

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ С ИМИДАЗОЛОМ СОСТАВА $\text{MeSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Me=Co, Ni)

Малабаева А.М.<sup>1</sup>, Шыйтыева Н.<sup>2</sup>, Бердалиева Ж.И.<sup>3</sup>, Аламанова Э.А.<sup>4</sup>

(Кыргызская Республика)

Email: Malabaeva17112@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Малабаева Айнура Муратовна – младший научный сотрудник;

<sup>2</sup>Шыйтыева Насира – доктор химических наук, заведующий лабораторией, лаборатория неорганической химии;

<sup>3</sup>Бердалиева Жылдыз Имакеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

<sup>4</sup>Аламанова Элмира Азисбековна – младший научный сотрудник, Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Бишкек, Кыргызская Республика

**Аннотация:** настоящая статья посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств координационных соединений сульфатов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с имидазолом.

Методом изотермической растворимости были изучены фазовые равновесия в двух тройных водно-солевых системах:  $\text{CoSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . В результате установлено образование комплексов состава  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(I)}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O(II)}$ .

Состав, свойства и строения комплексов (I) и (II) изучены различными методами физико-химического анализа.

На основании сравнительного анализа процессов термолитиза лиганда и комплексов установлен механизм разложения: комплексы (I) и (II) разлагаются со ступенчатым удалением кристаллизационной воды и гетероциклического лиганда – имидазола. Стадийность термопревращений зависит от природы ацидалиганда, иона – комплексообразователя и хелатного строения комплексов.

По данным РФА вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограммы, параметры элементарной ячейки, пространственная группа. Установлено, что кристаллы комплексов (I) и (II) принадлежат к моноклинной сингонии.

Методом ИК спектроскопии установлено, что имидазол проявляет себя как монодентатный лиганд, координируя с металлами через пиридиновый N-атом имидазольного цикла.

**Ключевые слова:** имидазол, сульфат кобальта, сульфат никеля, комплекс, термогравиметрический анализ, рентгенографический анализ, ИК спектроскопия.

## SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COBALT AND NICKEL SULFATES WITH IMIDAZOLE OF THE COMPOSITION

$\text{MESO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ME=CO,NI)

Malabaeva A.M.<sup>1</sup>, Shyityeva N.<sup>2</sup>, Berdaliyeva G.I.<sup>3</sup>, Alamanova E.A.<sup>4</sup>

(Republic of Kyrgyzstan)

<sup>1</sup>Malabaeva Ainura Muratovna - junior researcher;

<sup>2</sup>Shyityeva Nasira - doctor of chemical sciences, head of the laboratory, LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY;

<sup>3</sup>Berdaliyeva Gyldyz Imakeevna - candidate of chemical sciences, senior researcher;

<sup>4</sup>Alamanova Elmira Azisbekovna - junior researcher, INSTITUTE OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE KYRGYZ REPUBLIC, BISHKEK, REPUBLIC OF KYRGYZSTAN

**Abstract:** the present article is devoted to the synthesis and study of the physicochemical properties of Co (II) and Ni (II) sulfate co-ordination compounds with imidazole.

The phase equilibria in two ternary water-salt systems were studied by isothermal solubility:  $\text{CoSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NiSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . As a result, the formation of complexes of the composition  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) and  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) was established.

The composition, properties, and structures of complexes (I) and (II) have been studied by various methods of physico-chemical analysis.

Based on a comparative analysis of ligand thermolysis processes and complexes, the decomposition mechanism is established: complexes (I) and (II) are decomposed with a stepwise removal of crystallization water and a heterocyclic ligand-imidazole. The stage of thermal transformations depends on the nature of the acidide, the complexing ion and the chelate structure of the complexes.

**Keywords:** imidazole, sulfate cobalt, sulfate nickel, complex, Thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, IR spectroscopy.

УДК 547.781:546.226.73.74(04)

В последнее время значительно возрос интерес к гетероциклическим, полифункциональным соединениям, содержащим N-, O-, S-донорные центры. Комплексы с их участием имеют большое значение в современной бионеорганической химии в связи с возможностью создания на их основе стереохимических фиксированных структур и моделей активных центров металлокомплексов. Из них имидазол и его производные являются N-, N-содержащими гетероциклическими органическими основаниями и способны образовывать комплексы с неорганическими солями, благодаря локализации наибольшего  $\pi$  – электронного заряда на пиридиновом  $N_{(3)}$  – атоме [1].

Объектом исследования настоящей работы является комплексы бивалентных металлов с имидазолом. В качестве лиганда в исследуемых объектах не случайно выбран имидазол, так как он обладает широким диапазоном реакционной способности с металлами.

Имидазол  $C_3H_4N_2$  – пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота - обладает амфотерными свойствами. Жестко ориентированная в пространстве неподеленная электронная пара пиридинового атома азота  $N_{(3)}$  способна к протонированию ( $LgB_1$  имеет значение в интервале 7-7,7;  $B_1$  – константа протонизации имидазола), и координации иона металла.



Координационные соединения «биогенных» d-элементов на основе имидазолсодержащих гетероциклов, обладают эффективным фармакологическим действием и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности. В работе [2] исследовано комплексообразование имидазола и его производных и обнаружена их донорная способность во взаимодействии с солями металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). В этих комплексах имидазол ведет себя как монодентатный лиганд, координируя с атомом азота. Методом окислительного потенциала определены состав, константы устойчивости комплексов железа с имидазолом, бензимидазолом и рассчитаны термодинамические функции реакций их образования [3].

Известно большое количество патентов, посвящённых синтезу комплексов имидазола с солями d-металлов и изучению их биологической активности [4-9]. Общая формула комплексов  $(RIm)_nML_x$ , где R – радикал;  $M = Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ; L – кислотный остаток. Описанные в патентах [10-11] бис имидазол–(1,10) – фенантролинмеди (II) дихлорид  $[CuIm_2Phen]Cl_2$  проявляют антибактериальную, антабластическую и дихлоробис (тетраимидазол) меди (II) антигельминтную активность. Вместе с тем многие азолы обладают рядом побочных эффектов и являются крайне токсичными. Поэтому в последние годы ведется интенсивная работа по синтезу координационных соединений азолов с солями «биогенных» металлов. Комплексообразование солей металлов (Co, Cu, Zn, Fe, Mo, Mn) с гетероциклическими лигандами позволяет снизить токсичность, повысить селективность и соответственно биодоступность координационного соединения. Следовательно, комплексы имидазола с солями металлов имеет перспективу использования в ветеринарии и медицине, а исследование их комплексообразования представляет значительный теоретический и практический интерес.

В статье определены условия образования, состав и свойства комплексов имидазола с сульфатами кобальта и никеля.

В результате взаимодействия имидазола с сульфатами Co(II) и Ni(II) в водной среде при 25°C были синтезированы соединения  $CoSO_4 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$  (I) и  $NiSO_4 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$  (II). Их индивидуальность идентифицирована методом растворимости, термического и рентгенофазового анализа и ИК спектроскопией.

Термограммы соединений снимали на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей в атмосфере воздуха при нагревании от 20 до 1000°C со скоростью нагрева 10град/мин. Эталонном служил  $Al_2O_3$ .

Рентгенограммы образцов были сняты на дифрактометре «ДРОН-3», Использовалось  $CuK\alpha$  – излучение.

ИК спектры соединений записаны на спектрофотометре «Nicolette Avatar» в интервале частот 400-4000 $cm^{-1}$ .

Синтез комплексов проводился методом растворимости в воднонасыщенной трехкомпонентной системе при 25°C.

**Система сульфат кобальта – имидазол – вода**

Экспериментальные данные по изучению тройной системы состоящих из имидазола, сульфат кобальта и воды занесены в таблицу 1 и по этим данным построена изотерма растворимости на рис. 1.

Таблица 1. Растворимость в системе сульфат кобальт-имидазол-вода при 25<sup>0</sup>С

Жидкая фаза, в масс. %		Твердая фаза, в масс. %		Кристаллизующаяся фаза
CoSO	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	CoSO <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	
4	2			
-	68.08	-	100	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
0.3	81.01	2.3	95	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
0.4	74.00	4.00	92.3	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + CoSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.56	65.3	6.50	87.2	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + CoSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.6	63.3	8.00	74.9	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + CoSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.99	62.2	10.00	74.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + CoSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1.00	60.00	15.00	65.70	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + CoSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1.50	48,00	17.50	63.5	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
2.70	32.00	17.00	55.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
2.50	14.40	17.70	51.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
2.50	9.80	15.00	41.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
6.00	9.60	19.00	45.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
9.50	7.30	18.00	37.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
11.90	6.30	19.90	42.20	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
14.00	7.00	22.3	44.00	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
21.10	8.00	22.7	46.20	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
24.8	10.5	23.00	30.1	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
25.2	10.01	25.07	35.6	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
26.12	12.20	25.1	41.6	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O
33.00	11.20	55.00	24.00	CoSO <sub>4</sub> ·6Im·2H <sub>2</sub> O+CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
31.30	10.3	45.20	4.5	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
28.10	8.14	53.5	2.1	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
32.20	5.00	50.00	2.3	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
29.10	4.20	50.00	1.1	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
29.02	-	100	-	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O

Примечание: Im – имидазол (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)

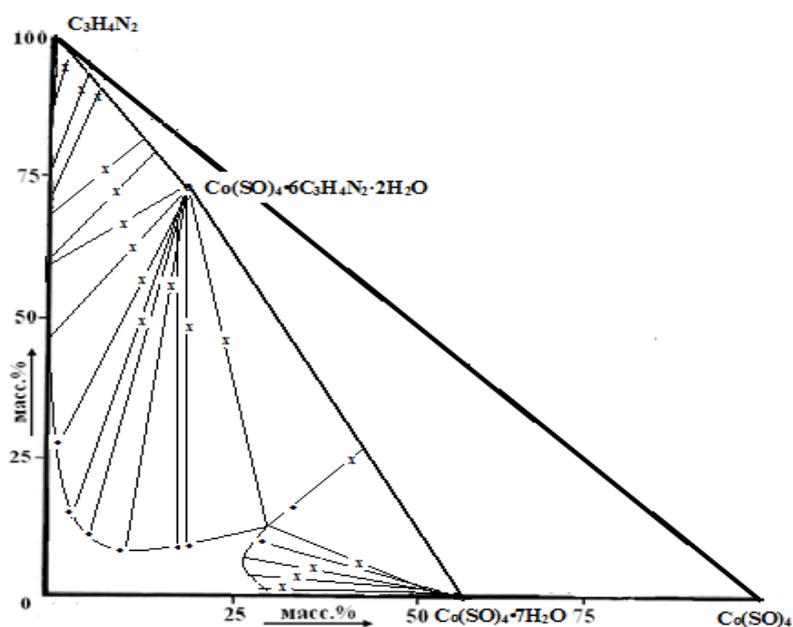


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы CoSO<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>С

Линия ликвидуса системы  $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  имеет три ветви, соответствующие выделению трех твердых фаз, одна из которых отвечает кристаллизации нового комплексного соединения. Область соединения простирается в концентрационных пределах:  $\text{CoSO}_4$  – 1 до 33,00 масс.% и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$  – от 60,00 до 11,20 масс.%. Новое соединение имеет состав  $\text{CoSO}_4\cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – конгруэнтный.

*Система сульфат никеля – имидазол – вода*

Результаты по изучению тройной системы  $\text{NiSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  приведены в таблице 2 и по этим данным построена диаграмма растворимости (рис.2). Диаграмма растворимости системы  $\text{NiSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  имеет три ветви, соответствующие выделению трех твердых фаз, одна из которых отвечает кристаллизации нового комплексного соединения состава  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 2. Растворимость в системе сульфат никеля- имидазол-вода при 25<sup>0</sup>С

Жидкая фаза, в масс. %		Твердая фаза, в масс. %		Кристаллизующаяся фаза
NiS O <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N 2	NiSO 4	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	
-	68.48	-	100	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
0.25	74.18	2.05	98.18	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.42	68.98	3.17	86.16	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.48	67.06	8.28	85.73	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.21	65.50	12.2	86.91	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.52	55.98	13.03	73.77	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
0.74	52.59	16.72	72.02	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + NiSO <sub>4</sub> ·6 C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1.01	50.71	17.9	63.97	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
1.05	43.9	19.41	62.09	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
2	36.20	19.6	60.78	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
3.76	29.28	20.19	59.66	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
4	11.08	22.63	62.50	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
5.3	7.32	20.15	53.71	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
9.32	12.09	20.51	50.83	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
9.99	5.20	20.70	45.83	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
14.7	6.61	23.12	56.40	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
4	32.2	8.59	30.21	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
7	25.4	10.20	26.8	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
5	35.0	13.20	33.58	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
8	31.9	12.00	40.5	NiSO <sub>4</sub> ·6C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O+ NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
6	33.2	12.33	40.70	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
	36.5	9.54	45.4	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
	33.0	8.87	55.02	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
1	31.3	3.72	50.05	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
7	29.2	1.64	50.18	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
2			0.32	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O

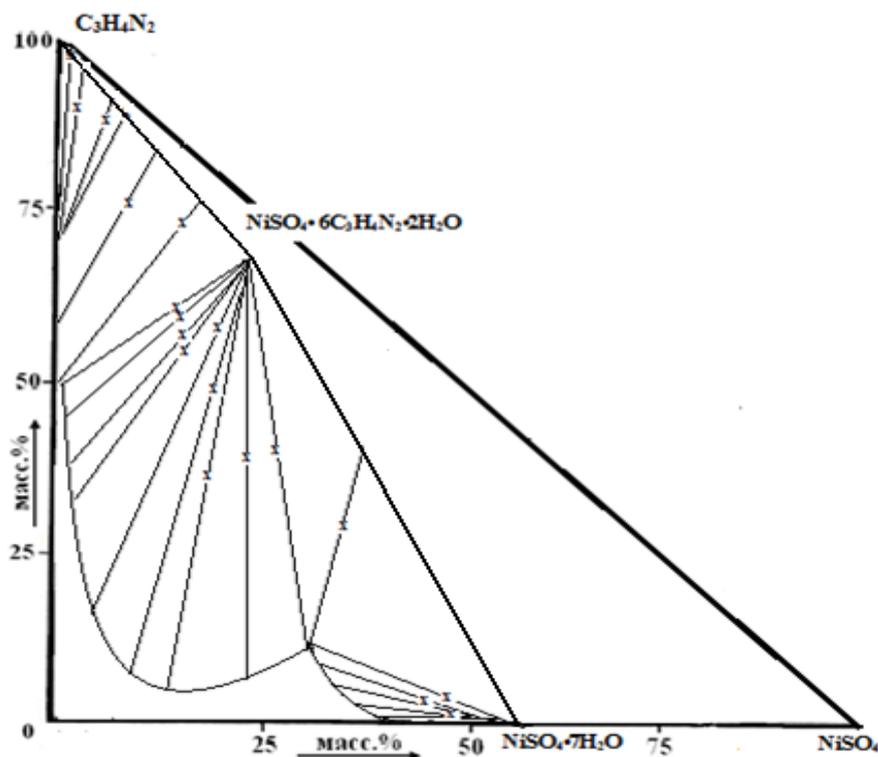


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы  $\text{NiSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

Выделение гидратного соединения доказывается сходящимися на диаграмме прямыми лучами Скрейнемакера в точке, отвечающей теоретическому составу соединения 25,84 масс.%  $\text{NiSO}_4$ , 68,10 масс.%  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$  и 6,00 масс.% воды. Ветвь широкая и простирается в следующих концентрационных пределах:  $\text{NiSO}_4$  от 1,01 до 35,08 масс.% и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$  от 50,71 до 13,20 масс.%. Равновесный раствор второй эвтонической точки характеризуется содержанием компонентов:  $\text{NiSO}_4$ –31,96 и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ –12,20 масс.%. Третья ветвь соответствует кристаллизации семиводного сульфата никеля.

На основании диаграмм растворимости изученных систем установлено образование двух комплексных соединений состава  $\text{CoSO}_4\cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба комплекса конгруэнтно растворимы и выделены в кристаллическом виде.

На термограмме комплексного соединения  $\text{CoSO}_4\cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеется четыре эндо- и один экзоэффект (рис. 3). Эндоэффект при  $110^\circ\text{C}$  соответствует процессу дегидратации, т.е. одностадийному удалению двух молекул воды и убыль массы составляет 6,25%. Затем следует эндоэффекты, происходящие в пределах температур  $110\text{-}360^\circ\text{C}$ . Общая потеря веса в указанном интервале температур достигает 61,5%. Далее, при следующем интервале температур  $360\text{-}465^\circ\text{C}$  оставшаяся часть от разложения молекула имидазола легко вступает в реакции окисления и этот процесс сопровождается мощным выбросом тепловой энергии, оставившей на ДТА – кривой соответствующий по величине экзотермический пик, потеря веса при этом составляет 17,50%.

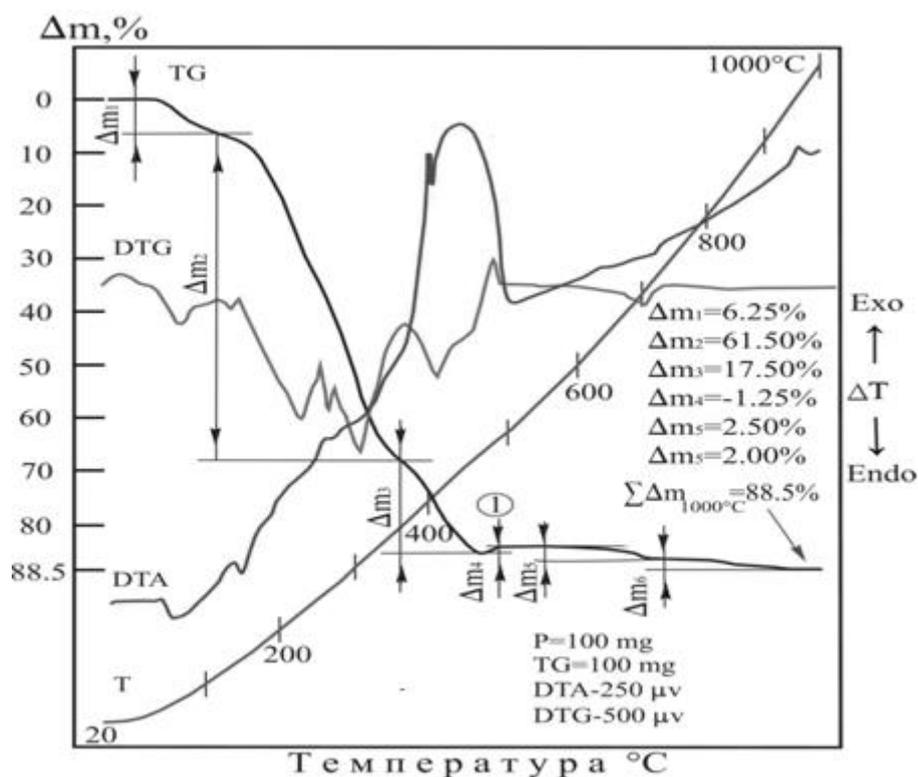


Рис. 3. Термограмма комплекса  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

По мере перехода исследуемого образца в следующую фазу преобразования (465-490°C), в системе развивается слабо текущая реакция, связанная с пассивным окислением сульфата кобальта. В результате небольшой диссоциации указанного компонента пробы, испытываемое вещество включает в свою структуру незначительное количество кислорода. Термогравиметрическая кривая в названных пределах температур отмечает изменение кривизны в пользу привнесения веса на 1.25%. Дальнейшее изменение массы продукта обжига протекает в интервалах 490-730°C и 730-1000°C, где частичная диссоциация сульфата кобальта приводит к потере веса образца соответственно на 2.5 и 2.0%.

Термограмма комплекса  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показывает, что при динамическом нагревании происходит изменения фазового состава комплекса, связанные с дегидратацией, разложением его органической части и окислением продуктов термического разложения (рис. 4).

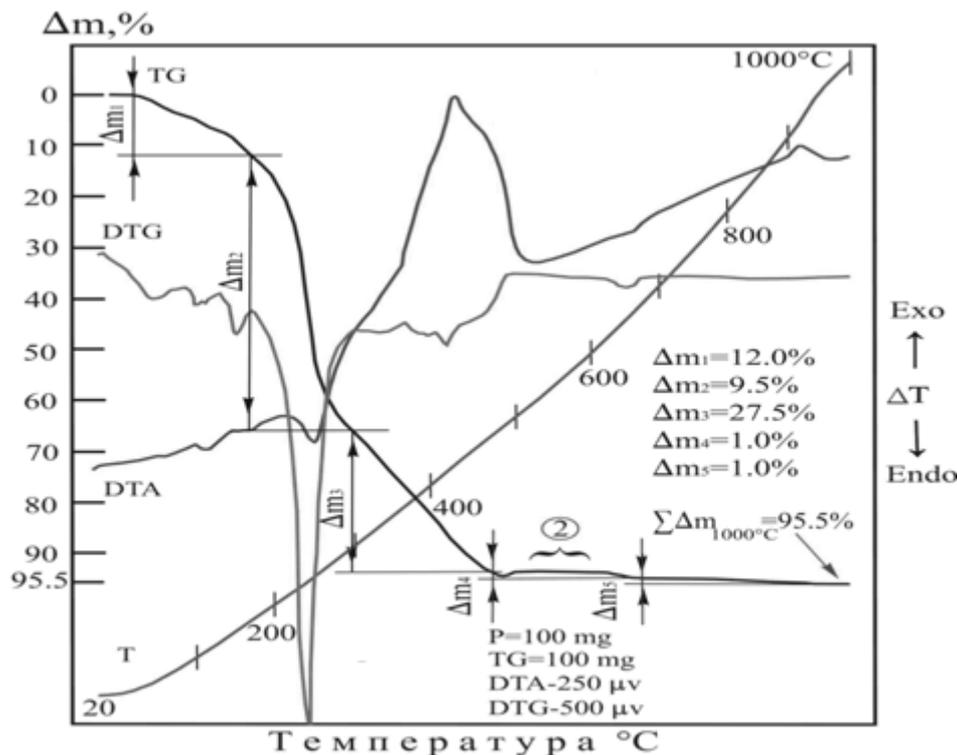


Рис. 4. Термограмма комплекса  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дегидратация комплекса  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с частичным разложением органической части протекает в интервале температур 40-165°C. Процесс обезвоживания комплекса зафиксирован на ДТА – кривой три эндотермических пика, вызванных выделением трех порций тепловой энергии. Интенсивность процессов удаления кристаллизационной воды с частичным разложением имидазола наглядно продемонстрировано и на отрезке DTG – линии, которая в указанном интервале температур сопряжена с тремя ступенями термогравиметрической кривой.

Следующий этап термической деструкции комплекса относится к разложению имидазола. Процесс сопровождается эндотермическим эффектом, оставляющим на ДТА и DTG кривых в пределах температур 165 - 360°C глубокий экстремум, потеря веса при этом составляет 54% от общего веса. Далее, наблюдается мощный экзотермический пик в промежутке 360-465°C соответствующий к окислению остатков промежуточных продуктов имидазола в виде  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$ . Убыль массы в при этом составляет 27,5%. Дальнейшее изменение массы при разложении комплекса  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  протекает в пределах температур 475-680 и 680-1000°C приводит к потере веса образца соответственно 1 и 1% от общего веса.

На основе рентгенофазового анализа комплексов  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий и рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллов (рис.5,6). Для комплекса  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $a=8,4025\text{\AA}$ ,  $b=9,1270\text{\AA}$ ,  $c=9,9231\text{\AA}$ ,  $\beta=105,791^\circ$ ;  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :  $a = 9,65910\text{\AA}$ ,  $b=7,7666\text{\AA}$ ,  $c=6,8397\text{\AA}$ ,  $\beta=100,118^\circ$ . Установлено, что комплексы  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в моноклинной сингонии.

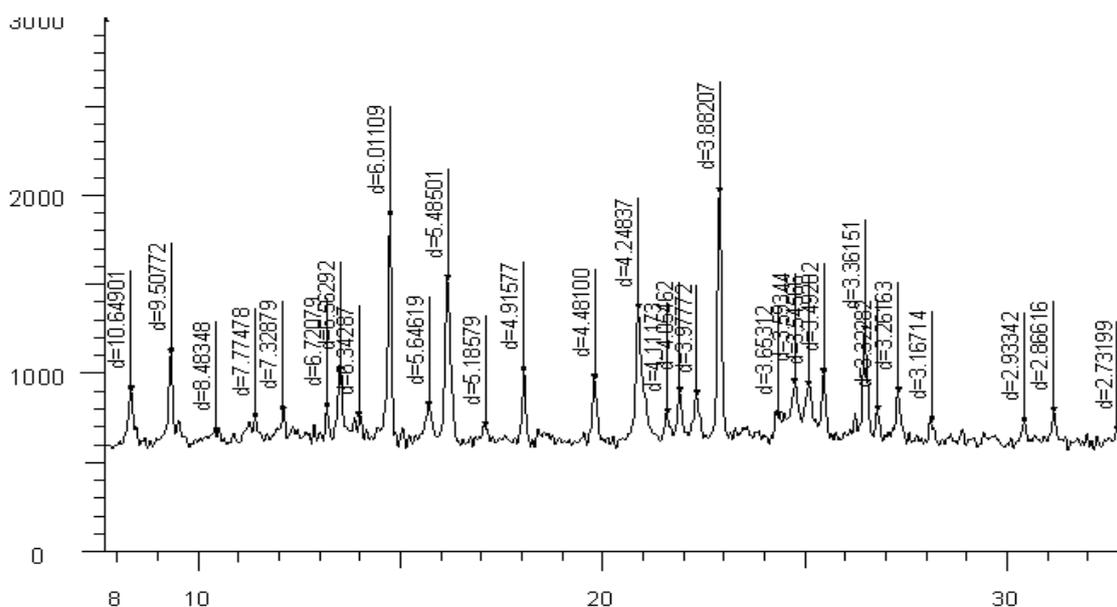


Рис. 5. Дифрактограмма  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

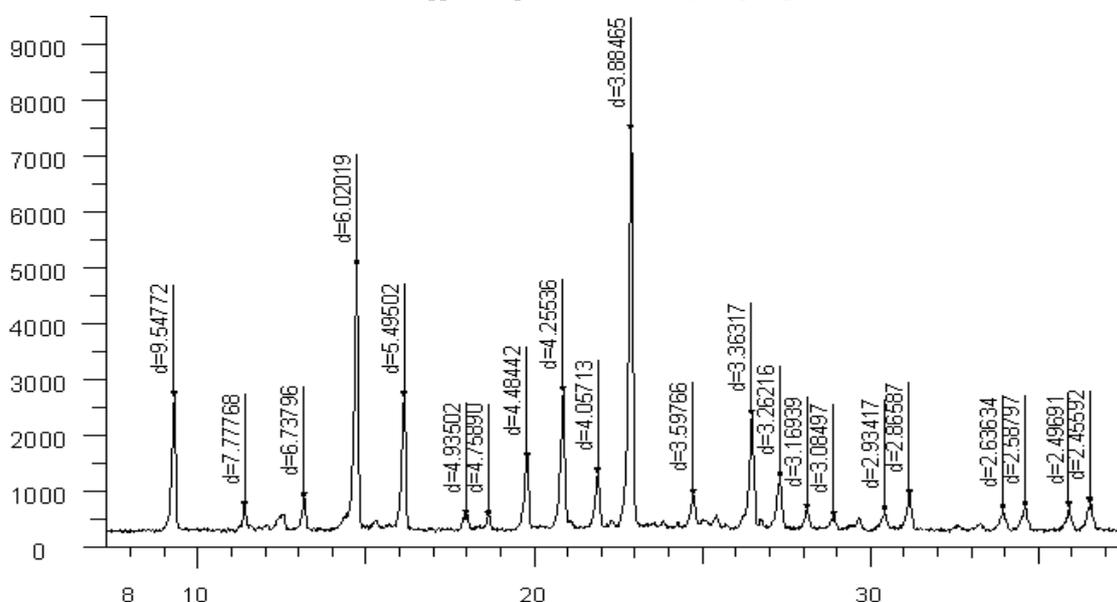


Рис. 6. Дифрактограмма  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

С целью определения строения координационного узла комплексов использовали метод ИК спектроскопии.

Колебательный спектр имидазола (рис.7), которому соответствует очень много фундаментальных частот, представляет весьма сложную картину. На основании проведения ИКС исследования установлено, что валентным колебаниям циклических C=N, C–N связей имидазола, соответствуют полосы поглощения в интервале 1675 – 1570, 1550 – 1320 и 1255 – 1318  $\text{cm}^{-1}$ .

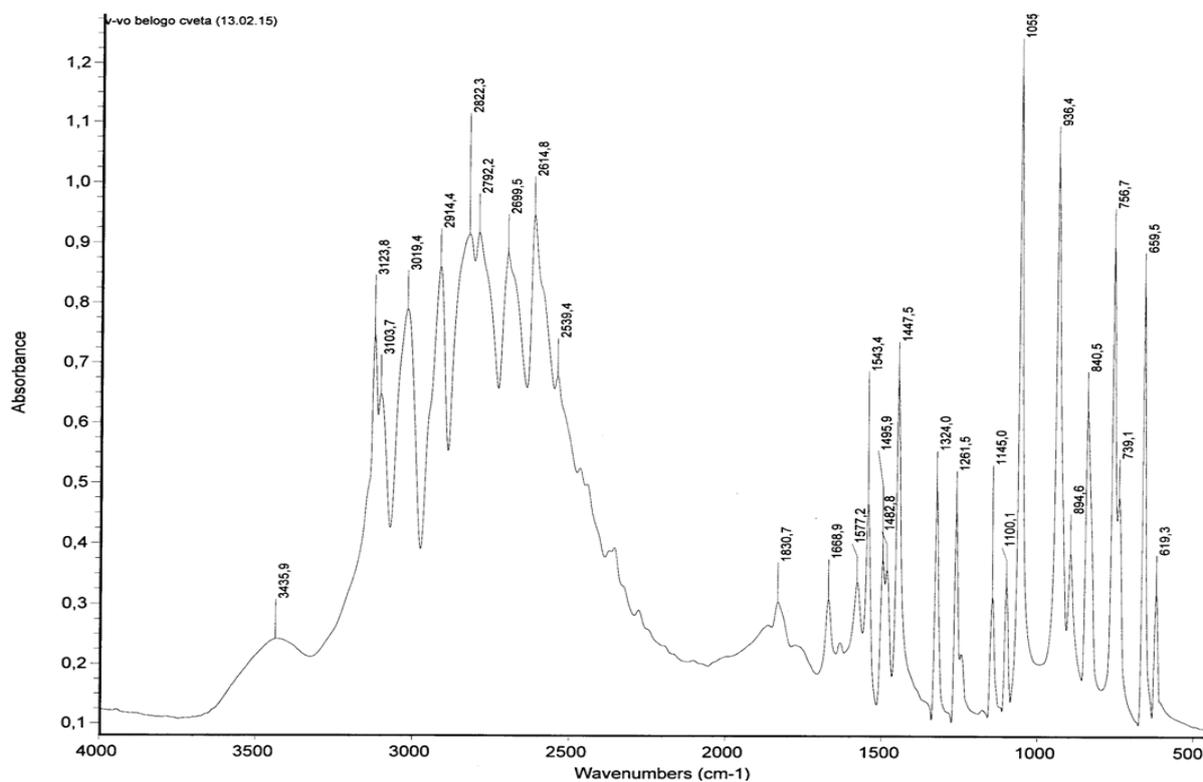


Рис. 7. ИК спектр поглощения имидазола

При этом наиболее высокочастотные полосы поглощения в интервале средней интенсивности при  $1655$  и  $1570\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентным колебанием С–N связей имидазольного кольца, более высокочастотное колебание связано с  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Сильные интенсивные полосы поглощения в области  $1045\text{--}970\text{ см}^{-1}$  относятся к плоскостным деформационным колебаниям С–Н и С–N групп. Сильные полосы в области  $720$  и  $880\text{ см}^{-1}$  обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями С–Н- групп.

Признаком координации имидазола во внутренней сфере комплексов является следующее: в ИК спектре имидазола и комплексов кобальта (I) и никеля (II) содержатся интенсивные полосы внеплоскостных деформационных колебаний С=C, С=N связей имидазола в области  $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  ( $1830$ ,  $1770\text{ см}^{-1}$ ), сохранение в неизменном виде полосы деформационных колебаний NH-группы при переходе от некоординированного лиганда Im ( $1670\text{ см}^{-1}$ ) к его комплексным солям ( $1669\text{ см}^{-1}$ ) указывает на участие в образовании координационных соединений пиридинового атома азота  $\text{N}(3)$  за счёт наличия неподеленной электронной пары.

На основании данных ИКС установлено, что в комплексах (I) и (II) координационная связь имидазола с ионами металлов осуществляется через пиридиновый атом азота.

#### Список литературы / References

1. Bruno R.S., Lundberg. Metal Complexes with Mixed Ligands // Acta chemical Scandinavica, 26, 1972. P. 3902-1912.
2. Lundberg V.K.S. The Crystal Structure of Di-imidazole Zn (II) Dichloride // Acta Cryst., 21, 1966. P. 901-909.
3. Гарновский А.Д., Василченко И.С. // Успехи химии, 2002. Т. 71. № 1. С. 1064.
4. Зырянова И.А. Автореферат. Дисс. к.х.н.. Иркутск, 2003. 23 с.
5. Раджабов У.Р., Рахимова М.М., Юсупов З.Н. // Естественные и технические науки, 2011. № 3. С. 63.
6. Скушников А.И., Домнина Е.С., Титунов Л.А. и др. Патент РФ. № 2115653. Опубликовано 20.07.1998.
7. Трофимов Б.А., Самойлов Н.Н., Бабаниязов Х.Х. и др. Патент РФ № 2397175 С.1. Опубликовано 27.10.2013.
8. Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Шантроха А.В. и др. Патент РФ № 2473553. Опубликовано 27.10.2013.
9. Luengo I.I., Miller S.G., Gleason I.G. Pat. USA. № 6413952. Publ. 02.07.2002.
10. Власов В.В., Казаков С.А., Плотников В.М. и др. Патент РФ № 2190616. 10.10.2002.
11. Сулайманкулов К.С., Малабаева А.М., Шыйтыевой Н. и др. Патент Кыргызской Республики № 1954. Опубликовано 31.03.2016.