_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.431

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛА, 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛА С СОЛЯМИ МЕДИ(II) И НЕКОТОРЫМИ КИСЛОТАМИ¹

© 2021 г. Н. А. Скорик^{а, *}, К. А. Ильина^a, В. В. Козик^a

^а Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия *e-mail: Skorikninaa@mail.ru Поступила в редакцию 05.03.2021 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 27.05.2021 г.

Определены составы билигандных соединений Cu(C₃H₄N₂, C₄H₆N₂)_x(C₇H₅O₂⁻, C₆H₄NO₂⁻)₂ · *n*H₂O, полученных при взаимодействии водных суспензий синтезированных малорастворимых бензоата Cu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O и никотината Cu(C₆H₄NO₂)₂ · H₂O меди(II) с имидазолом, 2-метилимидазолом. Выполнен анализ моно- и билигандных солей, изучен процесс их термического разложения. Методом ИК-спектроскопии показано участие в образовании связи с ионом меди(II) пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных групп ароматических кислот. Методами растворимости, pH-потенциометрии и фотометрии определены состав и устойчивость бензоатного комплекса меди(II), константа растворимости соли Cu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O при ионной силе *I* = 0.1. Получены сокристаллы/соли состава C₃H₄N₂ · C₇H₆O₂ (pH 8.0), C₃H₄N₂ · C₆H₅NO₂ (pH 7.4) и 3(C₄H₆N₂) · C₁₉H₁₉O₆N₇ · 2H₂O (pH ~7) и исследованы с помощью термогравиметрического анализа. Для исходных веществ и продуктов их взаимодействия (системы имидазол–бензойная кислота, 2метилимидазол–фолиевая кислота) записаны дифрактограммы порошков.

Ключевые слова: синтез, медь(II), фолиевая и ароматические кислоты, имидазол, 2-метилимидазол, смешанолигандные соли, комплексы, сокристаллы/соли

DOI: 10.31857/S0044457X21110180

введение

В современной координационной химии широкое применение находят соединения многих жизненно важных биометаллов (железо, цинк, медь, кобальт и др.). Медь — один из важнейших микроэлементов, ее соединения играют важную роль в процессе жизнедеятельности животных и человека. В организме она может вступать во взаимодействие с несколькими лигандами, образуя смешанолигандные комплексы.

Такими лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота, к которым катионы *d*металлов, в частности катион меди $\text{Cu}^{2+}(d^9)$, имеют сродство, являются ароматические кислоты (бензойная, никотиновая и др.) и некоторые азолы. Никотиновая (C₆H₅NO₂, HNic) и бензойная (C₆H₅COOH, HBenz) кислоты, а также азолы физиологически активные лиганды в координационных соединениях.

Во многих работах показано, что комплексообразование органических соединений с ионами металлов позволяет повысить биологическую активность лигандов. Так, координационные соединения галогенидов кобальта(II) и меди(II) с 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом (L) состава $[ML_2Cl_2]$ имеют бо́льшую цитотоксичность по сравнению с лигандом [1]. Все больше получают соединений подобного типа. Синтезирован и охарактеризован комплекс меди(II) состава $[Cu(PIM)_2(Benz)_2]$, где PIM — 2пропилимидазол, Benz⁻ – анион бензойной кис-

лоты $C_7H_5O_2^-$ [2]. Структурный анализ показал, что ион меди(II) в комплексе находится в искаженной октаэдрической координации с двумя атомами азота двух молекул 2-пропилимидазола и четырьмя атомами кислорода двух бензоатных лигандов. Обнаружены димерные колесные комплексы, в которых два иона меди(II) удерживаются вместе четырьмя бензоат-ионами [3]. Кроме того, эти комплексы включают 1-пропанол, воду, 1-бутанол и 1-пентанол: [Cu₂(Benz)₄(1-PrOH)₂], $[Cu_2(Benz)_4(H_2O)_2],$ $[Cu_2(Benz)_4(1-BuOH)_2],$ [Cu₂(Benz)₄(1-PentOH)₂]. В работе [4] потенциометрически определены термодинамические характеристики реакций комплексообразования меди(II) и железа(III) с бензоат-ионами путем измерения в растворе констант образования при различных температурах. При ионной силе I = 1

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X21110180

(NaClO₄) и 25°С для бензоатных комплексов меди(II) $\beta_1 = 58 \pm 6$ (lg $\beta_1 = 1.76$), $\beta_2 = 230 \pm 60$; для железа(III) $\beta_1 = (1.4 \pm 0.2) \times 10^3$. В литературе приводятся также логарифмы константы устойчивости комплекса [CuBenz]⁺: 1.6 (25°С, I = 0.1) [5]; 1.5 (30°С, I = 0.4) [6].

Имидазол и многие его производные, обладая основными свойствами, взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами и образуют соли – ионные жидкости или твердые вещества, которые находят применение. Так, кетоконазол С₂₆H₂₈Cl₂N₄O₄ (КТZ) (синтетический имидазольный противогрибковый препарат) выбран в качестве противоиона для приготовления ионных жидкостей с лимонной и винной кислотами [7]. при этом была повышена растворимость твердой формы KTZ. Подтверждено образование водородной связи между имидазольной функциональной группой КТZ и карбоксильной группой оксикарбоновых кислот. Ионные комплексы, содержащие в качестве катионных компонентов моно-, ди- и триэтаноламины, а в качестве анионных компонентов ароматические карбоновые кислоты, в том числе никотиновую [8], обладают доказанной повышенной биологической активностью по сравнению с отдельно взятыми исходными компонентами, что обусловлено особенностями их структуры. Авторами работы [9] были синтезированы различные ионные жидкости, сочетающие катионы имидазолия, аммония и фосфония с анионами ароматических аминокислот, например фенилаланина. Их уникальные свойства обусловлены образованием π-взаимодействий между катионом имидазолия и ароматическими кольцами анионов, что подтверждено данными ЯМР. Сокристаллизацией имидазола и его производных с рядом органических кислот получено пять молекулярных солей, например состава HIm⁺ · (3,5-dba⁻), где HIm⁺, 3,5-dba⁻ – имидазолий-катион и 3,5-дигидроксибензоат-анион соответственно [10]. Показано, что азот имидазола протонируется, тогда как органические кислоты ионизируются. В работе [11] новый сокристалл (HNicPY) трехатомного фенола пирогаллола С₆Н₆О₃ (РҮ) был выращен с цвиттер-ионной формой никотиновой кислоты, изучены его структурные, термические, противораковые характеристики и растворимость. Рентгеноструктурный анализ монокристалла подтверждает, что структурная молекулярная упаковка кристалла стабилизируется водородными связями N-H…O и O-H…O.

Цель настоящей работы — синтез, изучение состава и свойств моно- и билигандных соединений меди(II) в виде солей и монолигандных комплексов в растворе с ароматическими кислотами (бензойной, никотиновой) и некоторыми азолами (имидазолом, 2-метилимидазолом), а также получение и изучение свойств продуктов взаимодействия указанных азолов и органических кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали соединения меди(II) с биологически активными лигандами — бензойной и никотиновой (молекулярная (а) и цвиттер-ионная (б) формы) кислотами



и азолами в виде твердых моно- и билигандных солей, а также сокристаллов/солей указанных кислот и фолиевой кислоты с имидазолом $C_3H_4N_2$



(атом азота N₍₃₎ имидазола способен протонироваться (lg $B_1 = 7.69$ [12], B_1 – константа протонизации) и координировать ионы металлов) и 2-метилимидазолом C₄H₆N₂





Последний образует соли иного состава и менее устойчивые комплексы в растворе по сравнению с имидазолом вследствие присутствия заместителя в молекуле [13].

Термическую стабильность синтезированных соединений изучали на приборе марки Netzsch STA 449 С. Оптическую плотность растворов определяли на фотоколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя *l* = 10 мм. Величину рН в растворах измеряли на рН-метре рН-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с рН в интервале 3.56-6.86. ИК-спектры солей в таблетках из КВг регистрировали на спектрометре ThermoNicollet NEXUS FTIR в области частот 4000-400 см⁻¹. Синтезированные соединения анализировали методом автоматического элементного CHNSанализа на анализаторе Euro EA 3000 с применением микровесов Sartorius MSE 3.6P-000-DM, для дифракции рентгеновских лучей на порошке использовали рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 с Cu X-ray трубкой. Использовали имидазол фирмы Sigma, соли металлов и орга-

1598

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИДАЗОЛА

Соелинение	N, %		C, %		Н, %		M, CuO, %		H ₂ O, %	
Cocdimentie	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В
$Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$	-	_	46.86	46.70	4.57	4.45	22.0	22.11	15.9	15.01
$Cu(C_6H_4NO_2)_2 \cdot H_2O$	8.40	8.60	43.10	44.20	3.00	3.07	23.7	23.24	5.1	5.53
$Cu(C_{3}H_{4}N_{2})_{6}(C_{7}H_{5}O_{2})_{2} \cdot 2H_{2}O$	20.99	22.39	53.38	51.18	5.03	5.06	9.8	10.60	4.7	4.80
$Cu(C_4H_6N_2)_2(C_7H_5O_2)_2 \cdot 2H_2O$	13.18	11.07	54.05	52.17	6.09	5.14	15.9	15.72	7.3	7.11
$Cu(C_{3}H_{4}N_{2})_{4}(C_{6}H_{4}NO_{2})_{2}\cdot 2H_{2}O$	_	_	_	_	_	_	12.2	12.91	6.9	5.84
$3(C_4H_6N_2)\cdot C_{19}H_{19}O_6N_7\cdot 2H_2O$	22.49	25.15	51.57	51.40	6.03	5.67	_	_	_	_
$C_3H_4N_2\cdot C_6H_5NO_2$	20.94	21.97	56.78	56.49	5.02	4.71	_	_	_	_
$C_3H_4N_2\cdot C_7H_6O_2$	14.01	14.72	62.77	63.16	5.53	5.30	—	_	_	_

Таблица 1. Данные анализа моно- и билигандных солей меди(II) с бензойной и никотиновой кислотами, азолами и некоторых сокристаллов/солей (н, в – найдено, вычислено)

Таблица 2. Анализ термограмм моно- и билигандных солей меди(II) и сокристалла/соли фолиевой кислоты с 2метилимидазолом

Характер эффекта	Температурный интервал °С	Потеря (от начал	і массы вьной), %	Соответствующий процесс				
	initephan, e	найдено вычислено						
$Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$								
Группа эндоэффектов	40-130	15.0	15.01	Потеря воды				
Экзоэффект	130-450	65.3	67.33	Удаление бензоат-иона,				
		22.0	22.11	образование оксида CuO				
$Cu(C_{3}H_{4}N_{2})_{6}(C_{7}H_{5}O_{2})_{2} \cdot 2H_{2}O$								
Эндоэффект	51-180	4.7	4.80	Потеря воды				
Группа эндо-,	180-400	72.6	70.60	Удаление (6Im + Benz ⁻)				
экзоэфектов	400-580	17.7	16.15	Удаление Benz ⁻ ,				
		9.8	10.60	образование оксида СиО				
$Cu(C_4H_6N_2)_2(C_7H_5O_2)_2 \cdot 2H_2O$								
Эндоэффект	51-200	7.3	7.12	Потеря воды				
Группа эндо-,	200-570	62.2	64.10	Потеря (2Benz ⁻ + metIm),				
экзоэффектов		19.2	16.22	потеря metIm,				
		15.9	15.72	образование оксида СиО				
$3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O$								
Эндоэффект	25-118	5.8	4.97	Потеря воды				
Группа эндоэффектов	118-360	33.7	34.04	Потеря 3metIm				
Экзоэффект	360-800	60.6	60.99	Потеря Н ₃ Fol				

нические кислоты марки "х. ч." или "ч. д. а.". Все реагенты и растворители применяли без дополнительной очистки.

Для получения билигандных солей с ароматическими кислотами, имидазолом и 2-метилимидазолом предварительно были получены исходные соли – бензоат и никотинат меди(II). Синтез никотината меди(II) Си($C_6H_4NO_2$)₂ · H_2O осуществляли из концентрированного водного раствора хлорида меди(II) и раствора частично нейтрализованной никотиновой кислоты при мольном соотношении компонентов 1 : 2 : 1.5:

$$\begin{aligned} \mathrm{CuCl}_2 + \left(2\mathrm{C}_6\mathrm{H}_5\mathrm{NO}_2 + 1.5\mathrm{NaOH} \right) \rightarrow \\ & \rightarrow \mathrm{Cu}\left(\mathrm{C}_6\mathrm{H}_4\mathrm{NO}_2 \right)_2 \downarrow . \end{aligned}$$

Растворами NaOH, HCl доводили pH смеси до ~4.0. После кристаллизации соль фильтровали, промывали холодной водой и сушили на воздухе.

Синтез бензоата меди(II) $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$ проводили при pH 4.7–4.9 аналогично синтезу никотината меди(II). Выделенные соли меди имеют насыщенную окраску: бензоат меди(II) – фиолетовую, никотинат меди(II) – голубую. По-мимо элементного анализа (табл. 1) проводили гравиметрический анализ путем нагревания солей при температуре 125–130°C в течение 2 ч для определения содержания в них кристаллизационной воды, для определения содержания СиО соли прокаливали при 900°C. Состав бензоата меди(II) подтвержден также термогравиметрическим анализом (табл. 2).

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 11 2021



Рис. 1. Изомолярная серия системы CuCl₂–NaBenz $(C_{Cu}^{\circ} = C_{Benz}^{\circ} = 3 \times 10^{-2} \text{ моль/л}, V_{oбщ} = 6 \text{ мл}, \text{ pH 4.4}, I = 0.1, \lambda_{эф} = 800 \text{ нм}, I = 10 \text{ мм}).$

Ранее нами была определена константа растворимости никотината меди(II) Cu(C₆H₄NO₂)₂ · H₂O, lg $K_S = -9.78$ (I = 0.3) [14]. Поскольку величина K_S для бензоата меди в литературе не обнаружена, для ее определения изучена растворимость соли Cu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O в 0.1 моль/л растворах (H, Na)NO₃. Суспензии соли в сосудах с притертыми пробками при встряхивании выдерживали до установления равновесия (постоянство значения рH). В насыщенных растворах измеряли pH, определение равновессной концентрации иона меди(II) проводили иодометрическим методом, предварительно установив, что бензоат-анион не влияет на иодометрическое определение ме-

Таблица 3. Данные по растворимости, расчета константы растворимости K_S соли $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$ и константы устойчивости β_1 комплекса [CuBenz]⁺ $(K_{h1}(Cu^{2^+}) = 3.1 \times 10^{-8}, \lg B_1 = 4.01, I = 0.1)$

	, e i	,
рН	$C_{ m Cu}$, моль/л	$-\lg K_S$ $(Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O)$
4.43	5.00×10^{-3}	6.75
4.53	4.90×10^{-3}	6.73
4.17	5.40×10^{-3}	6.81
3.76	6.60×10^{-3}	6.94
3.03	1.88×10^{-2}	6.71
3.17	1.55×10^{-2}	6.72

ди(II). По данным растворимости бензоата меди(II) (табл. 3) с использованием программы "Растворимость" [15] рассчитана константа растворимости K_S соли Cu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O, являющаяся константой гетерогенного равновесия:

$$\operatorname{CuBenz}_{2(r)} \leftrightarrows \operatorname{CuBenz}_{2(p)} \leftrightarrows \operatorname{Cu}_{p}^{2+} + 2\operatorname{Benz}_{p}^{-}$$

с учетом образования в насыщенных растворах при pH 4.4–3.0 комплекса [CuBenz]⁺, гидролиза иона Cu²⁺ по первой ступени, протонизации бензоат-иона (lg B_1 = 4.01 [16]). Константа устойчивости комплекса [CuBenz]⁺ (lg β_1 = 1.62), доминирующего в системе CuCl₂–NaBenz при pH 4.4, рассчитана также по данным изомолярной серии (рис. 1) по формуле:

$$\beta_{1} = ([CuBenz]^{+})/([Cu^{2+}] \times [Benz^{-}]) = = (C_{K}\omega f)/\{(C_{Cu} - C_{K})(C_{Benz} - C_{K})\},\$$

где $C_{\rm K}$, ω , f – концентрация комплекса в равновесном растворе, функции гидролиза катиона ${\rm Cu}^{2+}$ и протонизации аниона бензойной кислоты соответственно: $C_{\rm K} = \{(D - D_{\rm Cu})C_{\rm Cu}\}/(D_{\infty} - D_{\rm Cu})$ при $C_{\rm Cu} < C_{\rm Benz}$, $\omega = 1 + (K_{h1}/h)$, где $h = [{\rm H}^+]$, K_{h1} – константа гидролиза иона ${\rm Cu}^{2+}$ по первой ступени, $f_{\rm Benz} = 1 + B_1h$; [Benz–] = $(C_{\rm Benz} - C_{\rm K})/f_{\rm Benz}$, [${\rm Cu}^{2+}$] = $(C_{\rm Cu} - C_{\rm K})/\omega$.

Результаты расчета по программе "Растворимость": $\lg\beta_1$ (оптим.) = 1.52, $\beta_1 = 33.1$, $\lg\overline{K}_s = -6.78$, стандартное отклонение $s^2 = 9 \times 10^{-3}$.

Смешанолигандные соли меди(II) на основе анионов ароматических кислот и азолов синтезировали из ранее полученных малорастворимых солей $CuL_2 \cdot nH_2O$, имидазола и 2-метилимидазола:

$$CuL_2 \cdot nH_2O + xIm(metIm) \rightarrow$$

$$\rightarrow Cu(Im, metIm)_xL_2 \downarrow.$$

Синтез бензоата *гексакис*-имидазолмеди(II) Cu(C₃H₄N₂)₆(C₇H₅O₂)₂ · 2H₂O проводили из водного раствора при взаимодействии бензоата меди(II) CuBenz₂ · 3H₂O с имидазолом при мольном соотношении CuL₂ : Im = 1 : 5 (pH 8.3) по реакции:

$$Cu(C_7H_5O_2)_2 + 5C_3H_4N_2 \rightarrow \rightarrow Cu(C_3H_4N_2)_6(C_7H_5O_2)_2 \downarrow$$

Для этого к водной суспензии бензоата меди(II) (3 мл H_2O) постепенно добавляли навески сухого имидазола до полного растворения осадка исходной соли и образования новой фазы, что достигалось при мольном соотношении компонентов 1 : 5 и выдерживании смеси в течение 3 сут, после чего отфильтрованный осадок промывали эфиром и высушивали. Синтез бензоата *бис*-2-метилимидазолмеди(II) $Cu(C_4H_6N_2)_2(C_7H_5O_2)_2 \cdot 2H_2O$ из водной суспензии бензоата меди(II) и 2-метилимидазола при мольном соотношении компонентов 1 : 4 (pH 8.7) проводили так же, как и

синтез бензоата гексакис-имидазолмеди(II). Синникотината *тетракис*-имидазолмеди(II) тез $Cu(C_3H_4N_2)_4(C_6H_4NO_2)_2 \cdot 2H_2O$ осуществляли из водного раствора при взаимодействии никотината меди(II) CuNic₂ · H₂O с имидазолом (pH 7.9). Для этого к водной суспензии никотината меди(II) (3 мл H₂O) постепенно добавляли навески сухого имилазола до полного растворения осалка исходной соли и образования новой фазы, что наблюдалось при мольном соотношении 1 : 4. Спустя 3 сут кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали на воздухе. Для билигандных солей проводили элементный и гравиметрический анализ (табл. 1), их состав также полтвержден и термогравиметрическим методом (табл. 2).

Синтез сокристалла/соли $C_3H_4N_2 \cdot C_6H_4NO_2$ (ImHNic) осуществляли внесением навески имидазола в водную суспензию (3–4 мл H₂O) никотиновой кислоты, мольное соотношение HNic : Im = = 1 : 2, pH_{смеси} 7.4:

$$C_6H_5NO_2 + 2C_3H_4N_2 \rightarrow C_3H_4N_2 \cdot C_6H_4NO_2 \downarrow .$$

При длительном выдерживании смеси формировалась новая фаза, которую фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

При синтезе сокристалла/соли $C_3H_4N_2 \cdot C_7H_6O_2$ (ImHBenz) к водной суспензии бензойной кислоты (3 мл H₂O) постепенно добавляли сухой имидазол до установления мольного соотношения 1 : 3 (pH 8.0). Происходило растворение осадка кислоты и образование новой фазы:

$$C_7H_6O_2 + 3C_3H_4N_2 \rightarrow C_3H_4N_2 \cdot C_7H_6O_2 \downarrow$$
.

Спустя несколько суток осадок отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали на воздухе.

Оба полученных соединения представляют собой малорастворимые твердые вещества. Состав синтезированных сокристаллов/солей $C_3H_4N_2$.

 \cdot $C_6H_4NO_2$ и $C_3H_4N_2$ \cdot $C_7H_6O_2$ установлен элементным анализом (табл. 1). Для синтезированных продуктов сняты термограммы на воздухе. На рис. 2 приведена термограмма сокристалла/соли $C_3H_4N_2$ \cdot \cdot $C_6H_4NO_2$. Для соединения $C_3H_4N_2$ \cdot $C_7H_6O_2$ получена дифрактограмма порошка (рис. 3).

При синтезе сокристалла/соли $3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O$ (3(2-metIm) $\cdot H_3Fol \cdot 2H_2O$) к водной суспензии фолиевой кислоты (3 мл H₂O) постепенно добавляли сухой 2-метилимидазол, создавая мольное соотношение H₃Fol : 2-metIm = = 1 : 3 (pH_{смеси} ~ 7). После растворения осадка фолиевой кислоты из водного раствора проводили выделение новой фазы ацетоном. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, высушивали на воздухе, проводили элементный и термогравиметрический анализ (табл. 1, 2), получена дифрактограмма порошка (табл. S1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез билигандных солей меди(II) проводили из малорастворимых бензоата ($\lg K_s = -6.78$) и никотината ($\lg K_s = -9.78$) меди(II) и азолов (имидазола и 2-метилимидазола) при рН в интервале 7.9–8.7. Согласно [17], в указанном интервале рН доминирует нейтральная молекула имидазола, координирующаяся катионом меди(II) за счет неподеленной пары электронов *sp*²-гибридной орбитали атома азота N₍₃₎.

Поскольку в синтезированных солях удаление воды, деструкция аниона ароматической кислоты, азола и образование оксида меди(II) происходят в различных температурных интервалах (табл. 2), можно представить стадии термического распада солей на воздухе, например, бензоата *гексакис*-имидазолмеди(II) CuIm₆Benz₂ · 2H₂O (н – найдено, в – вычислено):

$$\begin{aligned} & \text{CuIm}_{6}\text{Benz}_{2} \cdot 2\text{H}_{2}\text{O}\frac{\underline{\Im}\text{H}\underline{\partial}\sigma\underline{\Im}\underline{\Phi}. 51-180^{\circ}\text{C}}{-2\text{H}_{2}\text{O}\left(\text{H}.4.7;\text{B}.4.80\%\right)} > \text{CuIm}_{6}\text{Benz}_{2} > \\ & \underline{\Im}\text{H}\underline{\partial}\sigma, \ \Im\text{K}309\underline{\Phi}. 180-580^{\circ}\text{C}} \\ & -\left(6\text{Im} + \text{Benz}^{-}\right)(\text{H}.72.6;\text{B}.70.60\%); -\text{Benz}^{-}\left(\text{H}.17.7;\text{B}.16.15\%\right) + \text{CuO}\left(\text{H}.9.8;\text{B}.10.60\%\right) \end{aligned}$$

Термогравиметрические исследования синтезированных соединений также важны для понимания их термической стабильности, которая наравне с другими свойствами является характеристикой химических соединений.

Для доказательства образования связи между катионом меди(II) и определенными функциональными группами анионов кислот и имидазола сняты и проанализированы ИК-спектры поглощения кислот, азола и синтезированных солей. Полосы при 3500–3100 см⁻¹ подтверждают наличие кристаллизационных молекул воды в полученных солях, в области 825-937 см⁻¹ обнаружены полосы поглощения, принадлежащие деформационным колебаниям δ (С–Н) пиридинового кольца. В ИК-спектрах солей Сu(C₇H₅O₂)₂ · 3H₂O, Cu(C₆H₄NO₂)₂ · H₂O, Cu(C₃H₄N₂)₆(C₇H₅O₂)₂ · 2H₂O, Cu(C₃H₄N₂)₄(C₆H₄NO₂)₂ · 2H₂O, Cu(C₄H₆N₂)₂(C₇H₅O₂)₂ · 2H₂O, Haблюдаются ин-



Рис. 2. Кривые ТГА, ДТГ (пунктирная линия) и ДСК сокристалла/соли C₃H₄N₂ · C₆H₄NO₂ (атмосфера воздуха).



Рис. 3. Дифрактограммы бензойной кислоты (1), порошков имидазола (2) и соединения Im · HBenz (3). Обозначения: * – пики, отсутствующие на дифрактограммах исходных веществ; ■, ▲ – пики, соответствующие бензойной кислоте и имидазолу.

тенсивные полосы с максимумами поглощения в области 1589—1538 и 1494—1370 см⁻¹, отвечающие валентным асимметричным и симметричным колебаниям депротонированных карбоксильных групп анионов ароматических кислот, а полосы

поглощения при 1688.5 см⁻¹ (HBenz) и 1699.7 см⁻¹ (HNic), относящиеся к валентным колебаниям связи C=O неионизированной карбоксильной группы, исчезают. Смещение в спектрах солей полосы поглощения валентных колебаний связи

C=N имидазола при 1448.7 см⁻¹ подтверждает участие в связи с ионом меди(II) пиридинового атома азота $N_{(3)}$ [18].

Устойчивость монобензоатного комплекса меди(II), образование которого в растворе учтено при расчете константы растворимости соли $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$, изучали несколькими методами. Значение константы устойчивости комплекса [CuBenz]⁺, определенное с использованием метода изомолярной серии (lg $\beta_1 = 1.62$), удовлетворительно совпадает с результатами

рН-потенциометрического определения (C_{Cu}° =

 $= C_{\rm HBenz}^{\circ} = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; $C_{\rm NaOH} = 8.403 \times 10^{-3}$ моль/л; lg $\beta_1 = 1.66$), с данными метода растворимости (lg $\beta_1 = 1.52$, табл. 3) и удовлетворительно согласуется с литературными данными [5, 6]. Бензоатный комплекс меди состава 1 : 1 [CuBenz]⁺ имеет невысокую устойчивость (lg $\beta_1 = 1.52 - 1.66$). Простейший ароматический карбоксилат-ион – бензоат-ион – образует слабые комплексы с большинством ионов металлов в водном растворе, так как для этого лиганда сильна конкуренция со стороны молекул воды [19]. Бензоат-ион, содержащий донорный атом кислорода, является довольно жестким лигандом, поэтому связывание в бензоатных комплексах обычно рассматривается в рамках электростатических взаимодействий.

Устойчивость монолигандных комплексов меди(II) с анионами ароматических кислот уменьшается при переходе от [CuNic]⁺ к [CuBenz]⁺ (lg β_1 = 3.22 [14], 1.62), что находится в соответствии с увеличением силы ароматических кислот HNic, HBenz (lg B_1 = 4.84, 4.01).

Получение билигандных твердых солей можно объяснить:

- сродством иона Cu²⁺ (d^9) (ион с почти заполненным d-подуровнем) как к донорным атомам азота, так и к атомам кислорода используемых лигандов: имидазола, его производных и анионов ароматических кислот;

— взаимным влиянием лигандов во внутренней сфере за счет π — π -взаимодействия колец лигандов — ароматических кислот и азолов; возможным образованием между ними водородных связей; различной кислотно-осно́вной природой лигандов.

Молярное соотношение компонентов в синтезированных сокристаллах/солях никотиновой и бензойной кислот с имидазолом, равное 1 : 1, отвечает основности взаимодействующих веществ. В сокристалле/соли фолиевой кислоты с 2-метилимидазолом 3(2-metIm) \cdot H₃Fol \cdot 2H₂O молярное соотношение компонентов равно 3 : 1 (pH синтеза ~7), молекула фолиевой кислоты ведет себя как трехосновная кислота. Такое же молярное соотношение было найдено в синтезированном нами соединении фолиевой кислоты с имидазолом 3Im \cdot H₃Fol \cdot 2H₂O (pH синтеза 7.3) [20]. В работах [21, 22] обсуждается вопрос, связанный с образованием сокристалла или соли в зависимости от величины $\Delta p K_a = p K_a$ (основание) – $p K_a$ (кислота) взаимодействующих кислоты и основания. Предполагается, что при $\Delta p K_a < 3.75$ происходит взаимодействие СООН … N с образованием сокристаллов, тогда как при $\Delta p K_a > 3.75$ наблюдается перенос протона от кислоты к основанию и образование соли. В указанных работах показано образование сокристаллов при значении $\Delta p K_a$ в диапазоне (-1)–2, а при значении $p K_a > 3.4$ – образование солей, хотя и указывается, что в диапазоне $\Delta p K_a 0$ –3 существует неоднозначность. Прогнозы, сделанные на основе подобных оценок, далеко не всегда согласуются с экспериментальными данными.

Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что для двух полученных нами сокристаллов/солей отсутствуют полосы недиссоциированных карбоксильных групп R–C(O)–H бензойной и никотиновой кислот (1688.5, 1699.7 см⁻¹), а присутствуют полосы поглощения ионизированных карбоксильных групп (1598.6, 1581.7 см⁻¹), что может свидетельствовать о переносе протона от кислоты к имидазолу. Эти данные ИК-спектроскопии находятся в соответствии с изменением величины $\Delta pK_a = pK_a$ (основание Im, $pK_a = 7.69$) – pK_a (кислота):

Кислота	HNic	HBenz		
pK_{a1}	4.84	4.01		
$\Delta p K_{a1}$	2.85	3.68		

Разница в pK_a исходных компонентов ($\Delta pK_a > 2.5$) может служить косвенным доказательством образования сокристаллов/солей Im · HNic, Im · HBenz. На дифрактограмме двойной системы Im–HBenz присутствуют новые рефлексы ($2\theta = 29.23^{\circ}$, 33.20°, 35.80°) по сравнению с рефлексами исходных компонентов (рис. 3), что также может быть подтверждением образования нового соединения. По данным РФА, двойная система 3(2-теtIm)– H_3 Fol имеет аморфную структуру, в отличие от ее компонентов – 2-метилимидазола и фолиевой кислоты, имеющих кристаллическую структуру. В связи с этим можно предположить, что хотя новые рефлексы на дифрактограмме соединения $3(2-\text{metIm}) \cdot H_3$ Fol отсутствуют, кардинальное изменение структуры двойной системы (аморфное строение), возможно, связано с образованием нового вещества.

Анализ термограмм сокристаллов/солей Im · HNic, Im · HBenz указывает на присутствие на кривой ДСК (рис. 2) двух ярко выраженных эндотермических пиков, обусловленных плавлением и сублимацией продуктов деструкции: для $C_3H_4N_2 \cdot C_6H_5NO_2 t_{\pi\pi} = 104.5^{\circ}C$, интервал температуры деструкции ~(120–270°C); для $C_3H_4N_2 \cdot C_7H_6O_2 t_{\pi\pi} = 96^{\circ}C$, интервал температуры деструкции ~(100– 217°С). Таким образом, соединения имеют температуры плавления ~100°С, отличные от температур плавления исходных компонентов ($t_{пл}$ (Im) ~ 90°С; $t_{пл}$ (HNic) ~ 237°С; $t_{пл}$ (HBenz) ~ 123°С), что является характерным свойством любых ионных жидкостей, находящихся в жидком или твердом состоянии. Температуры плавления сокристаллов/солей Im · HNic, Im · HBenz лежат между температурами плавления исходных компонентов – имидазола и ароматической кислоты.

Анализ дифрактограмм, ИК-спектров и термогравиметрических данных для соединений $C_3H_4N_2\cdot C_6H_5NO_2, C_3H_4N_2\cdot C_7H_6O_2$ (плавление, совместная сублимация продуктов деструкции), $3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O$ (ступенчатые процессы потери воды, 2-метилимидазола, фолиевой кислоты) позволяют первые два соединения отнести к солям имидазолия (HIm⁺Nic⁻, HIm⁺Benz⁻), а соединение $3(C_4H_6N_2) \cdot C_{19}H_{19}O_6N_7 \cdot 2H_2O - \kappa$ сокристаллам. Сокристаллы могут включать два или несколько компонентов в стехиометрическом соотношении, могут быть образованы за счет водородных связей, π-связывания, комплексообразования по типу гость-хозяин и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, ионных взаимодействий с частичным или полным переносом протона от кислоты к основанию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен синтез и анализ малорастворимых бензоата и никотината меди(II), определена константа растворимости бензоата меди(II) $Cu(C_7H_5O_2)_2 \cdot 3H_2O$ с учетом комплексообразования, устойчивость монобензоатного комплекса [CuBenz]⁺ методами растворимости, фотометрии, рН-потенциометрии; определены условия выделения, состав и свойства смешанолигандных солей, образующихся в системах CuL_{2(т)}-Im(metIm), где L – анион бензойной или никотиновой кислоты (Benz⁻, Nic⁻). Синтезированы сокристаллы/соли с ароматическими кислотами и имидазолом, а также фолиевой кислоты с 2-метилимидазолом. Образование продуктов взаимодействия ароматических кислот и имидазола с участием π-связывания между ними может служить косвенным доказательством их совместимости с образованием билигандных солей меди(II).

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Данные дифракции рентгеновских лучей на порошках двойной системы 3(2-metIm)—H₃Fol и ее составляющих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dyukova I.I., Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 406. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.064
- 2. Xian Peng, Guang-hua Cui, De-jie Li et al. // J. Mol. Struct. 2010. V. 967. № 1–3. P. 54. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.038
- Katzsch F., Münch A.S., Mertens F.O.R.L. et al. // J. Mol. Struct. 2014. V. 1064. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.080
- 4. Betül Başaran, Efraim Avşar, Ayten Göçmen et al. // Thermochim. Acta. 1994. V. 247. № 2. P. 407. https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80140-1
- Yasuda M., Yamasaki K., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1960. V. 33. P. 1067.
- Bunting J.W., Thong K.M. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 1654.
- Fatemeh Keramatnia, Abolghasem Jouyban, Hadi Valizadeh et al. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 425. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.016
- 8. Даин И.А., Логинов С.В., Рыбаков В.Б и др. // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 11. С. 1.
- 9. Saki Fujiwara, Takahiro Ichikawa, Hiroyuki Ohno. // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 214. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.030
- Xuchong Chen, Shouwen Jin, Huan Zhang et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 1144. P. 514. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.041
- Arockia Jeya Yasmi Prabha E., Suresh Kumar S., Athimoolam S., Sridhar B. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1129. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.047
- 12. Grimmett M.R. // Adv. Heterocycl. Chem. 1981. V. 27. P. 241.
- Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 1. P. 81. https://doi.org/10.6060/mhc2012.111149z
- 14. Добаркина В.А., Скорик Н.А. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 1994.
- 15. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
- Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
- 17. *Раджобов У.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Душанбе, 2011. 41 с.
- Сулайманкулов К.С., Щыйтыева Н., Малабаева А.М., Бердалиева Ж.И. // Хим. журн. Казахстана. 2016. № 3. С. 76.
- Betiil Basaran, Efraim Avsar, F. Bedia Erim, Ayten Gijgmen // Thermochim. Acta. 1991. V. 186. P. 145.
- 20. *Скорик Н.А.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 6. № 11. С. 1531. [*Skorik N.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. Р. 1402. https://doi.org/10.1134/S0036023615110145] https://doi.org/10.7868/S0044457X15110148
- 21. *Tanise R.Sh., Kapildev K.A., Peddy V. et al.* // Cryst. Growth. Des. 2008. V. 8. № 12. P. 4533.
- Manin A.N., Drozd K.V., Churakov A.V., Perlovich G.L. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 5254. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00711