

Бердалиева Ж.И., Шыйтыева Н., Сулайманкулов К.С.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИРИДОКСИНА

Zh.I. Berdalieva, N. Shyityeva, K.S. Sulaimankulov

THERMAL STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS PYRIDOXINE

УДК:577.164.13: 662.6(04)

Методом термогравиметрического анализа изучено термическое разложение комплексных соединений. Установлено, что термическая устойчивость комплексов зависит от природы металла, органического лиганда и состава комплекса.

The method of thermal gravimetric analysis studies thermal decomposition of complex compounds. It is established that thermal stability of complexes depends nature of metal, organic ligand and complex structure.

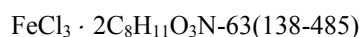
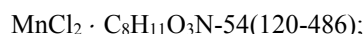
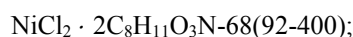
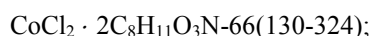
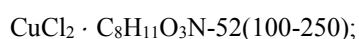
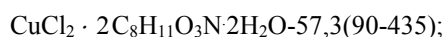
Известно, что термический анализ и метод кривых нагреваний дает возможность изучать фазовые превращения в твердых и плавящихся системах, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, и является одним из методов идентификации отдельных химических соединений [1].

Ниже приведены термограммы ряда комплексов пиридоксина и продуктов их термического разложения, а также результаты анализа кривых нагреваний пиридоксина и его соединений.

На кривой ДТА свободного пиридоксина наблюдается эндоэффект при 160°C без изменения массы, который отнесен к плавлению вещества. Следующие эндоэффекты при 210-412 и 605°C обусловлены последовательным разложением молекул пиридоксина [2].

Результаты термического анализа комплексов пиридоксина с хлоридами бивалентных металлов типа $MeCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (Me=Cu,Zn) и $MeCl_2 \cdot nC_8H_{11}O_3N$ (Me= Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Fe(III) и Cd; n=1,2) представлены на рис. 1, 2.

На ДТА кривых соединений $MeCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (Me=Cu,Zn) наблюдаются эндоэффекты, соответствующие удалению молекул воды, при этом убыль массы составляет ~7%, эндоэффекты при 138°C для комплексов $CdCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$ и $FeCl_3 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$ отнесены к плавлению комплексов. Соединения состава $MeCl_2 \cdot nC_8H_{11}O_3N$ (Me = Cu,Zn,Co,Ni,Mn) начинают разлагаться в пределах температур 95-130°C, чему на кривой ДТА соответствует эндоэффекты. Бурное разложение всех комплексов начинается от 100 до 480°C и потеря массы комплексов (%) при нагревании (°C) следующая:



и $CdCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$ -46(138-480). При дальнейшем нагревании комплексы полностью разлагаются с образованием оксидов соответствующих металлов [3].

Для комплексов пиридоксина с хлоридами Ca, Mg, Sr и Ba состава $MeCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ полученные дериватограммы имеют приблизительно идентичный характер и топологию. На кривых ДТА (рис.3) можно выделить несколько этапов, связанных с количественными изменениями состава исследуемых веществ. При термоллизе хлоридных соединений наблюдается дегидратация комплексов при T°C: $CaCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (140), $MgCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (150), $BaCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (110), а дегидратация комплекса $SrCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ происходит с частичным разложением. Во всех комплексах удаление пиридоксина происходит в пределах температур 200-550°C. Полное разложение протекает экзотермически и конечными продуктами являются для комплекса $CaCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ – расплавленный хлорид кальция (775), для соединений $MeCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (Me = Ba,Sr) – пероксиды соответствующих металлов (BaO_2 , SrO_2 ; 560-720 и 550°C), а для комплекса $MgCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ – оксид магния (693°C).

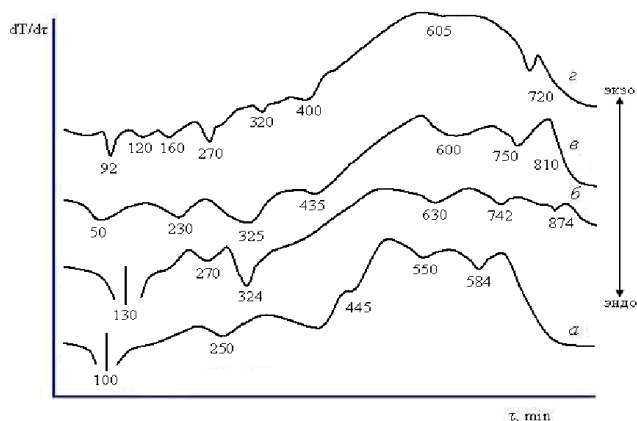


Рис. 1. Кривые ДТА соединений: а) $CuCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$ -52; б) $CoCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$; в) $CuCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; г) $NiCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$.

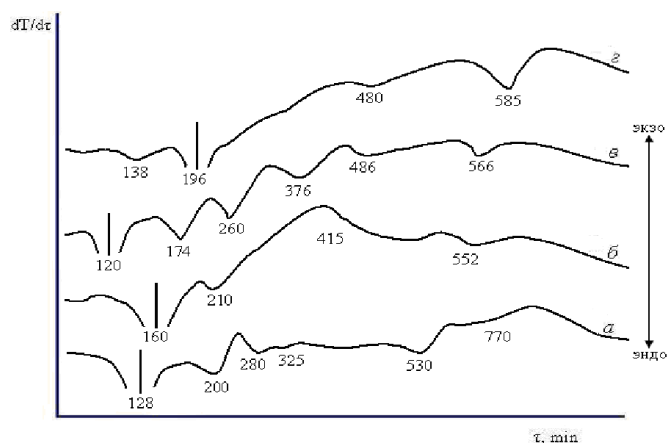


Рис. 2. Кривые ДТА соединений:
а) $ZnCl_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; б) $ZnCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$;
в) $MnCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$; г) $FeCl_3 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$.

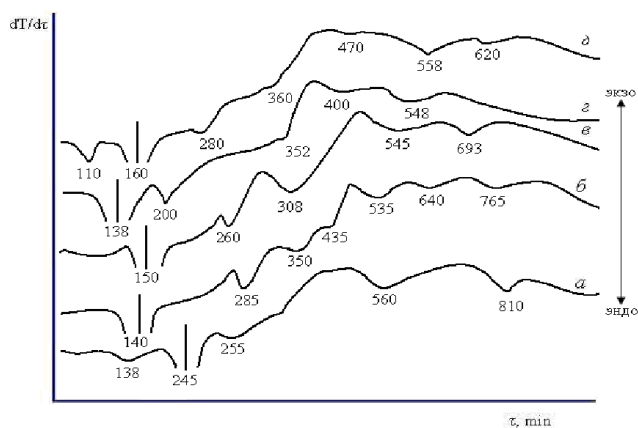


Рис. 3. Кривые ДТА соединений:
а) $CdCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$; б) $CaCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$;
в) $MgCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; г) $SrCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$;
д) $BaCl_2 \cdot C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$.

Термолиз нитратных комплексов пиридоксина с бивалентными металлами состава 1:1,1:2 представляет более сложный процесс, чем у исходных компонентов (рис.4). На кривых ДТА и ТГ соединений наблюдаются эндо-, и экзотермические эффекты (110-650°C), сопровождающиеся потерей массы, плавлением и разложением вещества и перестройкой кристаллической структуры соединений. На ДТА нитратных комплексов в пределах температур 140-190°C обнаружены эндотермические эффекты, которые относятся к плавлению - $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$, $Zn(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$, плавлению с частичным разложением - $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$, $Cd(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$ и разложению $Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$. Резкую потерю массы при термолизе, имеющую место при 250-500°C, можно объяснить окислительно-восстановительным процессом, в результате которого, вероятно, происходит окисление нитрат-ионом органической части соединений с выделением большого количества газообразных продуктов. Последняя потеря массы

при 540-650°C указывает на разложение комплексов до оксидов металлов в (%) - CuO-16; CoO-18,9; NiO-19,5; ZnO-12,8; CdO -30.

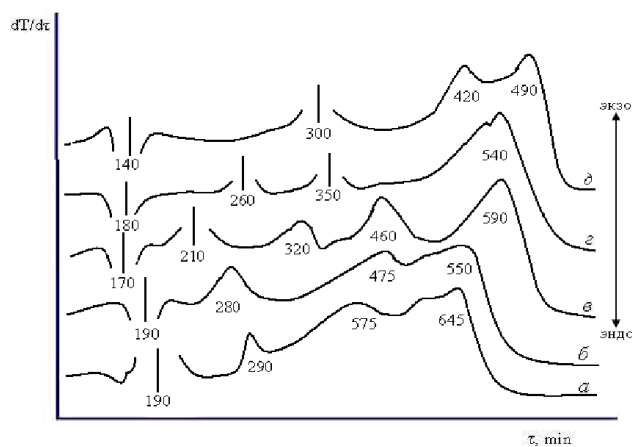


Рис. 4. Кривые ДТА соединений:
а) $Cu(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$;
б) $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$; в) $Ni(NO_3)_2 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$;
г) $Zn(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$; д) $Cd(NO_3)_2 \cdot C_8H_{11}O_3N$.

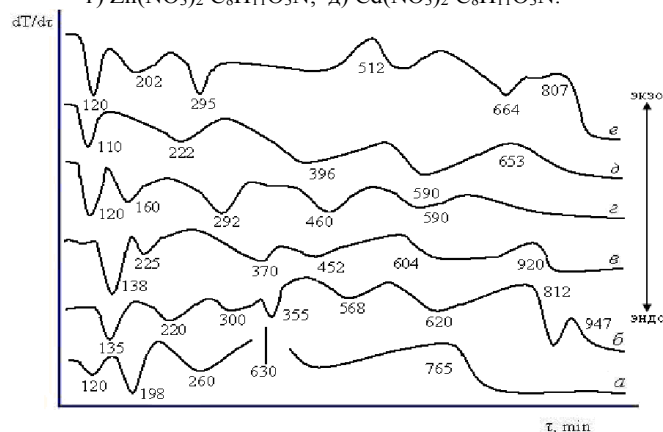


Рис.5. Кривые ДТА соединений:
а) $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; б) $CoSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$;
в) $NiSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$; г) $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$;
д) $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; е) $MnSO_4 \cdot C_8H_{11}O_3N$.

Дериватограммы соединений пиридоксина с сульфатами бивалентных металлов состава $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (I), $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (II), $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (III), $CoSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$ (IV), $NiSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$ (V) и $MnSO_4 \cdot C_8H_{11}O_3N$ (VI) приведены на рис.5.

Комплексные соединения

$MeSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (Me = Zn, Cd) дегидратируются при 120, а дегидратация комплекса $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ происходит при той же температуре с частичным разложением. Начало разложения комплексов $NiSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$ и $MnSO_4 \cdot C_8H_{11}O_3N$ происходит при 120 и 138°C, соответственно, а у комплекса $CoSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N$ плавление сопровождается частичным разложением при 135°C.

При нагревании соединения (I) от 120 до 580°C происходит процесс дегидратации с последующим разложением органической части комплекса. При дальнейшем нагревании на кривой ДТА появляются два интенсивных экзопика с максимумами при 664 и 800°C, которые соответствуют разложению до оксида меди.

Соединение (II) и (III) устойчивы до 120°C и после дегидратации при 160-460°C соединения полностью разлагаются до сульфата цинка, на что указывает общая потеря в весе, равная 51,5% и оксида кадмия, соответственно.

Анализ ТГ комплексов (IV и V) показывает, что первый этап потери массы, протекающий в температурном диапазоне 140-550°C, связан с десорбцией координированного пиридоксина. Фактические потери массы для обоих комплексов составляют ~ 54,5%. Дальнейшее нагревание приводит к окислению неорганической части комплексов, что на ДТА выражается двумя экзотермическими эффектами в пределах температур 812-947°C для (IV), 604-920°C для комплекса (V). Продуктами термолитиза являются оксиды соответствующих металлов[4].

На основании исследования термического анализа синтезированных комплексных соединений можно заключить, что полученные соединения имеют свой набор термических характеристик, подтверждая тем самым индивидуальность синтезированных комплексов. Кривые нагревания исходных компонентов, т.е. пиридоксина и кристаллогидратов солей, резко отличаются от комплексов.

Литература

1. Пилюян Г.О. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. -395с.
2. Бердалиева Ж.И., Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н. Исследование взаимодействия пиридоксина с сульфатом никеля в водной среде при 30°C. Известия НАН КР, 2005. – Бишкек. - № 2. - С. 7-9.
3. Карабатырова Г.А. Синтез, изучение строения и свойства координационных соединений пиридоксина с хлоридами некоторых металлов. Автореферат дис. ... канд. хим. наук, 2006. – Бишкек. – 22 с.
4. Бердалиева Ж.И. Координационные соединения сульфатов и нитратов бивалентных переходных металлов с пиридоксином, их строение, структура и физико-химические свойства. Дис. ... канд. хим. наук. – Бишкек, – 2008.- 158 с.

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