

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

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

**ИМИДАЗОЛ МЕНЕН НИКЕЛ НИТРАТЫНЫН ӨЗ АРА
АРАКЕТТЕНУҮСҮН ИЗИЛДӨӨ**

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

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМИДАЗОЛА
С НИТРАТОМ НИКЕЛЯ**

EA. Alamanova, N. Shyityeva, Zh.I. Berdalieva, A.M. Malabaeva

**STUDY OF INTERACTION OF IMIDAZOLE WITH
NICKEL NITRATE**

УДК: 547.781:546.175.74(04)

Фазалык тең салмактуулук үчилтик системада суу чөйрөсүндө имидазолдун жана никел нитратынын катышуусунда эригичтик ыкмасы менен 25⁰С изилденди. Изилдөөнүн натыйжасында эригичтик диаграммасы түзүлүп, жаны комплекстик бирикме Ni(NO₃)₂·6C₃H₄N₂·2H₂O кристалл абалында бөлүнүп алынуу менен инфракызыл спектроскопиялык, термогравиметриялык жана рентгенфазалык анализдин негизинде мүнөздөлдү.

Негизги сөздөр: имидазол, никелдин нитраты, эригичтик ыкмасы, координациялык бирикме, физика-химиялык касиеттер.

Исследованы фазовые равновесия в тройной водно-солевой системе, включающей имидазол и нитрат никеля методом растворимости при 25⁰С. В результате исследования была построена диаграмма растворимости и установлено образование нового комплексного соединения Ni(NO₃)₂·6C₃H₄N₂·2H₂O. Соединение выделено в твердом кристаллическом виде и охарактеризовано посредством инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: имидазол, нитрат никеля, метод растворимости, координационное соединение, физико-химические свойства.

The phase equilibria in the ternary water-salt system, including imidazole and nickel nitrate, were investigated by the solubility method at 25⁰С. As a result of the study, a solubility diagram was constructed and the formation of a new complex compound Ni(NO₃)₂·6C₃H₄N₂·2H₂O was established. The compound is isolated in a solid crystalline form and is characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetry and X-ray phase analysis.

Key words: imidazole, nickel nitrate, solubility method, coordination compound, physico-chemical properties.

Одной из важнейших проблем современной координационной химии является исследование новых веществ в ряду гетероциклических соединений, обладающих фармакологическими и пестицидными свойствами, более эффективных по сравнению с существующими и экологически безопасных. Среди

этих соединений особое место занимает имидазол и его производные, которые нашли широкое практическое применение не только в медицине, но и в сельском хозяйстве, промышленности и в катализе. Широкое применение связано с тем, что большинство из них проявляют бактерицидные, противоопухолевые, противоишемические, антиаллергические и гербицидные свойства.

Имидазол и его производные принимают участие в реакциях комплексообразования с ионами различных металлов. Координация к ионам металлов может существенно повлиять на биологическую и каталитическую активность.

Синтез металлокомплексов таких веществ расширяет сферу их практического применения. С одной стороны, введение органических молекул в состав комплекса позволяет модифицировать их биоактивность и эффективность. С другой стороны, изучение комплексообразования позволяет получить информацию о механизме биоактивности молекул-лигандов [1-2].

Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств комплексных соединений имидазола с нитратом никеля с использованием физико-химических методов: установлению термической устойчивости, исследованию спектроскопических и рентгенографических данных.

Термограммы соединений снимали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха при нагревании от 0 до 1000⁰С со скоростью нагрева 10град/мин. ИК спектры соединений регистрировали на спектрометре «Nicolet Avatar 370» в диапазоне 400-4000см⁻¹, исследуемые образцы готовились в виде таблеток с КВг. Рентгенограммы были получены на дифрактометре «ДРОН-3», использовалось CuKα – излучение. При проведении фазового анализа полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний (*d*) и интенсивностей

рентгеновских рефлексов (I/I_0) сопоставлялись с известными табличными данными (американская картотека ASTM [3]).

Изучение данной системы выполнено изотермическим методом растворимости при 25°C [4-5]. Использование этого метода позволило одновременно характеризовать жидкую и твердую фазу в условиях устойчивого равновесия. Результаты исследования растворимости сведены в таблице 1 и представлены в виде диаграммы на рисунке 1. Из рисунка

видно, что растворимость имидазола в воде при 25°C равна 68%. Диаграмма растворимости представлена тремя ветвями кристаллизации, две крайние соответствуют выделению в твердую фазу исходных компонентов, средняя отвечает кристаллизации нового комплексного соединения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$. Концентрационные пределы существования соединения располагаются между 52,23-24,94 масс. % имидазола и 28,33-25,47 масс. % нитрата никеля. Комплекс в воде растворяется конгруэнтно.

Таблица 1 - Растворимость в системе $Ni(NO_3)_2 - C_3H_4N_2 - H_2O$ при 25°C.

Состав жидкой фазы, масс%		Состав твердой фазы, масс%		Кристаллизуемая фаза
$Ni(NO_3)_2$	$C_3H_4N_2$	$Ni(NO_3)_2$	$C_3H_4N_2$	
-	68,00	-	100	$C_3H_4N_2$
1,6	63,47	3,4	93,24	$C_3H_4N_2$
3,5	60,03	9,11	69,06	$C_3H_4N_2$
5,5	55,6	26,34	70,9	$C_3H_4N_2$
8,12	52,75	29,63	70,8	$C_3H_4N_2 + Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
8,2	52,23	28,33	65,29	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
3,95	44,24	24,42	60,52	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
1,65	35,83	26,70	61,8	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
2,5	28,87	26,52	63,84	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
4,07	24,43	21,01	55,74	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
10,6	20,00	24,8	61,89	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
16,86	24,94	25,47	62,09	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$
23,43	29,99	26,63	63,3	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
24,19	29,94	31,71	56,42	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
30,57	20,32	40,0	29,38	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
35,15	16,65	45,08	18,07	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
40,76	10,23	51,12	7,66	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
45,10	5,12	59,00	0,31	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
46,91	7,8	50,06	0,20	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
-	50	-	59,9	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

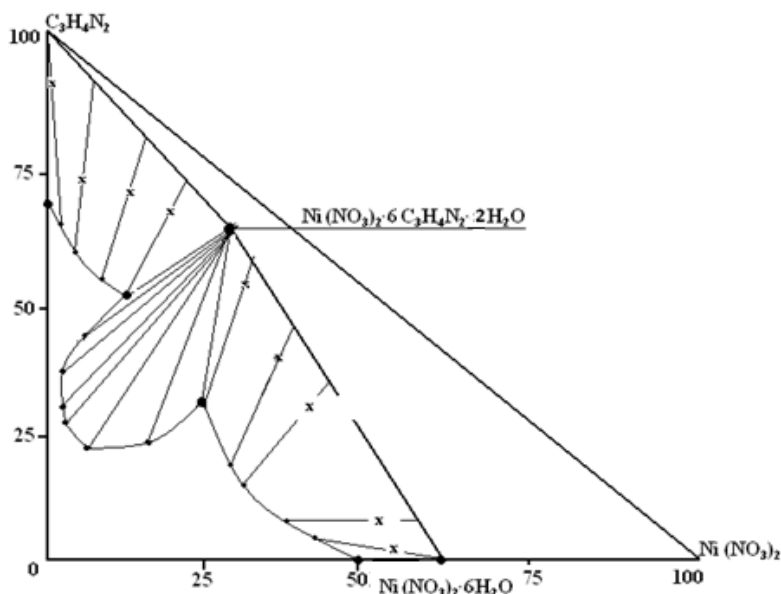


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $Ni(NO_3)_2 - C_3H_4N_2 - H_2O$.

Процессы термического разложения и фазовые превращения имидазола представлены на рисунке 2. На кривой ДТА имидазола наблюдается три эндотермических пика при 65, 75, 215 и одно экзотермическое проявление при 360°C.

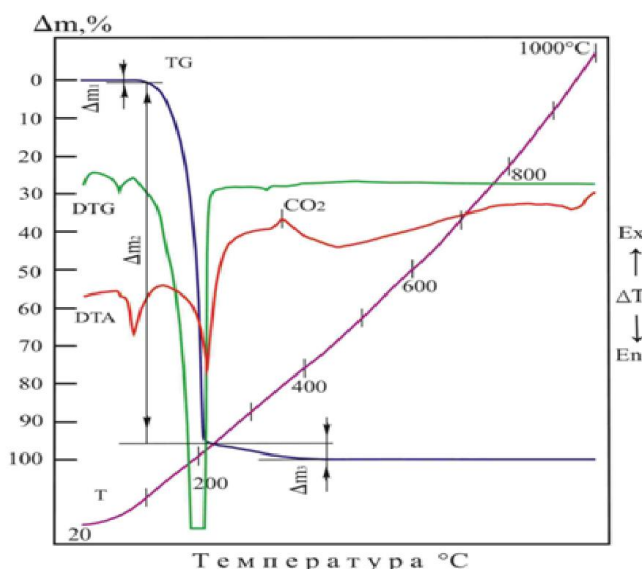


Рис. 2. Дериватограмма C₃H₄N₂.

Первый эндотермический эффект при 65°C связана с удалением в атмосферу адсорбированной влаги, вызвавшей потерю веса образца всего на 1%. Выход её из системы отмечен четко выраженным пиком в низкотемпературной части DTG – кривой. Однако, ДТА – линия в пределах 65-70°C фиксирует этот процесс дегидратации в виде слабо выраженной ступени на нисходящей линии второго пика. Эндотермический эффект при 75°C не сопровождающийся изменением массы связана с плавлением чистого имидазола. Третий эндотермический эффект при 215°C наиболее интенсивный, он обусловлен вскипанием расплавленного имидазола, при котором теряется 94,75% веса образца. В процессе активного разложения 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 углерода – CO₂. Образование диоксида углерода вызывает приток тепла в систему, который образует на кривой ДТА экзотермический пик в области 360°C. За пределами указанной температуры все химические реакции завершаются и последующий нагрев (до 1000°C) не приводит к каким либо изменениям в траекториях термогравиметрических линий.

Основные термические характеристики процесса разложения и фазовый состав образующихся продуктов комплекса представлены в таблице 2 и на рисунке 3. Как видно из этих данных [6], разложение комплекса сопровождается четырьмя термоэффектами, природа которых, интерпретируется следующим образом:

1) эндоэффект при 40-130°C с незначительной потерей массы (1,0%) – плавление и частичная дегидратация;

2) термоэффект в области 130-240°C (экстремум при 200°C) с потерей массы (68%) – дальнейшая дегидратация, разложение комплекса и нитратных групп с выделением оксидов азота;

3) термоэффект в области 240-425°C (экстремум при 400°C) с потерей массы обусловлен дальнейшим разложением комплекса и полным удалением всех оставшихся нитратных групп, CO₂ с образованием NiO.

В целом, только в пределах температур 130-240 и 240-425°C, в испытываемой системе регистрируется потеря веса соответственно 68,0 и 23,0%, т.е. 91% от массы исходной пробы, таблица 2. С учетом термогравиметрических показаний фиксируемых при дегидратации пробы общая потеря веса образца при 1000°C достигает 92%.

Таблица 2 - Термогравиметрические показания Ni(NO₃)₂ · 6C₃H₄N₂ · 2H₂O в пределах 20 – 1000°C

Последовательность потери веса	Кол-во потери веса, в %	Предполагаемые выбросы в соответствующих этапах разложения	Интервалы температур этапов разложения, °C
Δm ₁	1.0	H ₂ O	40-130
Δm ₂	68.0	C, H, N	130-240
Δm ₃	23.0	CO ₂ , NO ₂	240-425
ΣΔm1000°C	92.0	C,H,N,NO ₂ ,CO ₂ ,H ₂ O	20-1000

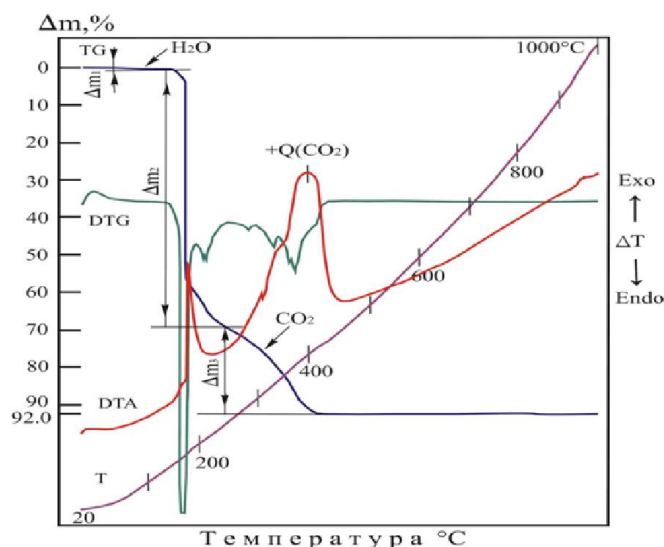


Рис. 3. Дериватограмма Ni(NO₃)₂ · 6C₃H₄N₂ · 2H₂O.

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах лиганда и комплекса представлены на рисунках 4 и 5.

Колебательный спектр имидазола, которому соответствует много фундаментальных частот, представляет весьма сложную картину. На основании проведения ИКС исследования установлено, что валентным колебаниям циклических C=N и C-N связей имидазола соответствует серия полос поглощения в интервале 1670-1577 см⁻¹, 1540-1324 см⁻¹ и 1260-1324 см⁻¹. При этом наиболее высокочастотные полосы поглощения в интервале средней интенсивности при 1668 и 1577 см⁻¹ обусловлены валентным колебаниям C-N связей имидазольного цикла. Колебательные частоты 1495, 1447 и 1325 см⁻¹ (очень интенсивные) относятся к валентным колебаниям имидазольного цикла: при этом более высокочастотное колебание

связано с $\nu(\text{C}=\text{N})$. Сильные интенсивные полосы поглощения в диапазоне $1055\text{--}890\text{ см}^{-1}$ относятся к плоскостным деформационным колебаниям С-Н и С-N групп: при этом колебательные частоты при 1145 и 970 см^{-1} связаны соответственно с δCNH и δCCN

азольного цикла. Сильные полосы в интервале $740\text{--}840\text{ см}^{-1}$ обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н групп.

Первая из этих полос при 756 см^{-1} относится к ρ С-Н имидазольного цикла.

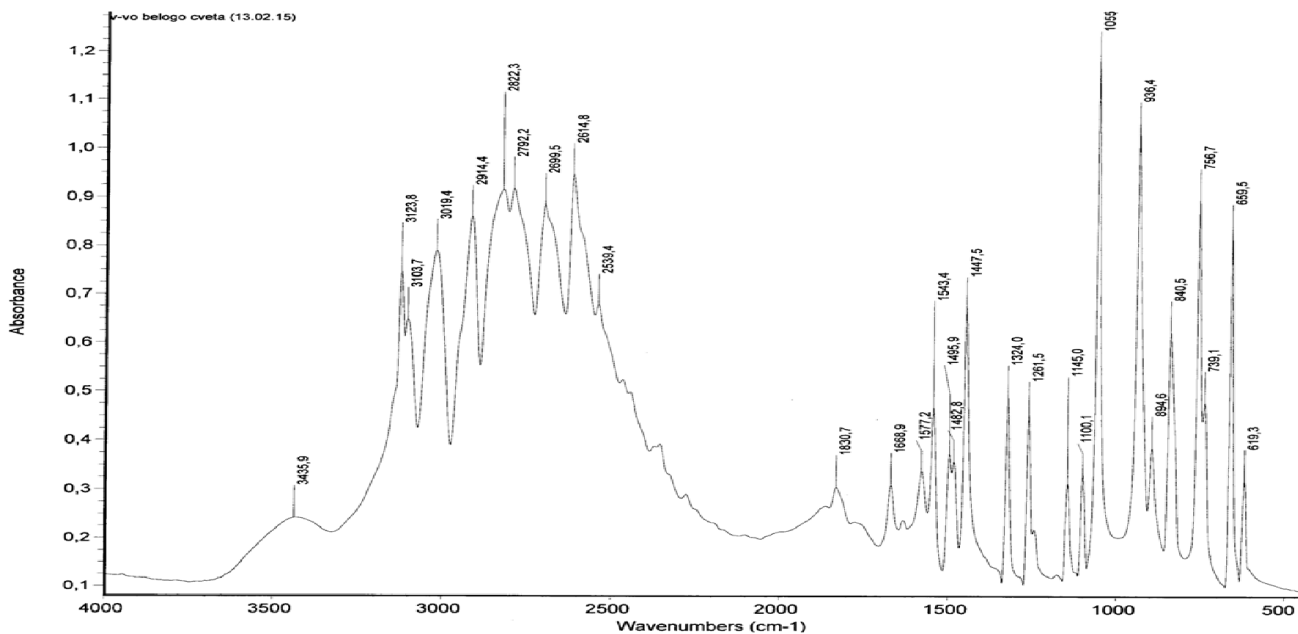


Рис. 4. ИК спектры поглощения $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$.

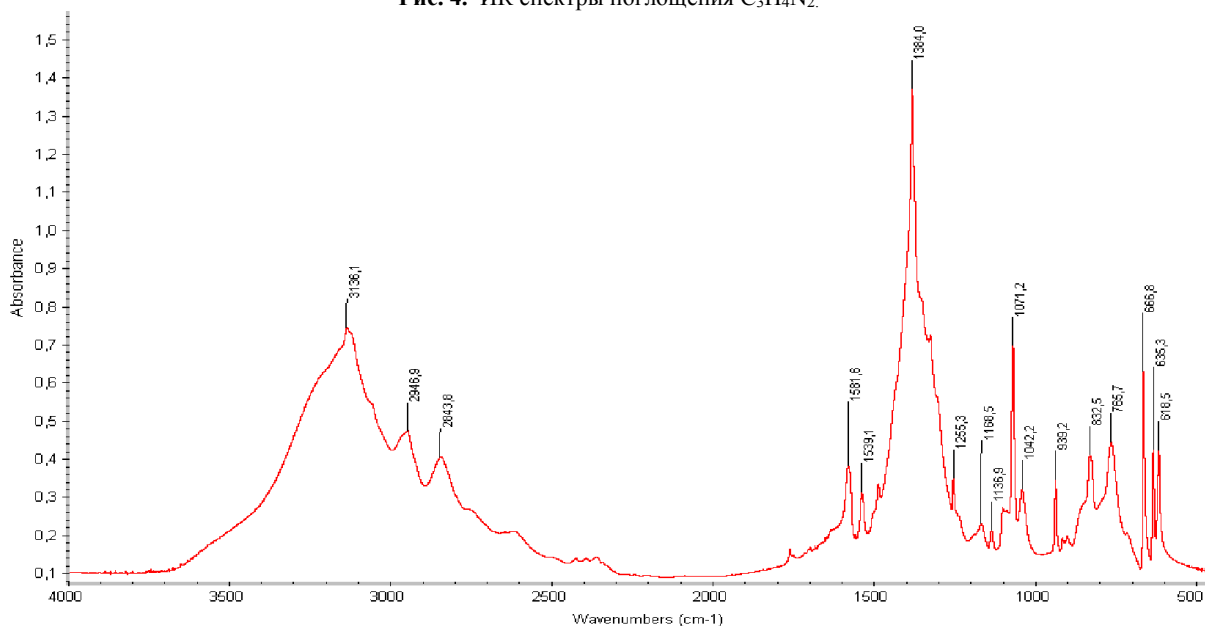


Рис. 5. ИК спектры поглощения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Исследовав комплексного соединения методом ИК-спектроскопии, получены следующие результаты [7-8]: по характеристическим полосам поглощения в инфракрасной области спектра можно судить, что полоса поглощения 3100 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ароматических С-Н связей; полоса поглощения 2900 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ОН группы; смещение полосы поглощения валентных колебаний гетерокольца на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$ указывает на участие в координационной связи с ионом металла пиридинового атома азота. Также, в спектрах комплекса наблюдаются наиболее характерные полосы поглощения, связанные с асимметричными и симметричными валентными колебаниями нитратных групп в области 1380 см^{-1} и 1070 см^{-1} , а поглощение в диапазоне $630\text{--}760\text{ см}^{-1}$, по-видимому, обусловлено деформационными колебаниями нитратных групп.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в координационном соединении никеля (II) с имидазолом последний координирован, по-видимому, монодентатно через пиридиновый атом азота. Рассчитанные значения параметров кристаллических решеток соединения представлены на рисунке 6.

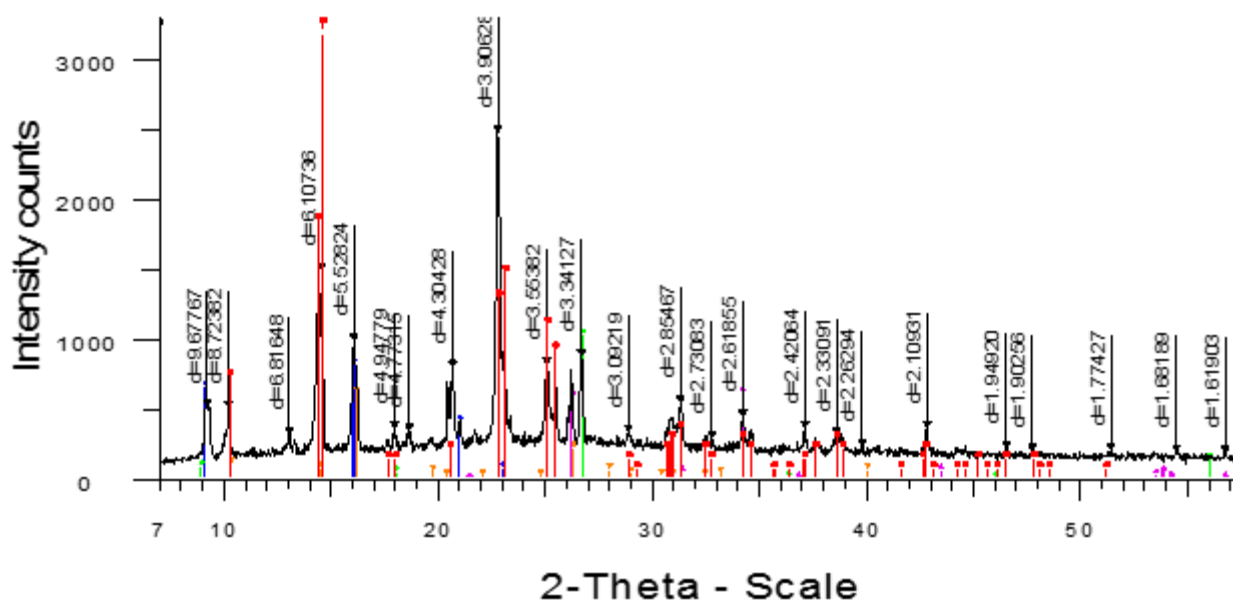


Рис. 6. Дифрактограмма $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На основе рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая решетка имидазола относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,1641\text{Å}$, $b = 5,4782\text{Å}$, $c = 7,7284\text{Å}$, $\beta = 110,684^\circ$; комплексное соединение ромбоэдрической сингонии: $a = 12,35\text{Å}$, $c = 14,804\text{Å}$.

Литература:

1. Хьюс М. Неорганическая химия биологических процессов. - М.: Мир, 1983. - С. 414.
2. Area M., Demartin F., Devillanova F.A., Garau A., Ifaia F., Lippolis V., Verani G. Inorg.Chem., 1998. 37, 4164.
3. ICDD PDF-2 Database, ASTM. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia. PA(USA), 1997.
4. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. - М.: Изд. АН СССР, 1940. - С. 562.
5. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. - М.: «Наука», 1976. - С. 504.
6. Калиниченко И.И., Пуртов А.И. Термическое разложение гексагидрата нитрата никеля. Ж. неорг. химии, 1966. Т. 11, №7. - С. 1669-1672.
7. Беллами Л. ИК спектры сложных молекул. - М.: Иностранная литература, 1963. - С.375-390.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. - С. 536.

Phase equilibria in the ternary water-salt system, including imidazole and nickel nitrate, were studied by the solubility method at 25°C. As a result of the study, a solubility diagram was constructed and the formation of a new complex compound $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was established. The compound is isolated in solid crystalline form and is characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetry and X-ray phase analysis.

Рецензент: к.хим.н. Намазова Б.С.