового фрагмента – $\nu(HC=N)_{A_3}$ – на четыре равноценные полосы поглощения (см. табл. 4).

Таблица 4

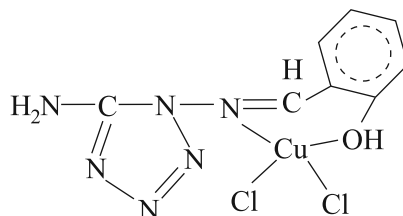
Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах хлорида меди(II)
с тетразолсодержащим основанием Шиффа $(L^5)^*$, cm^{-1}

L^5	$CuCl_2(L^5)$	Отнесение
3391 ос	3409 ос (ш)	$\nu(NH_2)\dots H$
3304 ос	3306 ос, 3293 ос	$\nu(OH) + \dots H$
3139 ос	3138 с	$\nu(CH)_{A_3}$
2926 ср, 2870 сл, 2763 ср	Перекрывается сильным поглощением $\nu(NH_2)\dots H$	$\nu(CH)_{Ph} + \nu(CH)$

L^5	$CuCl_2(L^5)$	Отнесение
1659 ос	1655 ос, 1647 ос, 1615 с, 1606 ос	$\nu(HC=N)_{A_3}$
–	418 ср, 406 сл	$\delta(Cu-O_{A_3})$
–	290 ос	$\nu(Cu-N)$
–	370 ср	$\nu(Cu-Cl_k)$

*Представлены данные ИК-спектроскопии только основных частот, которые характерны для этого лиганда и его КС.

Для этих полос также отмечено низкочастотное ($> 50 \text{ см}^{-1}$) смещение, однако интенсивность зарегистрированного квартета полос тем не менее остается очень сильной. Подобная регистрация $\nu(HC=N)_{A_3}$ в ИК-спектре этого комплекса может свидетельствовать, что в образовании координационной связи с Cu^{2+} участвует атом азота азометинового фрагмента, что хорошо согласуется с данными работ [10, 11, 27]. При этом 2-(((5-аминотетразол-1-ил)имино)метил)фенол выступает как хелатирующий лиганд, координируясь атомом азота азометинового фрагмента и атомом кислорода фенольной группы, а атомы хлора являются концевыми. Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что полоса поглощения $\nu(OH)$ при координации L^5 расщепляется на две компоненты очень сильной интенсивности, а при 418 и 406 см^{-1} появляются полосы поглощения $\delta(OH)$, что свидетельствует об искажении симметрии этой группы вследствие ее координации центральным атомом [15, 16] (см. табл. 4). Кроме того, данные ИК-спектроскопии в длинноволновой области (см. табл. 4) этого соединения показывают, что полоса поглощения очень сильной интенсивности при 290 см^{-1} соответствует колебаниям $Cu^{2+}-N_{A_3}$ [28, 29], а при 370 см^{-1} – $\nu(Cu-Cl_k)$ [30, 31]. Исходя из данных элементного анализа, сведений литературных источников, а также из зафиксированных изменений частот в средней и длинноволновой областях ИК-спектра комплекса $CuCl_2(L^5)$, можно предположить, что в этом соединении лиганд, координируясь бидентатно, формирует вокруг центрального атома окружение в виде квадрата, строение координационного полиэдра – $CuNOCl_2$, предположительно значительно искаженного. Схематически строение этого комплекса может быть представлено следующим образом:



Как было отмечено выше, в ИК-спектрах КС $L^1 - L^4$ полосы поглощения $\nu(HC=N)_{A_3}$ смещаются в низкочастотную область спектра. Это может свидетельствовать о наличии внутримолекулярных водородных связей, что характерно для ИК-спектров других азометинов азольного ряда [32]. Кроме того, интерпретации ИК-спектров изученных лигандов осложняются и тем фактором, что в одну систему объединены два гетероцикла – тетразольный и бензольный, в результате чего происходит смещение различных форм и типов колебаний [17–21, 33–35], что значительно затрудняет их идентификацию. Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 3, в ИК-спектрах этих С-, N-дизамещенных тетразолов наблюдается, как правило, близкий по частотам набор полос поглощения, обусловленных валентно-деформационными колебаниями связей цикла, а также его заместителей, которые отличаются главным образом распределением интенсивностей [1, 3, 6, 9, 17–21]. Так, из данных, представленных в табл. 2–4, полосы поглощения выше 3300 см^{-1} в ИК-спектрах $L^1 - L^5$, а также их КС обусловлены валентными колебаниями связанной группы OH фенольного фрагмента, так как согласно [21–25, 36] частоты колебаний несвязанных этих групп расположены выше 3500 см^{-1} . Подобная регистрация полос поглощения групп OH в ИК-спектрах изученных тетразолсодержащих азометинов объясняется, очевидно, наличием как межмолекулярных, так и внутримолекулярных водородных

связей. Более подробное изучение этого факта требует проведения дополнительных и углубленных исследований с привлечением других физико-химических методов, в частности РСА. Однако необходимо отметить, что в ИК-спектре 2-(((2-(*трет*-бутил)-2*H*-тетразол-5-ил)имино)метил)фенола $\nu(\text{OH})$ регистрируется в виде полосы поглощения сильной интенсивности при 3214 см^{-1} (см. табл. 3), что несколько необычно для этих тетразолсодержащих азометинов и определяется, очевидно, наличием *трет*-бутильной группы в тетразольном цикле. Необходимо отметить, что в свободном L^3 регистрируется в виде полосы поглощения $\delta(\text{OH})$ при 755 см^{-1} очень сильной интенсивности, сохраняя характеричность как по форме, так и по частоте в ИК-спектре комплекса $\text{CuCl}_2(\text{L}^3)_2$, в котором полоса поглощения $\delta(\text{OH})$ зарегистрирована при 759 см^{-1} .

Полосы поглощения групп C-H алкильных заместителей, входящих в состав тетразольных лигандов $\text{L}^1 - \text{L}^3$, расположены так же, как и в ИК-спектрах ранее изученных КС [1, 3, 6, 17, 27, 30], – в характерной для них области, т. е. выше 2800 см^{-1} , и хорошо идентифицируются как в спектрах свободных лигандов, так и в спектрах их КС. Отмеченные изменения в ИК-спектрах комплексных соединений в области $\nu(\text{C-H}_{\text{Алк}})$ не связаны с участием этих групп в образовании связей, а определяются положением тетразольного цикла в координационном полиэдре.

Более низкочастотную область ($800 - 500 \text{ см}^{-1}$) ИК-спектров изученных лигандов и их КС занимают частоты внеплоскостных, веерных и торсионных колебаний обоих циклов, эта область является малоизученной и наиболее сложной для интерпретации областью спектров. Очевидно, для более точного и детального отнесения всех зарегистрированных частот в обсуждаемой области ИК-спектров изученных лигандов и их КС необходимо наличие данных рентгеноструктурного анализа и теоретический анализ колебательных спектров этих сложных систем.

Анализ длинноволновой области ИК-спектров изученных КС (см. табл. 1) позволил выявить появление новых полос поглощения в данной области этих соединений при координации их с атомом Cu(II) . Наличие полос поглощения в спектрах комплексов, отсутствующих в спектрах исходных тетразолов, дает возможность предположить, что эти частоты обусловлены прежде всего валентными колебаниями связей Cu^{2+} — лиганд, а также Cu^{2+} — Cl [28–32]. В ИК-спектрах комплексов $\text{CuCl}_2(\text{L}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{L}^1$ и L^2 (см. табл. 2), при 315 см^{-1} появляются полосы поглощения, которые могут быть идентифицированы как валентные колебания связей $\nu(\text{Cu} - \text{Cl}_{\text{к}})$, при этом атомы хлора являются концевыми. Кроме того, из данных, представленных в табл. 2, следует, что в ИК-спектрах этих КС зарегистрированы также интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{Cu} - \text{Cl}_{\text{м}})$, соответствующие колебаниям мостиковых атомов хлора. Подобная регистрация $\nu(\text{Cu} - \text{Cl})$ в ИК-спектрах КС может свидетельствовать о том, что, во-первых, координационные полиэдры этих изомеров идентичны, а посредством хлоридного мостика формируют полимерную структуру КС. В ИК-спектрах комплексов $\text{CuCl}_2(\text{L}^3)_2$, $\text{CuCl}_2(\text{L}^4)_2$ хорошо идентифицируются полосы поглощения $\nu(\text{Cu} - \text{Cl}_{\text{к}})$ с концевыми атомами хлора, что позволяет предположить «островковое» строение этих КС.

Таким образом, по разработанным методикам синтезирован и выделен в твердую фазу ряд комплексных соединений хлорида меди(II) с тетразолсодержащими основаниями Шиффа. В результате анализа данных экспериментальных ИК-спектров в средней и длинноволновой областях сделано предположение о строении координационного полиэдра.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, г. Минск. Грант Х13К-018.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Комплексные соединения хлоридов и бромидов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с тетразол-1-ил-*трис*-(гидроксиметил)метаном. Синтез и строение / М. М. Дегтярик [и др.] // Координационная химия. 2012. Т. 38, № 2. С. 83–91.
2. Magnetic anisotropy of new layered copper(II) bromide complexes of 1-substituted tetrazoles / Y. Shvedenkov [et al.] // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 1678–1682.
3. Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, Cu(en)(tz)_2 and $\text{Cu(en)}_2\text{Zn(tz)}_4$ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate] / A. P. Mosalkova [et al.] // Inorg. Chem. Comm. 2009. Vol. 12, № 10. P. 998–1000.
4. Kahn O. Molecular magnetism. New York, 1993.
5. Гапоник П. Н., Войтехович С. В., Ивашкевич О. А. Металлопроизводные тетразолов // Успехи химии. 2006. Т. 75, вып. 6. С. 569–603.

6. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди, кобальта и никеля с замещенными тетразолами / М. М. Дегтярик [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2009. № 2. С. 6–11.
7. *trans*-Dichloridotetakis [1-(2-hydroxyethyl)-1H-tetrazole-*kN*⁴]cobalt(II) / A. S. Lyakhov [et al.] // Acta Crystallographica. 2009. Vol. E65. P. m1397–m1398.
8. Zhao H., Qu Z.-R., Ye H.-Y., Xiong R.-G. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties // Chem. Soc. Rev. 2008. Vol. 37. P. 84–100.
9. Комплексные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1-фенил- и 1-этилтетразолами / Л. Г. Лавренова // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41, № 4. С. 587–592.
10. Гарновский А. Д., Васильченко И. С. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 11. С. 1064–1089.
11. Металлокомплексы тетразолсодержащих азометинов / Л. И. Кузнецова [и др.] // Координационная химия. 1990. Т. 16, вып. 4. С. 499–506.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437–445.
13. Крешков А. П. Основы аналитической химии : в 2 т. М., 1970. Т. 2. С. 324–325 ; С. 338–346.
14. Тетразолсодержащие основания Шиффа. Синтез, строение / М. М. Дегтярик [и др.] // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2015. № 1.
15. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / под ред. В. М. Вдовенко. М. ; Л., 1964.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
17. Синтез и строение комплексных соединений некоторых 3D-металлов с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом / М. М. Дегтярик [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2013. № 2. С. 3–12.
18. ИК-спектры поглощения N-замещенных тетразолов / Н. И. Сушко [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54, № 6. С. 923–933.
19. ИК-спектры поглощения 5-замещенных тетразолов / Н. А. Матвеева [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 57, № 5/6. С. 442–450.
20. Дегтярик М. М., Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 169–175.
21. 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. Минск, 2004.
22. Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. М., 2003. Ч. IV : Методы колебательной ИК и КР спектроскопии. С. 199–282.
23. Сильверстейн Р., Бассер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М., 1977.
24. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
25. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. С. 55.
26. Синтез, спектральная характеристика координационных соединений Ru(III), Rh(III) и Pd(II) с 2-(3-пиридилметил)иминотетразолами / В. И. Пехньо [и др.] // Журн. неорганической химии. 2007. Т. 52, № 3. С. 409–416.
27. Magnetic, high-field EPR studies and catalytic activity of Schiff base tetranuclear Cu₂Fe₂^{III} complexes obtained of direct synthesis / O. V. Nesterova [et al.] // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 16909–16919.
28. Infrared spectroscopic study of copper(II) complexes with N-substituted tetrazoles / M. M. Degtyarik [et al.] // Spectrochimica Acta. 1987. Vol. 43A, № 3. P. 349–353.
29. Оглезнева И. М., Лавренова Л. Г. ИК-спектры в области валентных колебаний связи металл – лиганд комплексов металлов с тетразолами // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30, вып. 6. С. 1473–1478.
30. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Ивашкевич О. А. Исследование комплексных соединений меди(II) с N-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии. (Область 400–50 см⁻¹) // Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2009. № 2. С. 3–6.
31. Синтез и ИК-спектры поглощения координационных соединений хлорида меди(II) с нитро- и аминопроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола / Э. А. Беззубец [и др.] // Журн. общ. химии. 1982. Т. 53, вып. 3. С. 612–619.
32. Гарновский А. Д., Осипов О. А., Шейнкер В. А. Химия комплексных соединений галогенидов элементов I–VIII групп и галогенов с азолами // Координационная химия. 1980. Т. 6, вып. 6. С. 3–26.
33. Анализ колебательных спектров солей тетразола / О. А. Ивашкевич [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1994. Т. 61, № 1/2. С. 45–49.
34. Анализ колебательного спектра тетразола / Н. И. Сушко [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53, № 2. С. 323–328.
35. Колебательные спектры и строение производных тетразола. I. Колебательные спектры тетразола, 1-метилтетразола, 5-метилтетразола и 5-аминотетразола / М. М. Соколова [и др.] // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11, № 8. С. 1744–1749.
36. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., 1985.

Поступила в редакцию 01.09.2014.

Екатерина Васильевна Кежун – студентка 5-го курса химического факультета БГУ. Научный руководитель – А. И. Лесникович.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета БГУ.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем».

Анатолий Иванович Лесникович – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии и методики преподавания химии химического факультета БГУ.