

С.П. НАЗАРБЕКОВА, Н.К. САРЫПБЕКОВА, Г.М. АДЫРБЕКОВА, Ж.Д. СЕЙТОВА

СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРМЕН ПИРАЗИНГИДРОКСАМ ҚЫШҚЫЛ АНИОНЫ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ТЕРБЕЛІС СПЕКТРЛЕРИ

Тербеліс спектроскопия әдістері (ИК-спектроскопия және КШ-спектроскопия) органикалық лигандалар мен метал кешентүзгіш арасындағы координация әдісін анықтаудың тиімді түрлерінің бірі. Әдісте бос лигандалардан кешендерге өткен кездегі спектрлердің өзгеру сипатты (функционал топтардың сипаттамалы тербелісі, жұтылу жолактарының ығысу құрылымы) зерттеледі. Функционал топтардың сипаттамалы тербеліс концепциясы кешендердегі функционал топтарды анықтағанмен, зерттелген қосылыштардың құрылымын жұтылу жолактарын күрделі теориялық зерттеуді қажет етеді. Құрылымдық мәліметтерді пайдаланып спектроскопиялық деректерді талдаулар кешендердегі лигандалар сипаттын сапалы және мөлшерлі түрде жүргізуге жәрдем береді [1]. Жұмыста формгидроксам қышқылы сипаттамалы топтарының қалыпты тербелістерінің теориялық талдау нәтижелері келтірілген және атомдық топтардың валентті және деформациялық тербелістеріне жіктелген. Геометриялық параметрлер, байланыс ұзындықтары $d(E)$ және валентті бұрыштар ұқсас қосылыштардағы бірдей байланыштардың орташа мәндерімен алынған. Кейінірек жай алифатты гидроксам қышқылы (ГК), форм, ацет гидроксам қышқылы [2], ароматты және гетероциклді ГК [3-4] кристалдық құрылымдарын және ПГК құрылымын зерттеулер

жүргізілген есептеулердің дұрыс екендігін көрсетті. Бұл параметрлер келесілер: CH = 1,09 E; NH = 1,014 E; CO = 1,21 E; NO = 1,46 E; CN = 1,36 E; OH = 0,96 E OCN = 125°; HCN = 117°30'; HCO = 117°30'; HNC = 107; HNO = 105°; CNO = 117°; HON = 103°.

1-кестеде келтірілген ГК ИК спектрлеріндегі жиіліктер негізінде кешендердің координациясын анықтап, талқылаулар жүргізілді.

Жоғарыда қарастырылғандай гидроксам қышқылының тербеліс жиіліктері мәні қысқа интервалда жатады. Мұны байланыштардың геометриялық сипаттамаларының қателіктерінің (2 s) бірдей шектерде болуымен түсіндіруге болады.

Тербеліс жиіліктерін анықтағанда негізгі еki мәселеге көніл аудару қажет:

1) Тербеліс түрлерінің сипаттамалы жиіліктер дәрежесін анықтау.

2) Молекула ішіндегі сутектік байланыс (МІСБ) және молекулаарлық сутектік байланыс (МАСБ) түзетін донорлық-акцепторлық топтардың катысы;

Бірінші мәселе теориялық-топтық талдау және тұракты күш байланыштарды есептеулер арқылы жүргізіледі, [5] жұмыста тербеліс жиіліктерін есептеу және оларды ацетгидроксам қышқылына жатқызу арқылы гидроксам фрагменті күрделі екендігі

1-кесте. Әртүрлі гидроксам қышқылдарының ИК-спектрлеріндегі жиіліктер және оларды анықтау

Салыстырмалы жиіліктер	$n_{(NH)}$	$n_{(NO)}$	$n_{(OH)ph}$	$n_{(OH)}$	амид I $n_{(C=O)} (54\%)$ $n_{(C-N)} (28\%)$	амид II $d_{(NH)} (71\%)$ $n_{(C-N)} (15\%)$ $n_{(C=O)} (5\%)$	$d_{(CH_3)}$	амид III $d_{(NH)} (71\%)$
Пиразингидроксам	3129	913		3000	1651	1524		1200
Никотингидроксам	3200	920		2990	1680	1600		1225
Ацетгидроксам	3200	912			1675	1481	1441	1263
Пропиогидроксам	3200	939		3010	1650	1580	1390	1255
Бензгидроксам	3100	910		3070	1645	1570		1170
Салицилгидроксам	3290	910	3065	3130	1610	1580		1250
Формгидроксам	3202				1647			

және атомдық топтардың тербелісі комбинацияланған және көптеген жағдайларда түрі бойынша сипатты емес екендігі көрсетілген. ИК-спектрлерін тағайындағанда, біз, осы жұмыстардың нәтижелерін негізге алдық. Гидроксам қышқылдарында сутектік байланыстардың түзілу мүмкіндігі гидроксам фрагментіндегі C=O, C-N, N-O донорлы-акцепторлы топтардың болуымен түсінірледі. Сонымен бірге протондардың донорлары мен акцепторлары көптеген көмірсутек радикалдары құрамына енүі мүмкін. Барлық ГҚ құрамында әртүрлі мөлшерде кристалданған су молекулалары болатындығы белгілі. МІСБ-қа су молекуласының қатысуы гидроксам фрагментінің функционал топтарының жұтылу жолақтарының құрылымын өзгертерді. 1-кестеден ФГҚ, пропиоГҚ, СГҚ және ПГҚ тербеліс жиіліктері келтірілген, валентті тербелістің (C=O) жұтылу жолағы $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ жатады. Формгидроксам қышқыл мен салыстырғанда спектрлердегі C=O жиілігі мәнінің әртүрлілігі C=O тобының МІСБ гидроксам фрагментіндегі донор атомдарымен және кристалданған су молекулаларымен түзеді. Рентген құрылымдық мәліметтер, карбонил тобымен кристалданған су молекулалары арасында молекулаарлық сутектік байланыс барлығын дәлелдейді. ГҚ құрамында 0,5-3 аралығында су молекулалары болады. Жоғарыда айтылғандай су молекулалары құрылымды цементтеу ролін аткарады. СГҚ, НГҚ және ПГҚ сутектік байланыс түзгенде ароматты сақинадағы донорлық және акцепторлық топтар катысадынын, O—H (СГҚ) және ароматты сақинадағы N атомы (НГҚ және ПГҚ) атап ету керек. СГҚ, НГҚ, ПГҚ, арақашықтық O(6)-H(6)...O(7)=2,616(3) және O(9)—H(9)...O(7)= 2,691(4)E (екі молекула ішіндегі сутектік байланыс және екі гидроксил топ және СГҚ молекула ішіндегі сутектік байланыс. НГҚ молекуласында гетероциклдегі азот атомы және ГҚ фрагментіндегі (N(3)—H(4)O(3)=2,81 E;

ПГҚ молекуласында сутектік байланыс жүйесі карбоксил топтың оттегі атомы және кристалданған су молекулалары O(1)...H(6)—O_w* (3)/2(000) 2,08 E, O(1)...O_w* (3) 2,87 E және гидроксам фрагменттің анион тобымен гетероциклдегі азот атомы арасында N(3)—H(4)N(3)_{ar} = 2,90 E түзіледі. Құрылымдық сипаттамалар ПГҚ ИК спектріндегі спектрлерді дәллірек айқындауға мүмкіншілік береді, 3370-3540 cm^{-1} аралығында айқын максимумдары 3400-3540 cm^{-1} жұтылу жолақтары байкалды, олар кристалданған сумен байланысты, C=O (амид I) байланысының ва-лентті тербелісі жолағы (1660 cm^{-1}). 2800 дең 3050 cm^{-1} аралығындағы курделі жұтылу жолағының максимумы (2840 cm^{-1}) ароматты сақинаның —CH тобының валентті тербелісіне сәйкес келеді. —OH тобының валентті тербеліс жолағының кенеуі және бөлінуі су молекуласын МАСБ —на қатысқандығының белгісі O(2)...H(5)-O*(3)2(000). Табылған барлық сутектік байланыс-тар ішінде осы байланыс ең берік болып табылады ($O(2) \dots H(5)O^*(3)2(000) 1,87 \text{ E}, O(2) \dots O^*(3)2(000) 2,69 \text{ E}, O(2)H(5)O^*(3) 174,4$.

Жұтылу жолағының 3100-ден 3280 cm^{-1} аралығындағы осындағы сипаттын NH тобының және ГҚ фрагментті амин тобының (N(3) 2,90 E N(3)H(4)N*(2) 160°) МАСБ-қа қатысуымен түсіндіруге болады. Пиразолин сақинасының тербелісінің аздаған өзгерісінің (1582, 1540, 1575 және 1420 cm^{-1}) осы байланыспен түсіндіруге болады. Бұл жағдайда азоттың бір гетероатомы протон акцепторы ретінде болады. Бұл эффект РМЗ есептеулерімен дәлелденді. Электрон тығыздығының таралуын N(2) атомында -0,048e ол N(1) қарағанда тәменірек және пиразиндегі электрон тығыздығының таралуынан айрықша. 2-кестеде алифатты және гетероциклдегі гидроксам қышқылының байланыс ұзындықтары және жиілік-тердің эксперименталдық мәліметтері келтірілген 2-кестеден C=O байланысы ФГҚ ең

Кесте 2. Гидроксам фрагментінің атомдық топттарындағы байланыс ұзындықтары (d , Å) және ГК қатарындағы ИК спектрлер жиіліктері (ν , см⁻¹)

Қышқылдар нысы C=N	Байланыс		C=O байланысы		Байла-	
		N—O байланыс				
HCONHOH	d , Å	ν , см ⁻¹	d , Å	ν , см ⁻¹	d , Å	ν , см ⁻¹
C ₂ H ₃ CONHOH	1,21	1647	1,36	1572	1,46	985
C ₆ H ₅ CONHOH	1,245(6)	1675	1,333(6)	1481	1,400(5)	912
OHC ₆ H ₄ CONHOH	1,242(4)	1645	1,322(5)	1570	1,387(4)	910
C ₅ H ₄ N ₂ CONHOH	1,258(4)	1610	1,316(4)	1580	1,390(4)	910
C ₅ H ₄ N ₂ CONHOH	1,28(1)	1680	1,34(1)	1600	1,41(1)	920
C ₄ H ₄ N ₂ CONHOH	1,249(4)	1652	1,307(4)	1524	1,397(4)	913

Кесте 3. СЖЭ иондарының ПГК аниондарымен кешенді қосылыстарының ИК спектрлері

Запттар	Тербеліс сипаттамалары, см ⁻¹							
	ν _(NH)	ν _(OH)	ν _(C=O)	ν _(C=N)	ν _(CCN)	ν _(CN)	ν _(C=N=C)	ν _(NO)
ПГК	3449	2960 2817	1652	1524	1406	1314	1194 1168	913
[La(L ₁ -H) ₂ Cl ₂]H ₂ O	3453	—	1639	1558	1384	—	—	923
[Eu ₃ (L ₁ -H)Cl ₅]3H ₂ O	3445	—	1633	1522	1384	—	1161	923
[Sm(L ₁ -H)Cl ₅]6H ₂ O	3400	—	1610	—	1385	1350	1160 1095	923
[Sm(L ₁ -H)(NO ₃) ₂]	3448	—	1618	1507	1385	1343	1245 1140	920
[Ho(L ₁ -H)]Cl ₂]4H ₂ O	3380	—	1620	1535	1380	1375	1150 1135	915
[Ce(L ₁ -H)(H ₂ O)(NO ₃) ₂]	3422	—	1638	—	1384	—	1182	976
[Gd(L ₁ -H)Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	3452	—	1633	1569	1367	1291	1112	941

қысқа және НГК ұзын C=N және N-O байланыстары сой-кесінше 1,307- 1,36 Е және 1,387-1,46 Е аралығында байланыс ұзындықтарын және тербеліс жиіліктерінің мәндөріндегі үлкен айырмашылықтарды көмірсүтекті радикалдарды алмастырғанда тербеліс сипаттамасының дәрежесі өзгерумен түсіндіреді. Сонымен бірге, пиридин және пиразин сакиналарының ішінде электрон тығыздығының тараптуы өзгереді. Сүтектік байланыс түзгенде протон донорлы және протон акцепторлы топтардың қатысу дәрежесі әртүрлі болады.

З-кестеде келтірілген зерттеу нәтижелері, лиганда және координациялық қосылыстарын ИК спектрлердегі валентті тербелістің n_{OH} жолағы болмайтындығын көрсетеді. Сонымен бірге, $n_{C=O}$ жұтылу жолағы төмөнгі жиілік аймағына ығысады. Бұл гидроксам қышқылының анионының СЖ металл ионы на кетондық координациясының дәлелі $n_{C=N}$ және $n_{C=N=C}$ валентті тербеліс жолақтарының ПГК кешендеріндегі ығысуы координацияға ПГК пиразин сакинасын азот атомы қатысатынын көрсетеді. Кешендер СЖЭ сульфат және нитрат тұздарымен алынғанда ИК спектрінде қышқыл қалдықтарына сәйкес келетін тербеліс жолақтары байкалады. Мысалы, [Sm(ПГК-Н)(NO₃)₂] кешендерінің ИК

спектрінде 900-1100 см⁻¹ аралығында n_{NO} валентті тербеліс жұтылу жолағы байкалады. Бұл жағдайда СЖЭ КС=6. 3550-3200 см⁻¹ аралығындағы кен карынды жұтылу жолағы кристалдық судың ассиметриялық және симметриялық валентті тербе-лісіне қатысты және »580 см⁻¹ кен жолақ La, Eu, Sm (хлоридті) кешендерінің тербелісіне қатысты, сонымен бірге дериватографиялық талдаулар сфера сыртындағы су молекулаларының болуы дәлелдейді. 636 және 826 см⁻¹ жінішке жолақтарының церий кешенді спектрінде байқалуы және оның лиганда спектрінде болмауы координациялық байланыскан су молекуласының маятникті тербелісіне жатады [6], сонымен бірге, дериватографиялық талдаулар сфера ішіндегі су молекулаларының болуын дәлелдейді. 1742, 1075, 976 және 826 см⁻¹ жолақтарының болуы, кешен құрамында нитрат анионының болатындығының дәлелі болып табылады.

ӘДЕБІЕТ

1. Харитонов Ю.Я., Саруханов М.А. Формгидроксамовая о-метилформгидроксамовая кислоты. В кн.: Химия комплексов металлов с гидроксилином. М.: Наука, 1977. С. 117-178.

2. Bracher B. H., Small R. W. The Crystal Structure of Acetohydroxamic Acid Hemihydrate. Acta Cryst., 1970, V. B

26, p. 11, p. 1705-1709.

3. *Larsen J. K. Salicylohydroxamic Acid. Acta Cryst., 1978, V. B 34, p. 962-964.*

4. *Gottlicher S., Oschsenreifer P. Die Kristallstructur des (Athulendiamin) zink (II) – benzohydroxamat – hydrats, ZnC₂₃H₂₉N₅O₇. Chem. Ber., 1974, Bd. 107, № 2, S. 391-397.*

5. *David C. Edwards and oth.. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. V.69, 13, P.3237-3248.*