

*Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С., Бердалиева Ж.И.,
Дуйшенбаева А.Т., Дюшеналиева Ч.К.*

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ БИВАЛЕНТНЫХ
МЕТАЛЛОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛОМ**

*N. Shyityeva, K.S. Sulaimankulov, Zh.I. Berdalieva,
A.T. Dushenbaeva, Ch.K. Dyushenalieva*

**THERMAL STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS DIVALENT
METALS NITRATES WITH PYRIDOXINE**

УДК: 548. 736: 547. 785. 5

Экзотермический характер процесса последующей потерей кристаллизации воды и пиридоксина молекула было создано исследование термического разложения комплексов $Me(NO_3)_m \cdot mC_8H_{11}O_3N_nH_2O$, где $m=1,2$; $n=1,2$; пиридоксин разложения сопровождается взрывом, вероятно связанный с образованием промежуточных продуктов.

Exothermic character of process of consequent loss of crystallizations water and pyridoxine molecule was established by investigation of thermal decomposition of complexes of $Me(NO_3)_m \cdot mC_8H_{11}O_3N_nH_2O$, where $m=1,2$; $n=1,2$; pyridoxine decomposition is accompanied by explosion, probably, connected with formation of intermediate products.

В последнее время все большее применение находит в виде дифференциально-термического анализа для изучения термической устойчивости и идентификации новых соединений [1].

Процессы термического разложения исследованных бензимидазольных соединений и их фазовые превращения представлены на рис. 1-4 в виде кривых ТГ и ДТА.

Для изучения термических свойств координационных соединений бивалентных металлов с бензимидазолом, в первую очередь, определялась термическая характеристика свободного бензимидазола.

Для лиганда - бензимидазола на кривой ДТА эндотермический эффект при 180°C (рис.1а), не сопровождающийся изменением массы, связан с затратами энергии на плавление вещества. На кривой ДТА наблюдается двухступенчатый эндотермический эффект: первая ступень от 230 до 300°C отвечает уменьшению массы на 61,7%, что можно связать с поглощением тепловой энергии, сопровождающейся разложением вещества, а второй - глубокий экстремум при 300°C с потерей массы 16,7% соответствует дальнейшему разложению молекулы. Третий экзотермический эффект от 350 до 549°C сопровождается уменьшением массы на 8,8%, что можно отнести к окончательной деструкции и выгоранию органического остатка. Общая потеря массы составляет 97,2%. Продукты частичного разложения, составляющие около 2,8%, видимо, соответствует оксиду углерода (II), который в присутствии кислорода воздуха окисляется в окись углерода (IV) с незначительным выделением тепла. Экзотермическому эффекту при 600°C соответствует потери около трех процентов.

Методом ДТА изучена термическая устойчивость хлоридных комплексов бензимидазола с бивалентными металлами (рис. 1, 2). На кривых нагревания $MeCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ ($Me=Cu, Zn$) наблюдаются эндоэффекты, связанные с затратами энергии на процесс удаления кристаллизационной воды при T°C: $CuCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ - 140, $ZnCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ - 130. Эндоэффект при 240°C для $CoCl_2 \cdot C_7H_6N_2$, не сопровождающийся изменением массы можно связать с затратами энергии на плавление комплекса, комплексы $MeCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ (Cu, Zn, Ni) разлагаются без предварительного плавления в пределах температур 120-220°C. Далее, экзотермический эффект сопровождающийся значительным уменьшением массы соединения, можно качественно связать с процессом разложения. Уменьшение массы комплексов в % при нагревании (°C) было следующее: $CuCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 54,38 (142-570); $CuCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ - 61,5 (165-575); $ZnCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 27,5 (частичная возгонка, 225-625); $ZnCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ - 63,68 (230-638); $CoCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 48,5 (250-640); $NiCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 48,0 (120-510). Следует отметить, что при термоллизе комплекса $ZnCl_2 \cdot C_7H_6N_2$, видимо, происходит частичная возгонка, т.к. остаток составляет несколько меньше рассчитанного значения, которое согласуется с литературными данными [2,3].

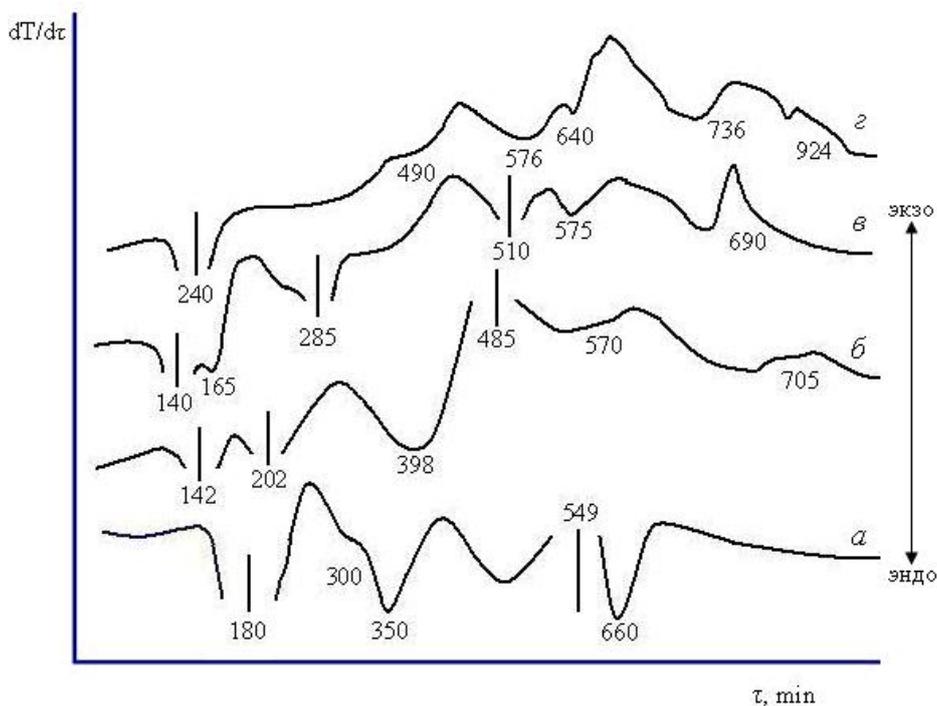


Рис. 1. Кривые ДТА бензимидазола и его соединений:

а) $C_7H_6N_2$; б) $CuCl_2 \cdot C_7H_6N_2$; в) $CuCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$; г) $CoCl_2 \cdot C_7H_6N_2$.

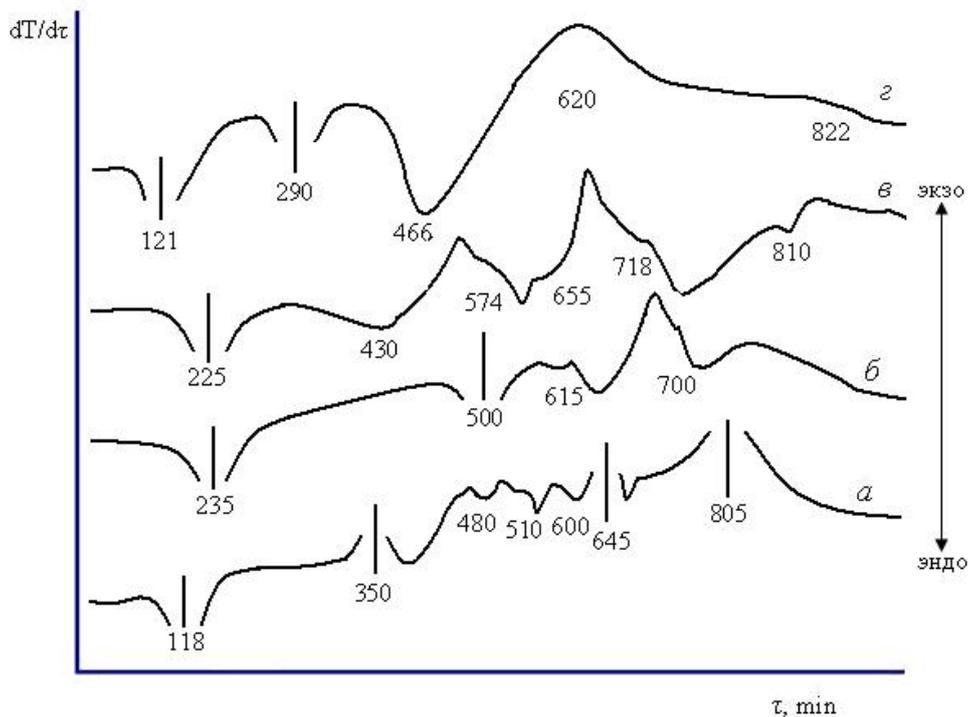


Рис. 2. Кривые ДТА соединений:

а) $NiCl_2 \cdot C_7H_6N_2$; б) $ZnCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$; в) $ZnCl_2 \cdot C_7H_6N_2$; г) $CuSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$.

Далее, как видно из ДТА, комплексы подвергаются экзотермическому разложению с сопровождением окислительной деструкции до оксидов соответствующих металлов. Содержание твердых остатков, найденное по дериватограмме, оказалось в хорошем соответствии с расчетом (найденно./вычислено,%): для $CuCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ -34,00/31,62; $CuCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ -19,75/18,1; $ZnCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ -15 (частичная возгонка)/32; $ZnCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ -11 (частичная возгонка)/~20; $CoCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 28,5/31,9; $NiCl_2 \cdot C_7H_6N_2$ - 29,2/31,5.

Кривые ДТА термического разложения комплексов бензимидазола с сульфатами бивалентных металлов состава: $CuSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O(I)$, $CoSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2(II)$, $NiSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O(III)$,

$ZnSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (IV), $ZnSO_4 \cdot C_7H_6N_2$ (V) представлены на рис.2г, 3. Первые эндоэффекты для комплексов (I, III, IV) проявляются в пределах температур (90-120°C) и связан с процессом дегидратации. Далее с повышением температур (220-550°C) происходит дальнейшее разложение органической части соединений. Рассчитанная по кривой ТГ убыль массы при вышеуказанных пределах температур равна для I - 55,2; II - 59,82; III - 58,95; IV - 54,58 и V - 41,87 % и соответствует потере органической части комплекса. Кривая ТГ образцов характеризуется убылью массы сопровождающейся экзотермическими эффектами с максимумами на кривой ДТА в пределах 650-920°C. Десульфатизация комплексов завершается образованием оксидов соответствующих металлов.

В результате исследования термических свойств нитратов бивалентных металлов с бензидимидазолом можно отметить, что соединение $Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (I) при нагревании практически полностью разлагается в области температур 110-380°C с максимумами эндоэффектов 230, 289°C и при дальнейшем нагревании на кривой ДТА проявляются два интенсивных экзопика с максимумами 380 и 790°C, которые соответствуют образованию оксида меди (рис.4а). На термограмме соединения $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ (IV) обнаружено пять термических эффектов при температуре 140, 250, 471, 520 и 872°C(рис.4б). При 140°C теряется кристаллизационная вода. Второй, ярко выраженный экзоэффект с экстемумом при 250°C, принадлежит взрывоподобному разложению комплекса с образованием и выделением большого набора летучих продуктов с большой потерей массы - 42 мг или 21%, затем, как известно, идет дальнейшее отщепление органических продуктов (471, 520 °C). Соединение $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2$ (II) интенсивно разлагается в интервале температур от 70 до 280 °C (рис.4в) с резкой потерей массы. В данном случае, естественно, происходит процесс разложения соединения с выделением большого количества тепла, связанного с образованием промежуточных продуктов при разложении лиганда и нитрата. Разложение нитрат-иона происходит в интервале температур 220-280°C. Последующий экзоэффект с максимумами при 400°C, по-видимому, соответствует образованию оксида кобальта.

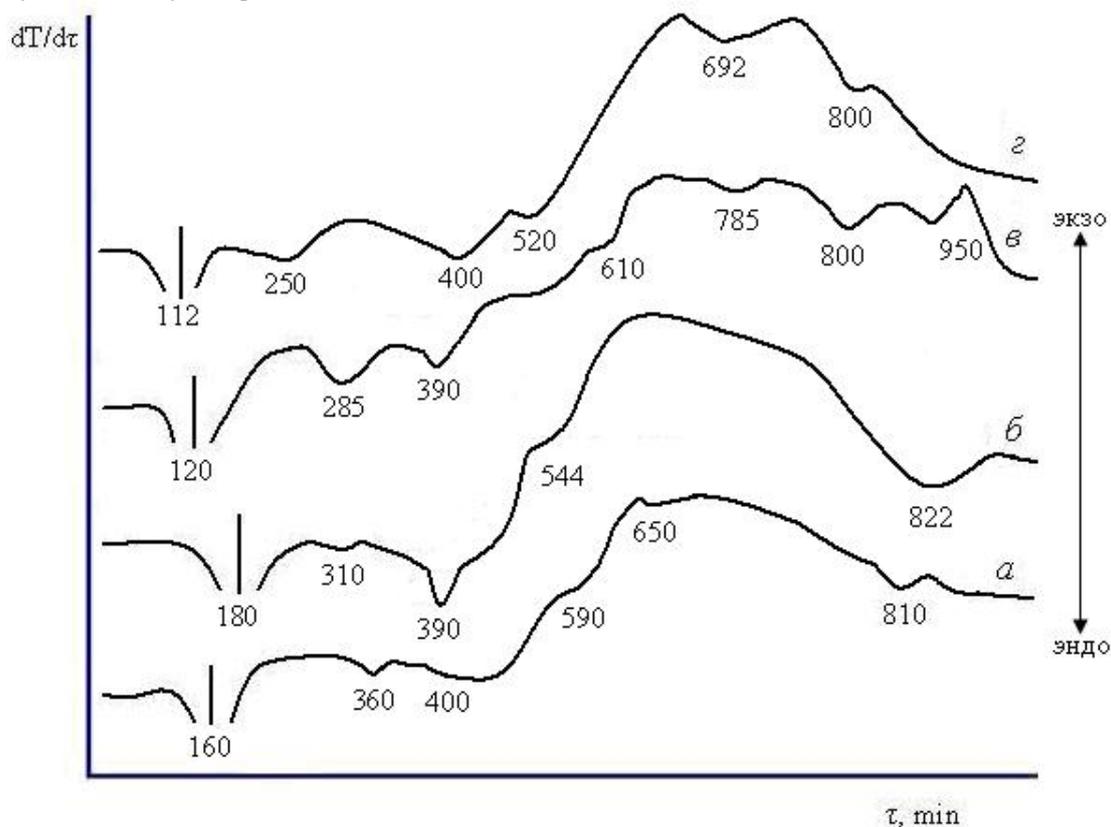


Рис. 3. Кривые ДТА соединений:
 а) $CoSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2$; б) $NiSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$; в) $ZnSO_4 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$; г) $ZnSO_4 \cdot C_7H_6N_2$.

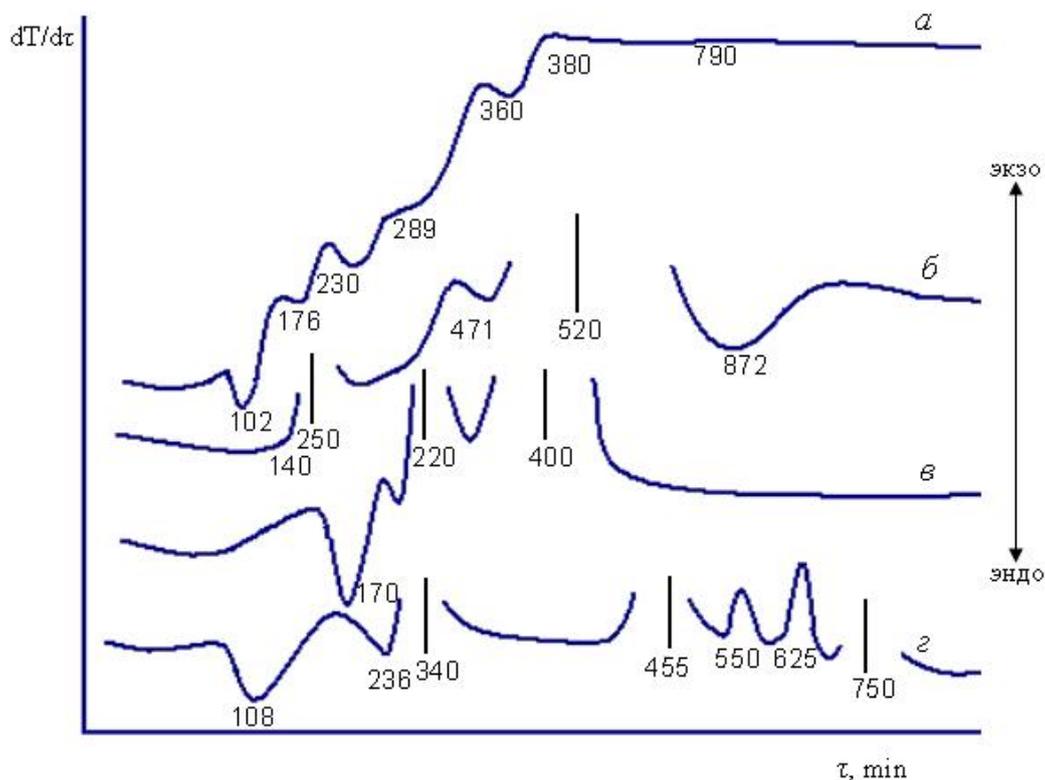


Рис. 4. Кривые ДТА соединений:

а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$; г) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) отличается также сложным характером термического разложения, потеря массы происходит в две стадии от 110 до 2400С и от 340 до 6250С, что проявляется в появлении эндо-, и экзотермических эффектов(4г).

Процесс разложения полностью заканчивается при 7500С. Главными стадиями процесса термического разложения соединения является отщепление аммиака, оксида углерода и промежуточно образовавшихся газов. Потеря кристаллизационной воды не проявляется в виде отдельной стадии. Процесс разложения связан с распадом соединений на компоненты, в результате которого происходит частичное улетучивание компонентов, окисление органического лиганда и восстановление металла до низшей валентности (при 872 0С).

Литература:

1. Пилоян Г.О. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969, -С.5-15.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию. -М.: Наука, 1969, 189с.
3. Уэндланд Д.Т. Термические методы анализа. -М.: Мир, 1978, 200с.

Рецензент: д.хим.н., профессор Кыдынов М.К.