

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ. ЭКОЛОГИЯ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ. ЭКОЛОГИЯ
CHEMICAL SCIENCE. ECOLOGY

Малабаева А.М., Шыйтыева Н., Сулайманкулов К., Бердалиева Ж.И., Аламанова Э.А.

**ИМИДАЗОЛ МЕНЕН НИКЕЛДИН ХЛОРИДИНИН КОМПЛЕКСТИК
БИРИКМЕЛЕРИ: ИК СПЕКТР, ТЕРМИКАЛЫК ЖАНА РЕНТГЕНФАЗАЛЫК
АНАЛИЗДЕРИ**

Малабаева А.М., Шыйтыева Н., Сулайманкулов К., Бердалиева Ж.И., Аламанова Э.А.

**КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ С ИМИДАЗОЛОМ: ИК СПЕКТРЫ,
ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ**

A.M. Malabaeva, N. Shytyeva, K.Sulaymanov, Zh.I. Berdaliev, E.A. Alamanova

**COMPLEXES OF NICKEL CHLORIDE WITH IMIDAZOLE: IR SPECTRA, THERMAL
AND X-RAY ANALYSIS**

УДК: 547. 781: 546.55.321(04)

Эригичтик методу менен никелдин хлоридинин имидазол менен болгон аракеттенишүүсүнүн натыйжасында пайда болгон $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$, $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ составдагы эки комплекстик бирикме тастыкталды. Эки бирикме тен ИК спектр, термикалык жана рентгенофазалык анализдер аркылуу изилденди.

Негизги сөздөр: имидазол, никелдин хлориди, эригичтик методу, комплекстик бирикме, ИК спектр, рентгенофазалык жана термикалык анализ.

Методом изотермической растворимости установлено образование комплексные соединения хлорида никеля с имидазолом состава $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$, $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$. Оба соединения исследованы методами термического, рентгенофазового анализ и ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: имидазол, хлорид никеля, метод растворимости, комплексное соединение, ИК спектр, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

The method of isothermal solubility established education complex compounds of nickel chloride with imidazole composition $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$, $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$. Both compounds were investigated by thermal and X-ray diffraction and infrared spectroscopy.

Key words: imidazole, nickel chloride, dissolution method, a complex compound, IR spectrum, X-ray analysis, thermal analysis.

Комплексы переходных d-металлов с полифункциональными азолами являются объектом интенсивных исследований за последнее десятилетие [1-3]. В зависимости от ряда факторов азолы способны выступать как моно-, би- и полидентатными лигандами с солями бивалентных металлов и в результате их взаимодействия, полученные комплексы, находят применение в медицине и ветеринарии [4]. А с другой стороны фрагмент (ImH) гистидинного осадка составляет все или часть связующих точек переходных бивалентных металлов в ряде металлобелков. Именно этим определяется интерес к исследованию связи между имидазолом и ионами переходных металлов. [5]

Таким образом, в результате взаимодействия имидазола с хлоридом никеля следует ожидать образование комплексов с новыми фармакологическими свойствами, что позволяет расширить возможность выбора медицинских и ветеринарных препаратов с улучшенными качествами, чем исходные компоненты.

С целью определения условий образования новых комплексных соединений были изучены фазовые равновесия имидазола с хлоридом никеля в водно-насыщенной среде при 25°C.

Система хлорид никеля-имидазол-вода.

Кривая растворимости системы $NiCl_2-C_3H_4N_2-H_2O$ (табл.1. и рис.1.) состоит из четырех ветвей кристаллизации. Небольшая короткая ветвь кривой растворимости отвечает насыщенным растворам, из которых кристаллизуется имидазол.

Таблица 1. Данные по растворимости в системе NiCl₂ - C₃H₄N₂ - H₂O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Кристаллизующая фаза
	C ₃ H ₄ N ₂	NiCl ₂	C ₃ H ₄ N ₂	NiCl ₂	
1	68,7	-	93,1	-	C ₃ H ₄ N ₂
2	68,9	3,5	89,5	1,3	
3	71,3	5,8	82,1	4,2	
4	71,7	10,3	78,2	15,3	C ₃ H ₄ N ₂ + NiCl ₂ ·4C ₃ H ₄ N ₂
5	71,3	10,5	75,8	21,4	
6	71	10,7	68,3	25,1	NiCl ₂ ·4C ₃ H ₄ N ₂
7	67,4	8,3	67,5	20,8	
8	60,9	10,1	65,1	19,5	
9	52,3	9,8	60,9	19,8	
10	45,1	10,3	8,7	20,5	
11	38,3	11,1	56,5	21,8	
12	36,1	19,5	59,1	23,2	
13	30,3	25,1	60,8	26,9	
14	30,1	25,8	57,1	33,2	
15	30	25,9	55,3	37,3	
16	30,3	26,1	39,1	33,4	
17	23,9	23,2	38,7	35,2	
18	19,7	28,5	37,2	39,1	NiCl ₂ · 2C ₃ H ₄ N ₂ ·2H ₂ O
19	18,3	35,4	37,1	40,2	
20	17,1	43,2	38,5	45,8	
21	16,5	50,3	43,3	50,1	
22	18,1	53,4	40,1	50,3	
23	17,3	51,2	35,7	60,1	NiCl ₂ ·6H ₂ O
24	16,1	50,1	10,2	61,3	
25	7,4	48,9	5,9	63,8	
26	2,7	5	4,3	68,5	

Наблюдается заметное уменьшение растворимости имидазола от 68,7 до масс. 76,7%. Вторая ветвь соответствует, выделению конгруэнтнорастворимого соединения состава NiCl₂·4C₃H₄N₂. Его кристаллизация заканчивается при содержании в растворе 52,30 масс.% C₃H₄N₂ и 80, 20 масс.% NiCl₂.

Затем наблюдается отрезок соответствующий процессу кристаллизации второго конгруэнтнорастворимого соединения состава NiCl₂·2C₃H₄N₂·2H₂O, найденного экспериментально: 31,3масс.% NiCl₂, 20масс.% C₃H₄N₂ и 48,7 масс.% воды. Дальнейшее увеличение концентрации соли приводит к кристаллизации чистой соли.

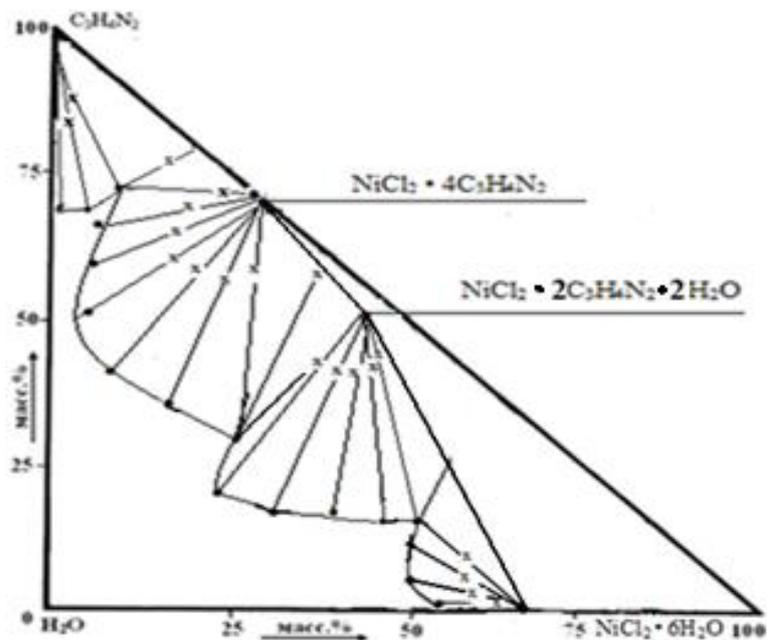


Рис.1. Изотерма растворимости системы NiCl₂-C₃H₄N₂-H₂O.

Процессы термического разложения исследуемых соединений и их фазовые превращения представлены на рис 2, 3, 4 в виде кривых ТГ, ДТА и ДТГ.

Для изучения термических свойств координационных соединений с хлоридом никеля с имидазолом, в первую очередь определялась термическое поведение чистого имидазола. Для лиганда – имидазола - в условиях непрерывного возрастания температуры отмечено на кривой ДТА три эндотермических пика и одно экзотермическое проявление при 65, 75, 215 и 360°C. Как видно из термограммы имидазола (рис.2.), небольшая потеря в весе (1%), зафиксированная в низкотемпературной части ДТГ-кривой (65°C), связано с удалением адсорбированной влаги.

Природа второго эндотермического эффекта связана с плавлением кристаллов имидазола, на что указывает отсутствие потери в весе при 75°C. Третий эндотермический эффект при 360°C сопровождается значительной утратой массы, что можно отнести к окончательной деструкции и выгоранию органического остатка. Общая потеря массы образца составляет 94,75%.

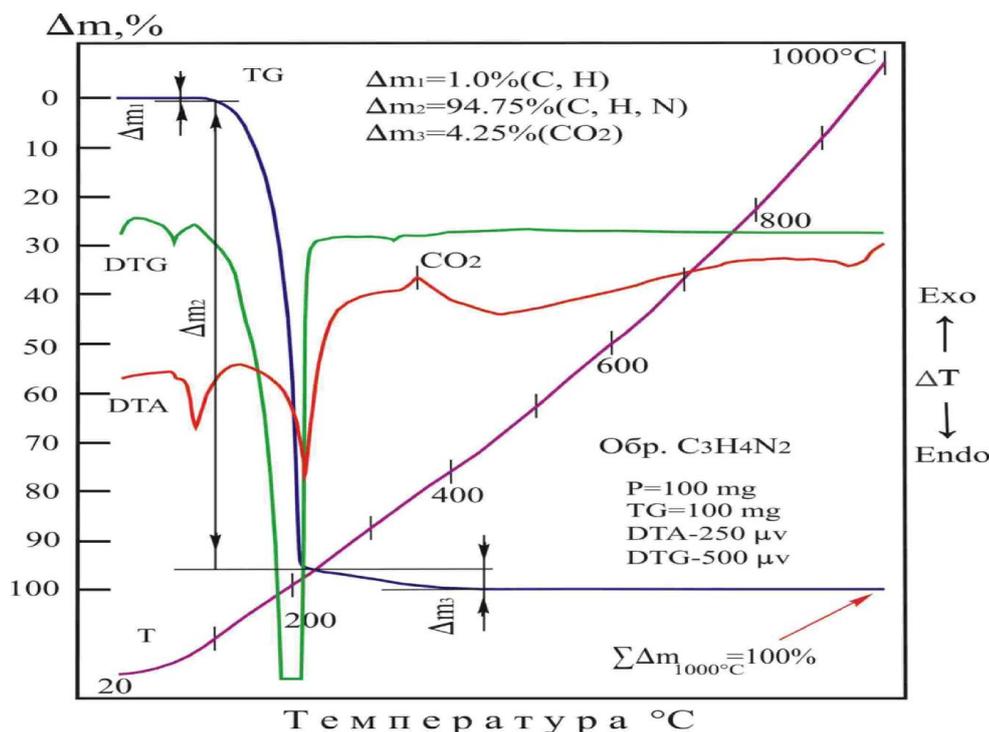


Рис.2. Дериватограмма C₃H₄N₂

В процессе активного выброса подвижных фракций реагирующего объекта, температура в системе достигает уровня, при котором углерод легко вступает в реакцию с кислородом, образуя из оставшегося вещества (в количестве 4.25%) двуокись – CO₂. Образование диоксида углерода вызывает приток тепла в систему, который образует на кривой ДТА в области 360°C слабо развитый экзотермический пик. За пределами указанной температуры все химические процессы завершаются и последующий нагрев (до 1000°C) не приводит к каким либо изменениям в траекториях термогравиметрических линий.

На термограмме комплекса NiCl₂ · 4C₃H₄N₂ при динамическом нагревании, указанный образец оставил на аналитических кривых изгибы, вызванные эффектами плавления, разложения и окисления. Интенсивность каждой реакции соответствует доли массы органической части комплекса – имидазола в составе комплекса. Термохимические реакции, вызвавшие потерю веса в разных интервалах температур, обусловлены деструкцией NiCl₂ и окислением продуктов распада имидазола. В пределах температур 180-300°C происходит частичное разложение хлористого никеля. В окрестностях указанных температур разложение оставляет на ДТА-кривой двоянный эндотермический пик, вызванный двухстадийным выделением хлора из системы (рис.3). Кривая TG в указанных пределах температур очертила две ступени потери веса Δm_3 и Δm_4 - 4,75, и 14,25%, соответственно, а DTG-линия, на экстремумах при 195 и 250°C четко обозначила скорости разложения NiCl₂, что соответствует высоким значениям энергии активации данной реакции разложения.

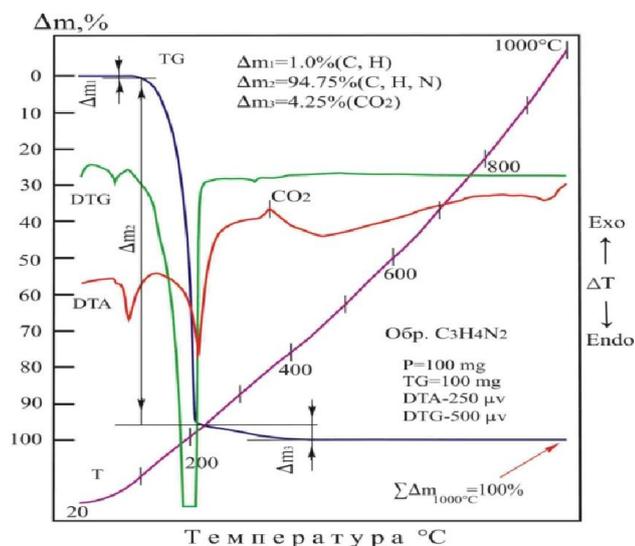


Рис.3. Дериватограмма $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$

На фоне всех зафиксированных эффектов эндотермической направленности комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, обращает на себя внимание сильное экзотермическое проявление, связанное с процессами окисления некоторой части продуктов разложения. К ним следует отнести углерод, который является продуктом распада имидазола, а также никеля продукт разложения соли. Температурный интервал притока тепла в систему лежит в пределах $\sim 300\text{-}505^\circ\text{C}$, а максимумы сдвоенного экзотермического эффекта зафиксированы при 455 и 480°C . В пределах температур $300\text{-}405^\circ\text{C}$ потеря веса протекает в два этапа, о чем свидетельствует наличие на DTG-кривой взаимно вписанных друг в друга двух экстремумов, которые сопровождаются потерей веса (15%) вследствие окисления продуктов разложения имидазола. А в пределах $450\text{-}505^\circ\text{C}$ протекает процесс окисления, при которой убыль массы составляет 15,75%. Об этом свидетельствует сильный скачок (при 500°C) экзотермического характера на DTG-кривой. Дальнейшее нагревание не приводит к потере веса образца.

Таким образом, термическое разложение комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ особенно не отличается от схемы распада чистого имидазола. Однако, все таки существуют особенности при термическом разложении: к примеру, главная фаза разложения чистого нагреваемого имидазола протекает в пределах $130\text{-}400^\circ\text{C}$, а комплекс разлагается в более широком интервале температур – в пределах $130\text{-}650^\circ\text{C}$.

Термограмма комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает (рис.4.), что в пределах температур $20\text{-}70^\circ\text{C}$ улетучивается гигроскопическая влага, содержащаяся в соединении, потеря массы составляет - 2%. Термоэффект в пределах $75\text{-}100^\circ\text{C}$ соответствует процессу дегидратации. Разложение комплекса начинается при $150\text{-}200^\circ\text{C}$ и сопровождается глубокими эндоэффектами происходящими в пределах температур $200\text{-}300$, $300\text{-}400$, $405\text{-}500$, с разложением хлорида никеля и окислением продуктов распада имидазола. Потеря веса при этом составляют: 14,25; 15; 15,75%, соответственно. Экзоэффекты при $500\text{-}(640\text{-}1000^\circ\text{C})$ обусловлены сгоранием продуктов термолитиза комплекса.

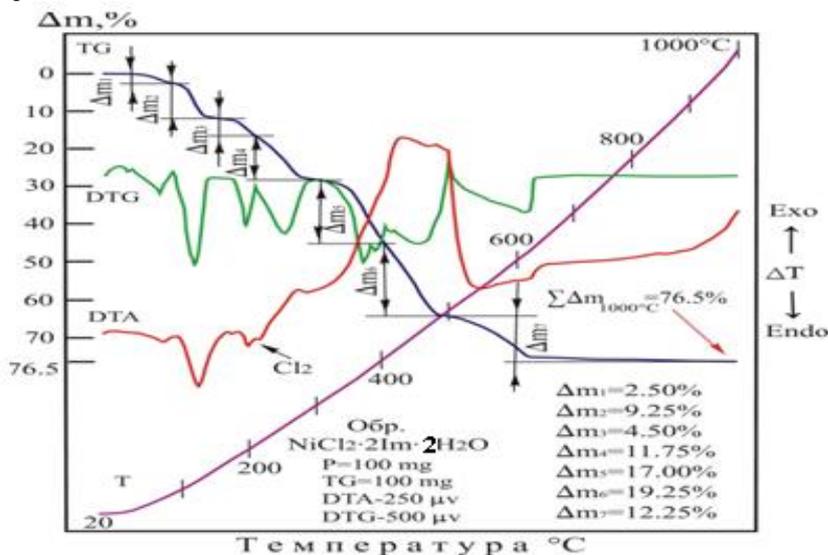


Рис.4. Дериватограмма $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Данные ИК спектроскопии подтверждают, что в комплексах имидазола с хлоридом никеля, лиганд координирован по нуклеофильному N-3- атому, который несёт самый высокий π -электронный заряд, имеет близкую к sp^2 -гибридизацию и максимальную степень локализации координационной пары (рис.5,6,7).

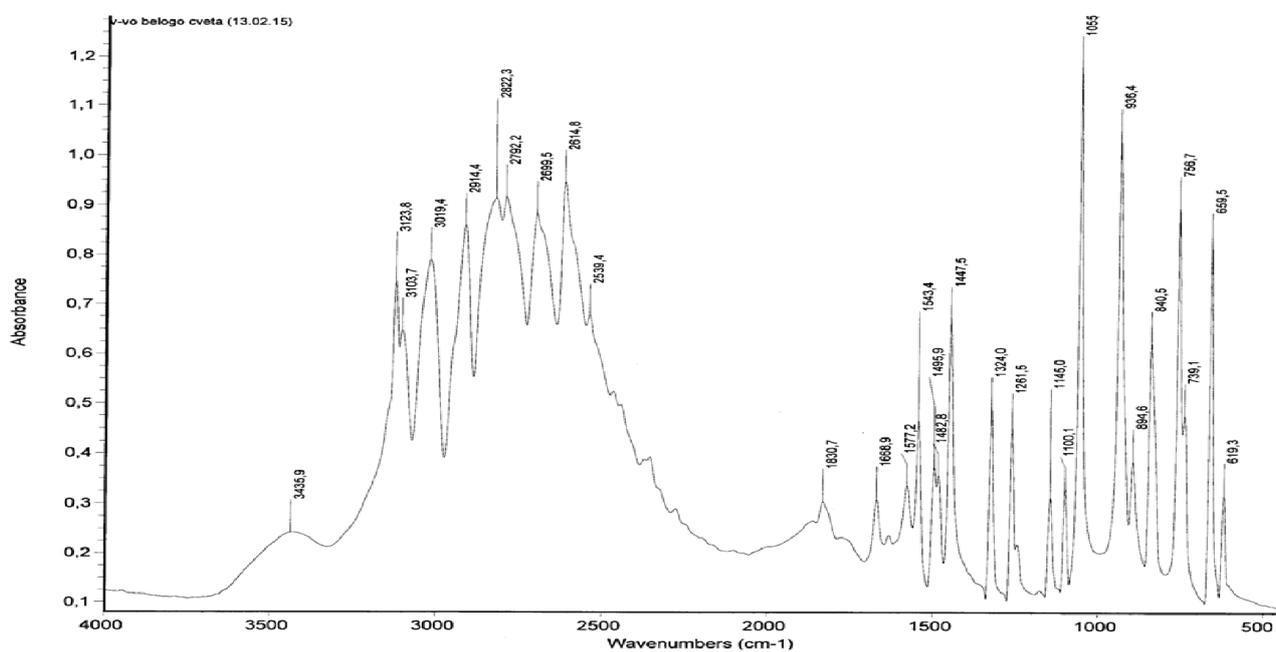


Рис.5. ИК спектры поглощения $C_3H_4N_2$

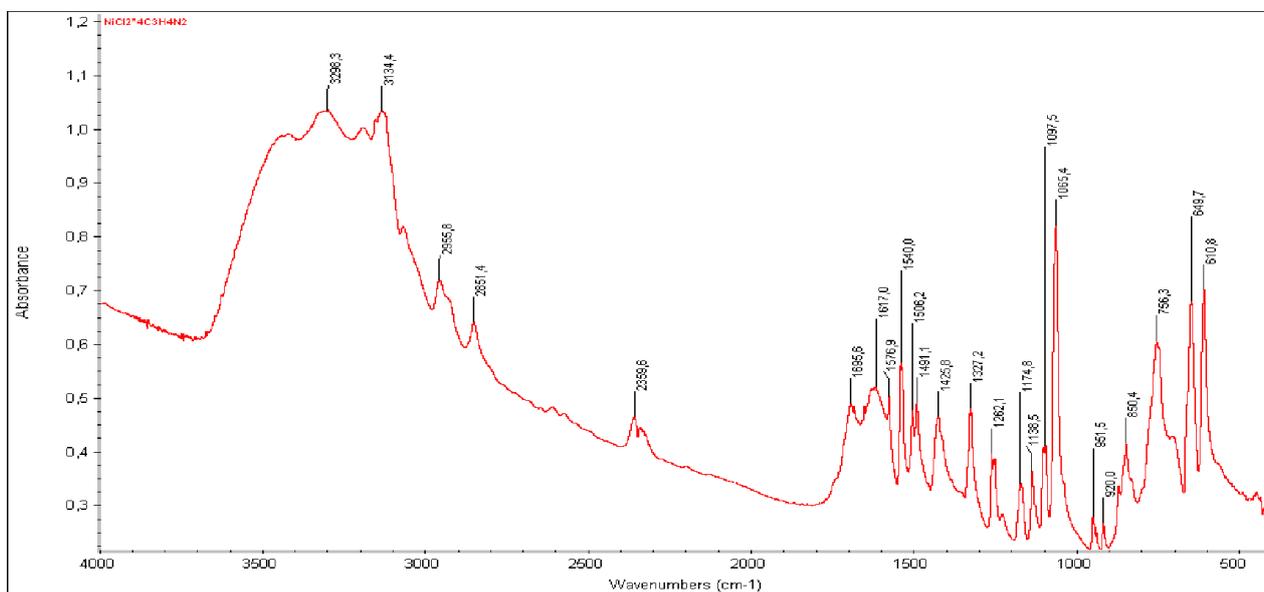


Рис.6. ИК спектры поглощения $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$

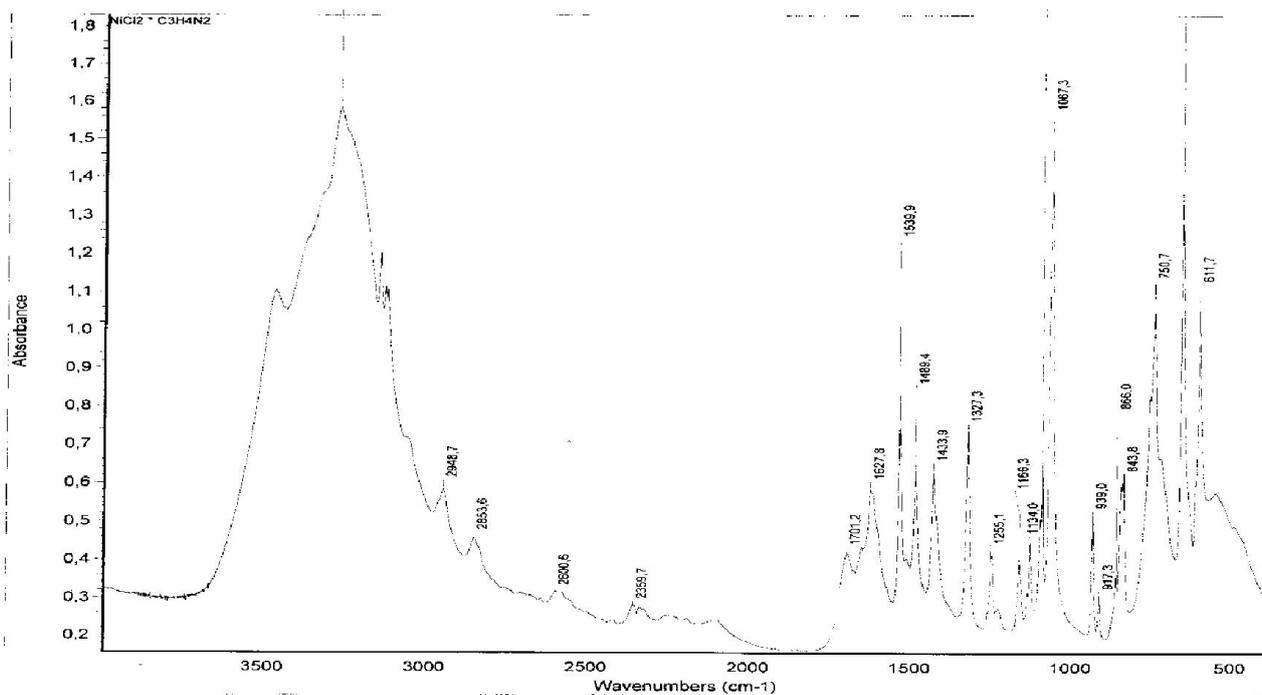


Рис.7. ИК спектры поглощения $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Комплексование хлорида никеля с имидазолом приводит к смещению полос валентных колебаний гетерокольца (связи C-N при $1495, 1510 \text{ см}^{-1}$ в коротковолновую область на $10\text{-}20 \text{ см}^{-1}$ и деформационных (818 см^{-1}) на $15\text{-}25 \text{ см}^{-1}$). Смещение валентных колебаний свидетельствует об участии неподеленной пары электронов N-3- атома в донорно-акцепторном взаимодействии.

Таким образом, проведенный ИКС анализ подтверждает монодентатный характер имидазола, который координирует ионы металла по атому азота в третьем положении имидазольного цикла.

На основе рентгенофазового анализа имидазола и его никелевых комплексов определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий (рис.8,9,10).

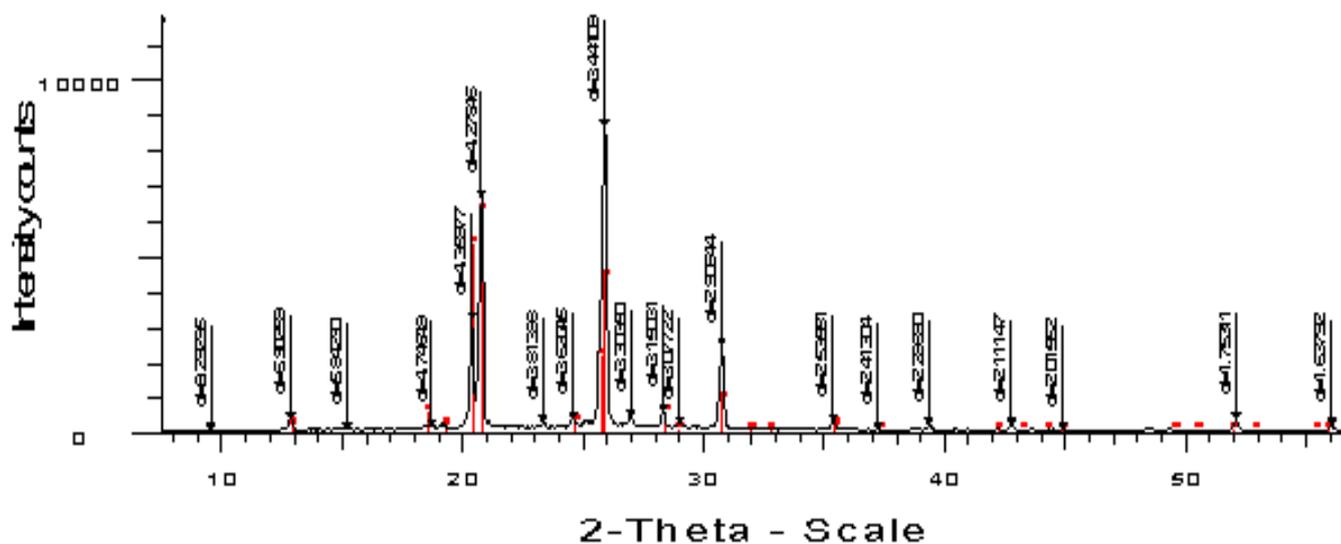


Рис.8. Дифрактограмма $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$

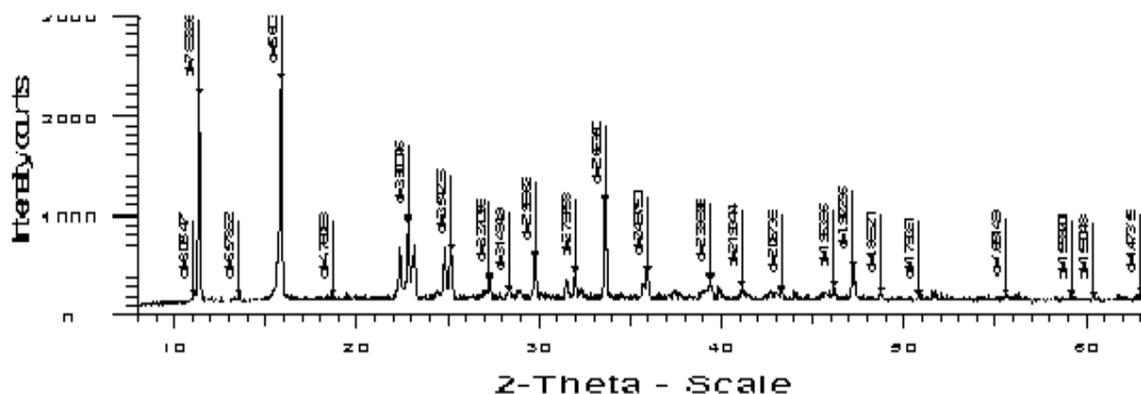


Рис.9. Дифрактограмма $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$

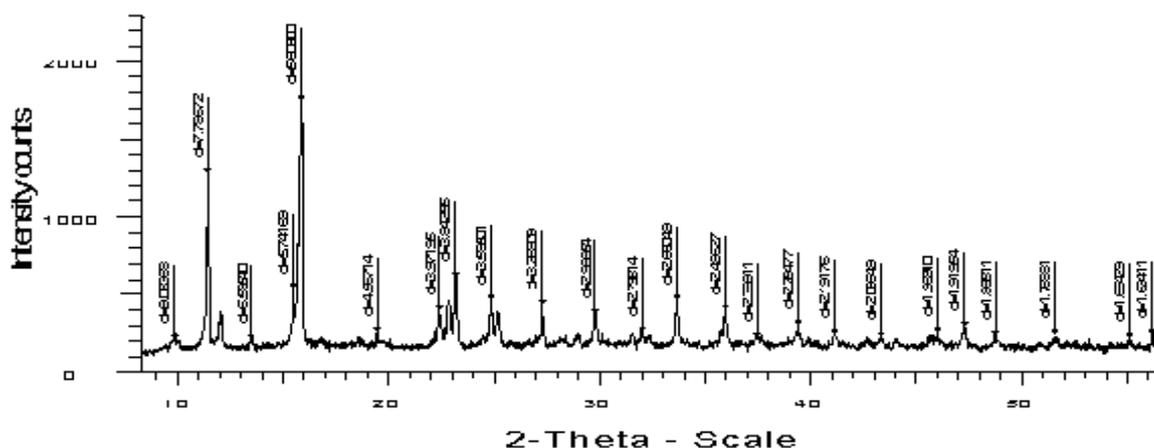


Рис.10. Дифрактограмма $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллов имидазола и его комплексов:

$a = 9,1641$; $b = 5,4782$; $c = 7,7284 \text{ \AA}$, $\beta = 110,684^\circ$ (для имидазола). Для комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – $a = 8,3414$; $b = 7,9964$; $c = 8,1214 \text{ \AA}$, а для комплекса $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $a = 8,9544$; $b = 8,9964$; $c = 8,3976 \text{ \AA}$, $\beta = 96,711^\circ$. Установлено, что комплексы $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются к моноклинной сингонии.

Литература:

- [1] Eilbeck, Holmes F, Underhil, A.E. «Cobalt (I), Nickel (II) and Copper complexes of Imidazol and Triazole» //I.Chem. Soc., A, 1967, 757-761.
- [2] Горновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И., Богдасhev Н.Н.// Успехи координационной химии азолов. / Успехи химии, В.2., -Т. ХЖ, 1973, -С. 177-200.
- [3] Шыйгыева Н., Сулайманкулов К.С., Дюшеналиева Ч.К., Давранов Н.Д, Махмудова Х.И. // Комплексы нитратов Cu (II), Co (II), Ni(II), Zn(II) с хелатирующим лигандом. / Узбекский химический журнал, -2008, №6, -С. 5-10.
- [4] Шыйгыева Н. Синтез, физико-химические свойства и стереохимия хелатов бивалентных металлов с бензимидазолом и пиридоксином. Бишкек, 2010, -233 с.
5. Малабаева А.М., Арзыбаев М.А., Шыйгыева Н., Бердалиева Ж.И., Темирова Ж.Н. / Исследование антигельминтной, антибактериальной активности комплексного соединения хлорида меди с имидазолом. / Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана №6, 2016., с.55-57.

Рецензент: д.х.н., академик Мурзубраимов Б.М.