

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

ИМИДАЗОЛ МЕНЕН ЖЕЗДИН СУЛЬФАТЫНЫН СУУ ЧӨЙРӨСҮНДӨ 25°Сда КОМПЛЕКС ПАЙДА КЫЛУУ ЖӨНДӨМДҮҮЛҮГҮН ИЗИЛДӨӨ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИМИДАЗОЛА С СУЛЬФАТОМ МЕДИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25°С

*A.M. Malabaeva, N. Shyityeva, Zh.I. Berdalieva,
E.A. Alamanova*

THE STUDY OF THE COMPLEXATION OF IMIDAZOLE WITH COPPER SULFATE IN AN AQUEOUS MEDIUM AT 25°C

УДК: 541.49: 546.226.737(04)

Илимий иш имидазол менен жездин сульфатынын координациялык бирикмелерин синтездөө өзгөчөлүктөрүнө жана физико-химиялык касиеттерин изилдөөгө арналган. Эригичтик ыкмасы аркылуу $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ системасы изилденип, курамы $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ болгон комплекстик бирикмелер түзүлөрү аныкталды. Аныкталган бирикмелер таза кристаллдык абалда бөлүнүп алынып, ИК спектроскопия, элементтик, термикалык жана рентген-фазалык анализдердин негизинде идентификацияланды. ИК спектроскопия ыкмасы менен синтезделген комплекстик бирикмелерде имидазолдун металл менен байланышуусу, алуу шарттарына карабастан, имидазолдогу пиридиндик азот атому тарабынан монодентаттуу жүзөгө ашырылат деп далилденген. Термогравиметрлик изилдөөнүн натыйжасында комплекстердин түзүмүндө суу молекулалары көрсөтүлгөн жана термолиздин негизинде пайда болгон азыктардын курамы аныкталган. Рентген кристаллдык дифракция аркылуу жаңы алынган бирикмелер моноклиндик сингонияда кристаллдашып, төмөнкү элементардык торчо параметрлери далиленди $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $a = 9,6183\text{Å}$, $b = 6,6265\text{Å}$, $c = 9,9292\text{Å}$, $\beta = 113,6880^\circ$; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a = 15,059\text{Å}$, $b = 17,153\text{Å}$, $c = 18,845\text{Å}$, $\beta = 101,0130^\circ$.

Негизги сөздөр: ИК спектр, рентгенофазалык анализ, термогравиметрлик анализ, комплекс, координациялык бирикмелер, эригичтик ыкмасы, жездин сульфаты, имидазол.

Научная работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений сульфата меди с имидазолом. Методом растворимости проведено изучение в системе $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, установлено образование комплексных соединений состава $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установленные комплексы выделены в чистом кристаллическом виде и идентифицированы методами ИК спектроскопии, элементного, термического и рентгенофазового анализов. ИК спектроскопическим методом доказано, что в комплексах координация имидазола к металлу, независимо от условий синтеза, осуществляется монодентатно посредством пиридинового атома азота. Термогравиметрическим исследованием показано наличие молекул воды в составе комплексов и идентифицированы продукты термолитиза координационных соединений. Рентгеновской кристаллической дифракцией установлено, что соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют следующие параметры элементарной ячейки $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $a = 9,6183\text{Å}$, $b = 6,6265\text{Å}$, $c = 9,9292\text{Å}$, $\beta = 113,6880^\circ$; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a = 15,059\text{Å}$, $b = 17,153\text{Å}$, $c = 18,845\text{Å}$, $\beta = 101,0130^\circ$.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, комплекс, координационные соединения, метод растворимости, сульфат меди, имидазол.

This scientific work is devoted to the synthesis and study of the physicochemical properties of copper sulfate coordination compounds with imidazole. The solubility method was used to study the $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system and to establish the formation of complex compounds with $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ composition. The identified complexes were isolated in pure crystalline form and identified by IR spectroscopy, elemental, thermal, and X-ray phase analyzes. Using the infrared spectroscopic method, it was proved that in the synthesized complexes, the coordination of imidazole to the metal, regardless of the synthesis conditions, is carried out monodentately by means of the pyridine nitrogen atom. Thermo-gravimetric study showed the presence of water molecules in the composition of the complexes and identified the products of the coordi-

nation compounds thermolysis. X-ray crystal diffraction showed that the compounds crystallize in the monoclinic system and have the following unit cell parameters $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $a=9,6183\text{\AA}$, $b=6,6265\text{\AA}$, $c=9,9292\text{\AA}$, $\beta = 113,688^\circ$; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a=15,059\text{\AA}$, $b = 17,153\text{\AA}$, $c = 18,845\text{\AA}$, $\beta = 101,013^\circ$.

Key words: IR spectroscopy, x-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, complex, coordination compounds, solubility method, copper sulfate, imidazole.

Современный этап развития координационной химии характеризуется повышением интереса к соединениям, содержащим гетероциклические молекулы в качестве лигандов. Одним из фундаментальных проблем координационной химии является разработка новых методов синтеза координационных соединений металлов с гетероциклическими лигандами, выявление закономерностей их образования, взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами, установление факторов, влияющих на строение и свойства металлокомплексов. Исследование координационных соединений позволяет не только устанавливать влияние лигандного окружения на структуру координационного узла и физико-химические свойства металлов, но также оценивать реакционную способность и формы существования органических лигандов, входящих в состав комплексных соединений. Получение, выделение в кристаллическом виде, изучение физико-химических свойств представляет большой интерес, поскольку эти соединения находят практического применение в медицине, сельском хозяйстве и в различных областях промышленности.

Исследование посвящено изучению закономерностей комплексообразования имидазола с сульфатом меди в водной среде, с целью выяснения возможности получения новых биологически активных соединений, определения их состава и строения, изучения физико-химических свойств. Объектами исследования являются комплексные соединения сульфата меди с биологически активным гетероциклическим лигандом – имидазолом. Комплексные соединения меди широко применяются в растениеводстве, ветеринарии и фармакологии. На их основе создаются лекарственные препараты, синтези-

руются соединения со специфическими свойствами. Имидазол известен своей высокой фармакоактивностью, обладает антимикробными, антигрибковыми, антигельминтными и противотуберкулезными свойствами [1-3].

Исследование взаимодействия имидазола с сульфатом меди проводилось методом растворимости в водно-насыщенной среде при 25°C [4]. В результате установлено образование комплексных соединений состава $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Новые комплексы выделены в чистом кристаллическом виде и охарактеризованы методами элементного, термического анализ, ИК-спектроскопии и рентгеновской кристаллической дифракции.

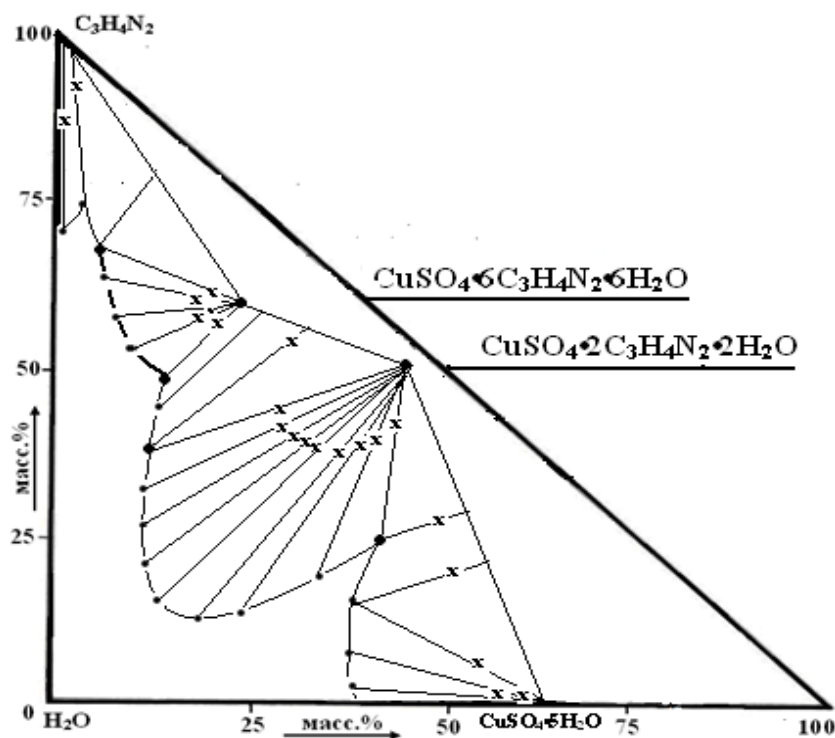
Система сульфат меди-имидазол-вода.

Экспериментальные данные по изучению фазовых равновесий имидазола с сульфатом меди приведены на рисунке 1 и в таблице. Изотерма растворимости системы состоит из четырех ветвей кристаллизации. Первая ветвь относится выделению в твердую фазу чистого имидазола, кристаллизация заканчивается при содержании в растворе 73,1% имидазола и 2,9% CuSO_4 . Затем начинается процесс кристаллизации из раствора новых комплексных соединений. Ход лучей Скрейнемаккера, расположенных за первой эвтонической точкой с составом 9,2 CuSO_4 и 65,3% лиганда, сходится в точке, соответствующей составу $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эта ветвь простирается в пределах 63,8 – 49,5% лиганда и 10,7-20,1% сульфата меди. Вторая эвтоническая точка расположена при 18,9% CuSO_4 , 45,2% $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$. Следующая обширная ветвь кристаллизации принадлежит второй новой твердой фазе состава $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующейся в пределах 15,1-20,8% сульфата меди и 31,9-20,9% имидазола. Тип растворимости этих двух соединений разные: для комплекса с соотношением состава 1:6:6 – инконгруэнтный, для соединения состава 1:2:2 – конгруэнтный. Последняя ветвь соответствует линии кристаллизации пентагидрата сульфата меди.

Таблица 1

Растворимость в системе сульфат меди-имидазол-вода при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс, %		Состав твердой фазы, масс, %		Кристаллизующаяся фаза
	CuSO ₄	C ₃ H ₄ N ₂	CuSO ₄	C ₃ H ₄ N ₂	
1.	-	68,00	-	100	C ₃ H ₄ N ₂
2.	2,9	73,1	5,4	97,5	C ₃ H ₄ N ₂ + CuSO ₄ ·6C ₃ H ₄ N ₂ ·6H ₂ O
3.	9,2	65,3	15,3	83,1	
4.	10,7	63,8	18,4	62,1	
5.	11,5	63,1	17,2	60,7	CuSO ₄ ·6C ₃ H ₄ N ₂ ·6H ₂ O
6.	13,9	58,2	15,1	58,5	
7.	17,5	53,1	16,7	54,9	
8.	20,1	49,5	20,1	53,1	
9.	18,9	45,2	24,3	55,4	C ₃ H ₄ N ₂ + CuSO ₄ ·2C ₃ H ₄ N ₂ ·2H ₂ O
10.	15,7	36,1	27,8	53,7	
11.	15,1	31,9	26,1	45,3	CuSO ₄ ·2C ₃ H ₄ N ₂ ·2H ₂ O
12.	13,7	28,1	27,3	43,2	
13.	15,9	23,4	28,7	40,5	
14.	17,1	18,1	30,2	35,4	
15.	20,8	20,9	35,4	38,7	CuSO ₄ ·5H ₂ O
16.	29,1	24,7	45,1	26,5	
17.	33,5	20,1	50,3	18,1	
18.	33,1	15,3	58,7	11,00	
19.	36,1	6,6	62,9	5,3	

Рис. 1. Диаграмма растворимости системы CuSO₄-C₃H₄N₂-H₂O.

Для изучения термических свойств комплексных соединений, в первую очередь, опреде-

На кривой ДТА имидазола наблюдаются несколько термических проявлений: эндотермических - 65, 75, 215°C и экзотермический эффект при 360°C. Первый эндозффект при 65°C отвечает удалению адсорбированной влаги, потеря массы составляет 1%. Далее с повышением температуры до 75°C происходит плавление органической части, на что указывает отсутствие потери в весе. Следующее наиболее интенсивное эндотермическое проявление при 215°C соответствует разложению органического остатка и сопровождается значительной убылью массы, потеря в весе составляет 94,75%.

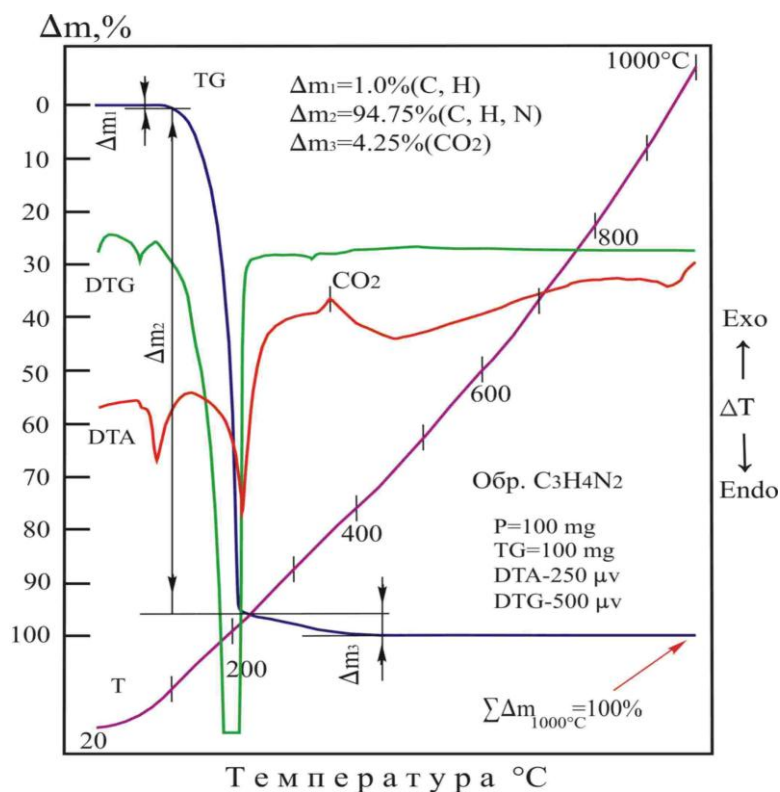


Рис. 2. Термограмма $C_3H_4N_2$.

Кривая ДТА термического разложения комплекса $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлен на рисунке 3. Первый эффект эндотермического ха-

рактера (40-100°C) вызван дегидратацией комплекса. Четко выраженная ступень термогравиметрической (TG) кривой в указанной области температур установил потерю веса образца, соответствующей 9,5% его общей массы (теоретический убыль массы составляет 10,5%). Дальнейшее снижение веса (100-335°C) протекает в результате деструкции комплекса, процесс сопровождается образованием новых более простых соединений в результате взаимодействия атмосферным кислородом. В указанном проме-

жутке температур ДТА – кривая показывает экзотермическое проявление. Привнесение тепла в систему, вызванным окислением продуктов распада препятствуют оксиды азота, которые при удалении, оставляют на обеих ветвях экзо-

термического пика два противоположно направленных углублений эндотермического происхождения (220 и 300°C), потеря массы при этом составляет 58% от общего веса.

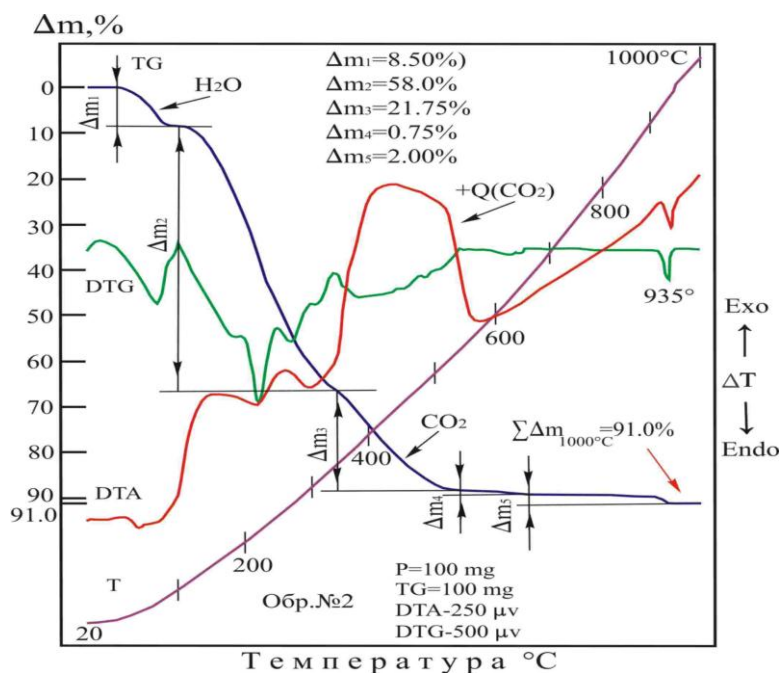
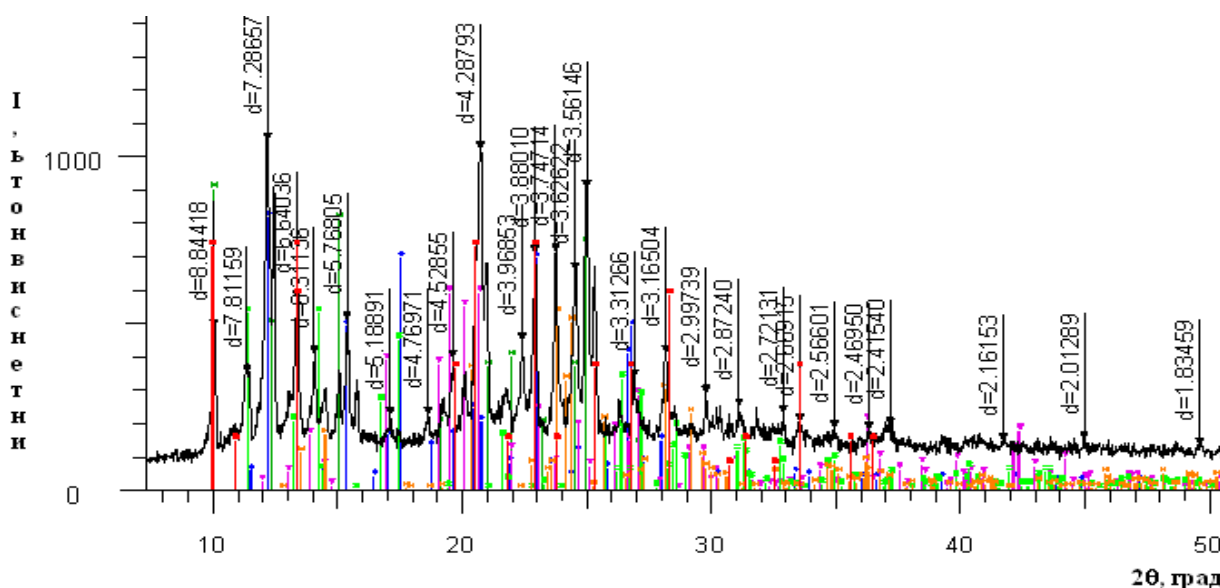


Рис. 3. Термограмма комплекса состава $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшее развитие деструкции комплекса осуществляется в пределах 335-540°C. В данном промежутке температур дифференциальная термо-аналитическая кривая отображает мощный и интенсивный эффект, относящийся к формированию диоксида углерода из продуктов распада имидазола. Выброс из системы CO_2 приводит к снижению массы образца еще на 21,75%. Развитие эндотермических реакций, протекающих в пределах 540-640°C и при 935°C, вызвано частичным разложением сульфата меди, при котором термогравиметрическое устройство прибора фиксирует потери веса образца соответственно 0,75 и 2%. Всего же испы-

тываемая система в пределах 40-1000°C теряет свою массу на 91%.

С целью подтверждения строения комплексных соединений $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было проведено рентгенодифракционное исследование (рис. 4). Анализ монокристаллов на дифрактометре при комнатной температуре показал, что соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии и имеют следующие параметры элементарной ячейки $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $a = 9,6183 \text{ \AA}$, $b = 6,6265 \text{ \AA}$, $c = 9,9292 \text{ \AA}$, $\beta = 113,688^\circ$; $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $a = 15,059 \text{ \AA}$, $b = 17,153 \text{ \AA}$, $c = 18,845 \text{ \AA}$, $\beta = 101,013^\circ$.

Рис. 4. Дифрактограмма $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Состав и строение синтезированных комплексов были также подтверждены методом ИК-спектроскопии. Отнесения основных полос поглощения в области от 400 см^{-1} до 4000 см^{-1} проводили сравнительным анализом ИК спектра имидазола и его комплексных соединений [6].

При изучении ИК спектра чистого имидазола выявлено, что спектр поглощения представляет сложную картину: в области частот $1670\text{--}1577\text{ см}^{-1}$, $1543\text{--}1261\text{ см}^{-1}$, $1261\text{--}1324\text{ см}^{-1}$ и $1055\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$

(рис. 5).

Полосы поглощения при 1668 , 1577 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ связей имидазольного кольца. Интенсивные полосы при 1495 , 1482 , 1447 , 1325 , 1055 см^{-1} отвечают валентным колебаниям имидазольного кольца. Полосы в пределах $1261\text{--}940\text{ см}^{-1}$ характерны к деформационным колебаниям $\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ групп. К внеплоткостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ групп соответствуют сильные полосы в интервале $740\text{--}890\text{ см}^{-1}$.

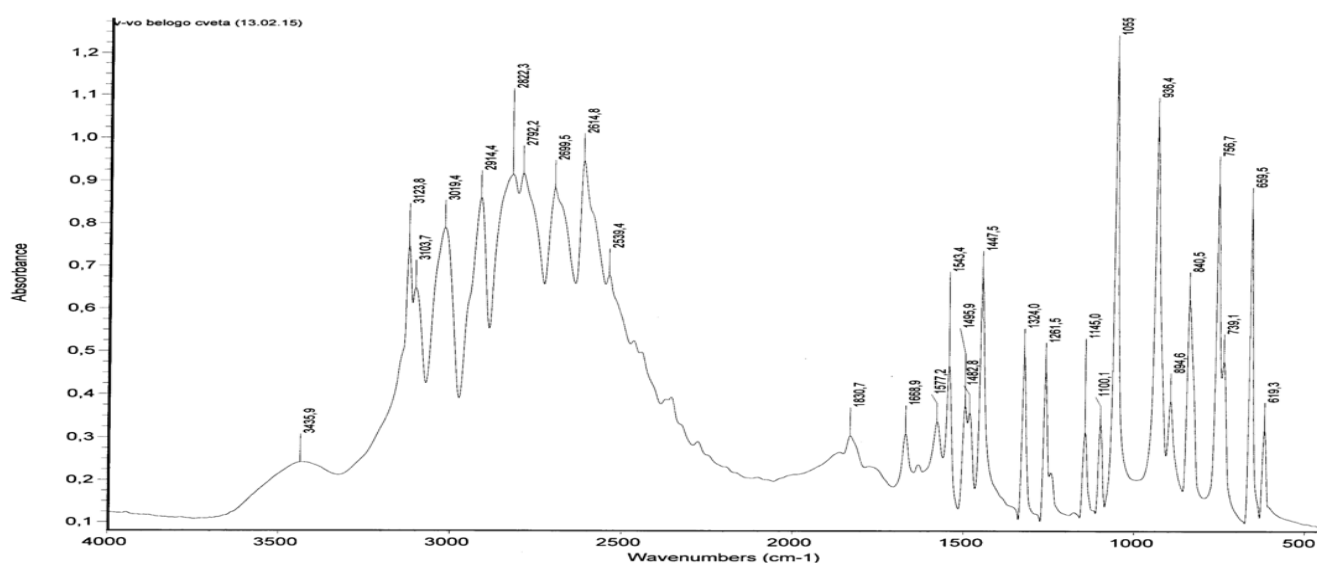


Рис. 5. ИК спектр имидазола.

Колебательный спектр $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлен на рисунке 6. В ИК спектре полученных соединений отсутствует полоса поглощения при 1668 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям NH-связей имино-группы, но при этом сохраняются колебания связи $\text{C}=\text{N}$.

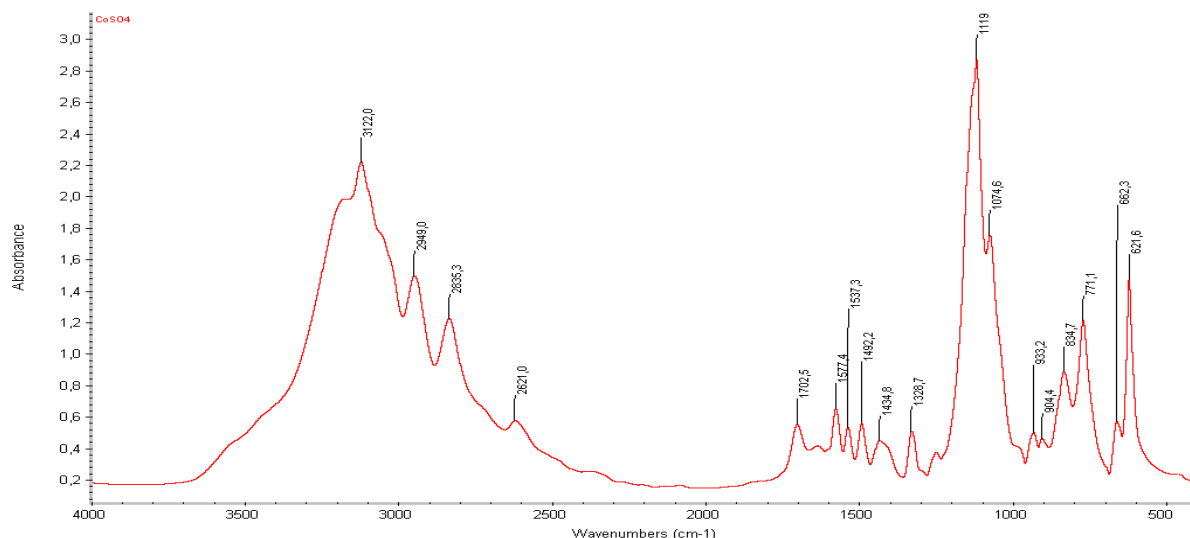


Рис. 6. ИК спектр $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В спектрах также наблюдается сдвиг в высокочастотную область валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ связей в цикле на $15\text{--}25 \text{ см}^{-1}$, а также внеплоскостных деформационных колебаний имидазольного кольца на $10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$, что подтверждает координацию имидазола с металлом посредством пиридинового атома азота.

В ИК спектрах поглощения координационных соединений найдены широкие интенсивные полосы в диапазоне $1070\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$ соответствующие валентным колебаниям, а также в области $600\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям сульфат иона. В результате можно предполагать, что сульфатная группа в соединениях сохраняет свою ионную форму и находится во внешней координационной сфере.

Таким образом, на основании ИКС данных можно утверждать, что в синтезированных комплексах координация имидазола к металлу, независимо от условий синтеза, осуществляется моновалентно посредством пиридинового атома азота.

Литература:

1. Карпов С.В., Еремкин А.В., Соленова Е.А., Павлова С.И. Синтез и исследование антимикробной активности ряда новых диалосодержащих производных никотиновой кислоты и имидазола. *Здравоохранение Чувашии*. - №4. - 2013. - С. 79-81.
2. Тоимбетова Н.Р., Арзыбаева М., Малабаева А., Шыйтыева Н. Эффективность химедола при мониезиозе овец. *Российский паразитологический журнал*. - 2018. - Т.12. - №2. - С. 62-67.
3. Брицун В.Н., Карпов П.А., Емец А.И., Лозинский М.О. Противотуберкулезные свойства производных имидазола и бензимидазола. *Журнал органической и фармацевтической химии*. - 2011. - №3. - С. 3-14.
4. Аламанова Э.А., Шыйтыева Н., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М. Изучение взаимодействия имидазола с нитратом никеля. / *Республиканский научно-теоретический журнал «Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана»*, №7. - Бишкек, 2017. - С. 132-136.
5. Малабаева А. М., Шыйтыева Н., Сулайманкулов К. С., Бердалиева Ж.И., Аламанова Э.А. Комплексы хлорида никеля с имидазолом: ИК спектры, термический и рентгенофазовый анализ. *Республиканский научно-теоретический журнал «Известия вузов кыргызстана»*, №9. - Бишкек, 2016. - С. 9-17.
6. Малабаева А.М., Шыйтыева Н., Бердалиева Ж.И. Синтез, спектроскопическая характеристика и кристаллическая структура координационного соединения хлорида меди (II) с имидазолом. *Материалы XXI международной научно-практической конференции «Роль науки в развитии социума: теоретические и практические аспекты»*. РФ, г. Екатеринбург, 2016. - Часть I. - № 5(21). - С. 150-155.
7. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексобразования новейшими методами. - М.: Мир, 1989. - 413 с.

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