

УДК 541.49.546:226.737(04)

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТОВ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ

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

*Институт химии и фитотехнологий Национальной Академии наук Кыргызской Республики,
Бишкек, e-mail: malabaeva1986@mail.ru*

Настоящая статья посвящена синтезу и физико-химическим свойствам координационных соединений сульфатов кобальта (II) и никеля (II) с азотсодержащим гетероциклическим лигандом – имидазолом. При исследовании фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O(I)}$ и $\text{NiSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O(II)}$ при 25°C обнаружены конгруэнтнорастворимые координационные соединения состава $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O (I)}$ и $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O (II)}$. На основании результатов термического, рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии можно утверждать, что в составе (I) и (II) координационный полиэдр достраивается до октаэдра при монодентатной координации шести молекул имидазола, а ацидо- и аквалиганды находятся во внешней координационной сфере. Состав, свойства и строение 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 ацидолиганда, 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: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, комплекс, сульфат никеля, сульфат кобальта, имидазол

COORDINATION COMPOUNDS OF SULPHATES OF BIVALENT METALS WITH NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC LIGAND

Malabaeva A.M., Shyytyeva N., Berdalieva Zh., Alamanova E.A.

*Institute of Chemistry and Phytotechnology of National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic,
Bishkek, e-mail: malabaeva1986@mail.ru*

This present article is devoted to the synthesis and study of the physicochemical properties of Cobalt (II) and Nickel (II) sulfates coordination compounds with nitrogen – containing heterocyclic ligand-imidazole. In studies of phase equilibrium in triple water-salt systems $\text{CoSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O(I)}$ and $\text{NiSO}_4\text{-C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{-H}_2\text{O(II)}$ at 25°C congruent-soluble coordination compounds of $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O(I)}$ and $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O(II)}$ were detected. On the basis of thermal, x-ray phase analysis and IR spectroscopy that the coordination polyhedron composition (I) and (II) is completed to an octahedron with coordination monodentate six molecules of imidazole, and azide and Aqualand at the outer coordination sphere. The composition, characteristics, and structures of complexes (I) and (II) have been studied by various methods of physics-chemical analysis. Based on a comparative analysis of ligand thermolysis processes and complexes, the decomposition mechanism was detected: 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. From XRD data, the interplanar distances, intensity of diffraction peak, cell parameters and spatial group were calculated. It was revealed, that the crystals of the complexes (I) and (II) belong to the monoclinic system. IR spectroscopy showed that imidazole revealing itself as a monodentate ligand, coordinating with metals through the pyridine N-atom of the imidazole cycle.

Keywords: IR spectroscopy, x-ray phase analysis, thermo gravimetric analysis, complex, Nickel sulfate, Cobalt sulfate, imidazole

В последнее время все больший интерес для биокоординационной химии представляет синтез, физико-химические исследования и оценка биоактивности комплексов гетероциклических лигандов с солями «биогенных» металлов. Во многих случаях лиганды, находясь в составе комплексов, проявляют биоактивность, не свойственную лигандам в свободном состоянии. Например, потенциально биоактивный N,N-содержащий лиганд – ими-

дазол и его производные – в комплексе с биометаллами в силу синергетического эффекта может проявить ещё большую биоактивность, чем исходные компоненты, что в дальнейшем приведет к получению новых лекарственных препаратов широкого спектра действия.

К тому же имидазолы известны своей фармакоактивностью и представляет собой важный класс биоактивных соединений основных исходных реагентов для синтеза

многих препаратов биомедицинского назначения и обладают антимикробными [1], антигрибковыми [2], антигельминтными [3, 4], а также противоопухолевыми [5] и противотуберкулезными [6] свойствами. Вместе с тем многие имидазолы обладают рядом побочных эффектов и являются крайне токсичными [7, 8].

Поэтому в последние годы ведется интенсивная работа по синтезу координационных соединений имидазола с солями «биогенных» металлов (Cu, Co, Zn и др.). Комплексообразование солей металлов позволяет снизить токсичность, повысить селективность и биодоступность координационных соединений.

Цель исследования: синтез и исследование физико-химических свойств и строения комплексных соединений имидазола с сульфатами кобальта и никеля.

Материалы и методы исследования

Изучение фазовых равновесий в системах неорганическая соль – имидазол – вода проводилось методом изотермической растворимости при 25 °С. Выбор данного метода продиктован следующими его преимуществами: в системах устанавливается устойчивое равновесие, метод позволяет наиболее полно исследовать процессы комплексообразования и изучать взаимодействие между компонентами без разделения на отдельные вещества, выявить тип растворимости образующихся соединений, установить точный молекулярный состав и концентрационные пределы их выделения. При выполнении исследований применялись соли металлов и имидазола марки «ч.д.а.». Азот имидазола определили по методу Кьельдаля, содержание ионов кобальта, никеля – трилонометрическим методом в присутствии индикатора мурексида.

Термогравиметрические спектры соединений получали на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 град/мин, держатель образца керамический тигель без крышки, эталон – оксид алюминия.

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-Фурье – спектрометре Frontier Perkin – Elmer (4000–350 см⁻¹): образцы готовили в виде таблеток с КВг.

Фазовый состав комплексов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3М (CuKα-излучение), 2θ = 2 град/мин.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате взаимодействия имидазола и сульфата Co (II) и Ni (II) в трехкомпонентной воднонасыщенной среде при 25 °С были синтезированы соединения состава [Co(Im)₆]SO₄·(H₂O)₂ (I) и [Ni(Im)₆]SO₄·(H₂O)₂ (II), где Im – молекула имидазола (рис. 1, а, б). Их индивидуальность идентифицирована методами элементного, термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопией.

Оба комплекса конгруэнтнорастворимы в воде и выделены в кристаллическом виде.

Элементный состав соединений:

1. [Co(Im)₆]SO₄·(H₂O)₂
 - а) найдено: Co = 8,9%; C = 32,7%; N = 25,1%; H = 3,4%;
 - б) вычислено: Co = 9%; C = 33%; N = 25,7%; H = 3,6%;
2. [Ni(Im)₆]SO₄·(H₂O)₂
 - а) найдено: Ni = 9,67%; C = 35,9%; N = 27,7%; H = 3,8%;
 - б) вычислено: Ni = 9,77%; C = 36%; N = 28%; H = 4%.

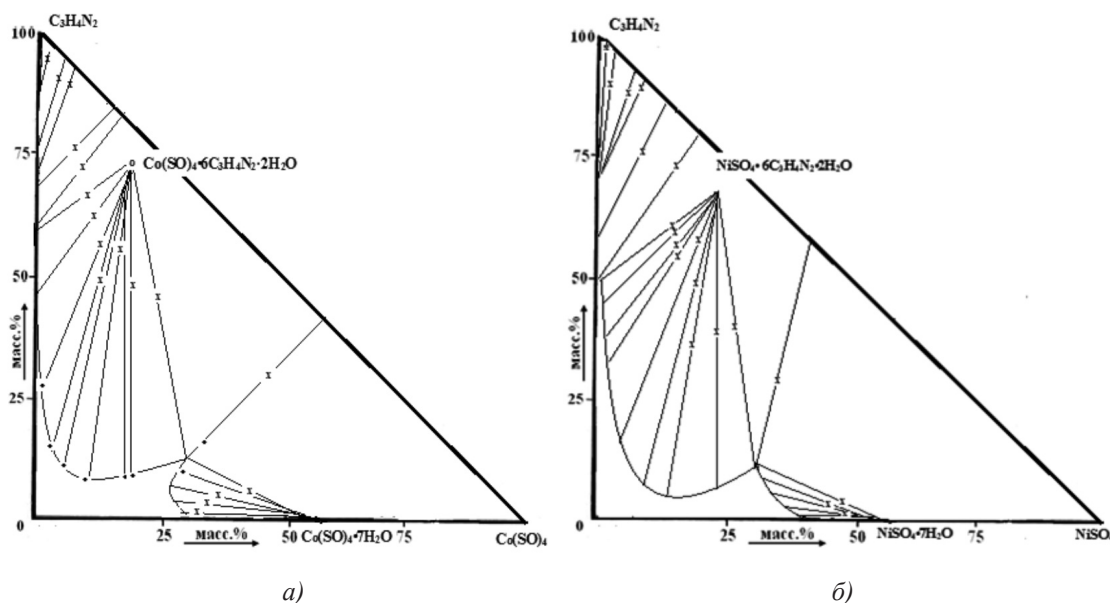


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системах: а) $CoSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$; б) $NiSO_4-C_3H_4N_2-H_2O$ при 25 °С

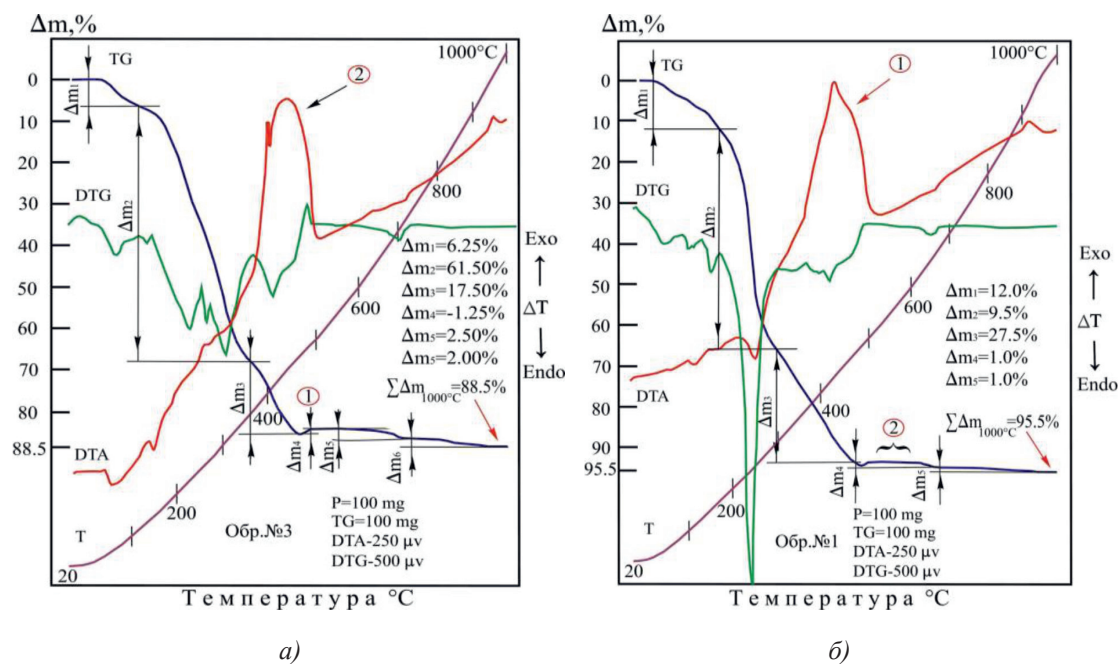


Рис. 2. Термограммы комплексов: а) $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$; б) $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

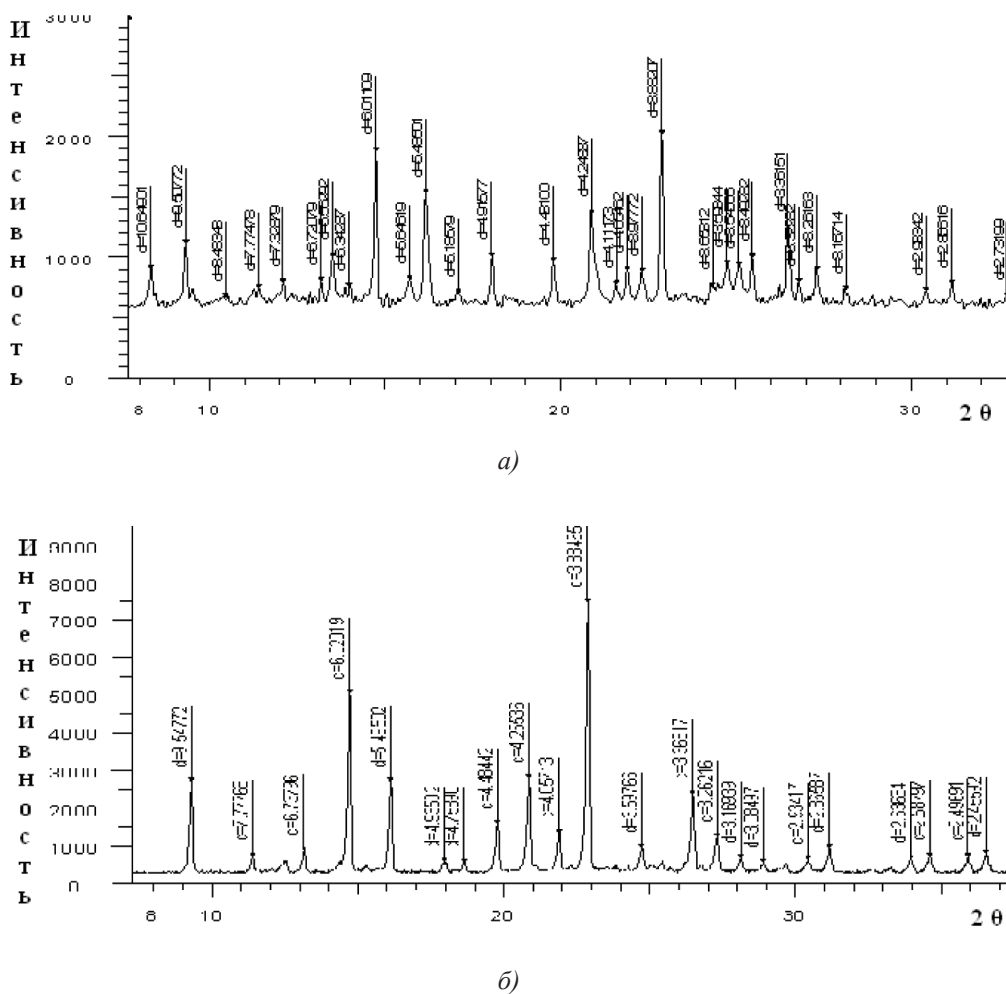


Рис. 3. Дифрактограммы соединений: а) $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

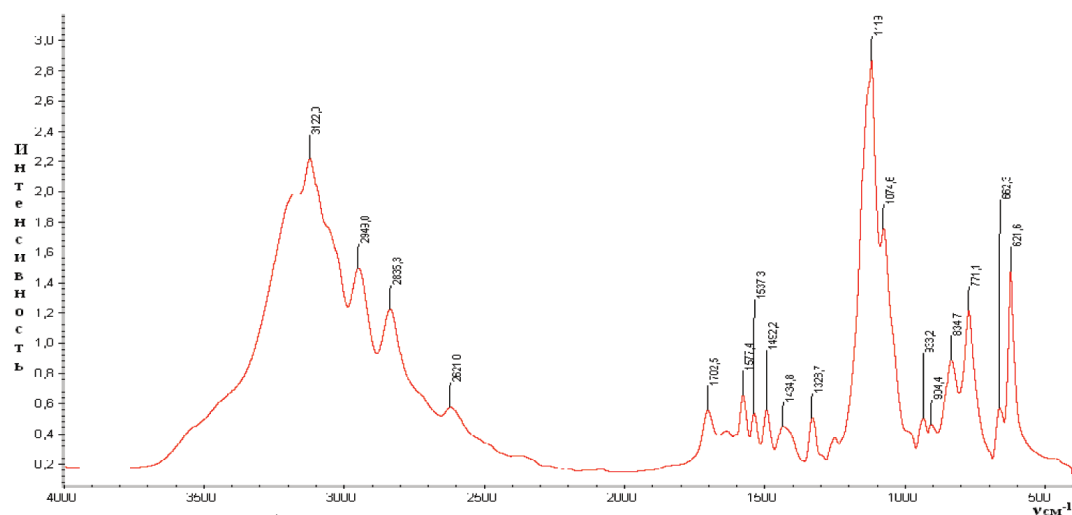
На термограмме комплекса $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ интенсивно разлагается в интервале температур от 55 до 400 °С с одним эндоэффектом с максимумом при 249 °С и одним большим экзоэффектом с максимумом при 413 °С: последний термоэффект, по-видимому, соответствует образованию оксидов, металлопродуктов разложения соединения (рис. 2, а).

Термограмма комплекса $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ отличается сложным характером термической деструкции (рис. 2, б). Потеря массы происходит в две стадии, от 40 до 390 °С и от 400 до 680 °С, что проявляется в появлении эндо- и экзотермических эффектов. Процесс разложения полностью заканчивается при 680 °С. Главными ста-

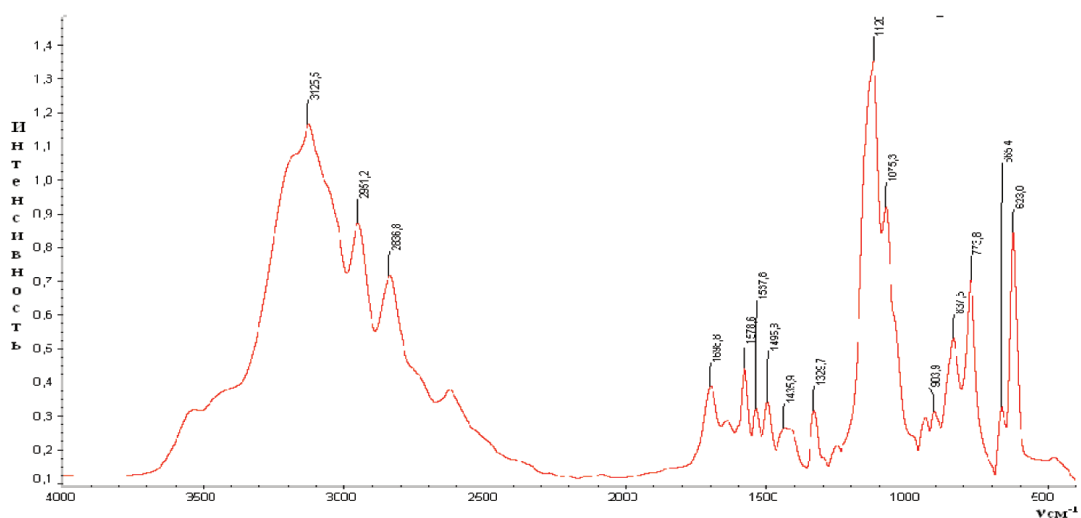
диями процесса термического разложения комплекса Ni (II) является отщепление молекулы имидазола: кристаллизационная вода выделяется отдельно при 120 °С.

На основе рентгенофазового анализа комплексов $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий, пространственные группы и число формульных единиц (рис. 3, а, б).

Рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллов: для комплекса $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ – $a = 8,4025 \text{ \AA}$; $b = 9,1270 \text{ \AA}$; $c = 9,9231 \text{ \AA}$; $\beta = 105,791^\circ$, пр.гр. = $P2/n_1$, $Z = 2$, а для комплекса $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ – $a = 9,6591 \text{ \AA}$; $b = 7,7666 \text{ \AA}$; $c = 6,8397 \text{ \AA}$; $\beta = 100,118^\circ$, пр.гр. = $P2/n_1$, $Z = 2$.



а)



б)

Рис. 4. ИК-спектры поглощения комплексов: а) $[\text{Co}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$; б) $[\text{Ni}(\text{Im})_6]\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

С целью определения строения координационного узла сульфатных комплексов использован метод ИК-спектроскопии.

При исследовании методом ИКС установлено, что в спектрах сульфатных металлокомплексов наблюдаются сдвиг в высокочастотную область колебательных поглощений валентных циклических $C=N$, $C=C$, $C-N$ – связей на 10–35 и 20–35 и на 15 см^{-1} , а также внеплоскостных колебаний имидазольного цикла на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$, что подтверждают координацию имидазола с металлами посредством пиридинового N-азота.

В комплексных соединениях $Co(II)$ и $Ni(II)$ состава 1:6:2 вода находится в виде кристаллогидратов, на что указывает присутствие в их спектрах полос поглощений кристаллизационной воды: ν_{OH} – при 3150 см^{-1} , δ_{non} при 1750 см^{-1} и ρ_{H_2O} при $540\text{--}510\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а, б).

А также в ИК-спектрах комплексов найдены широкие полосы в области $1020\text{--}1145\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными, а при $545\text{--}622\text{ см}^{-1}$ деформационными колебаниями сульфатогруппы. Форма и характер этих полос поглощения дает возможность предполагать, что сульфат-ион в комплексах сохраняет свою ионную форму, находясь во внешней сфере комплексов.

Таким образом, на основании данных элементного термического рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопией установлено, что в комплексах, состава 1:6:2 катионы.

$Co(II)$, $Ni(II)$ находятся в центре и координированы шестью атомами пиридинового азота от шести молекул имидазола, координационный полиэдр имеют октаэдрическую конфигурацию, а аква-, ацидо- лиганды расположены во внешней координационной сфере.

Выводы

Методом фазовых равновесий изучены взаимодействие сульфатов $Co(II)$, $Ni(II)$ с имидазолом в воднонасыщенной среде при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и найдены оптимальные условия выделения конгруэнтнорастворимых комплексов состава $[Co(Im)_6]SO_4 \cdot (H_2O)_2(I)$ и $[Ni(Im)_6]SO_4 \cdot (H_2O)_2(II)$.

Методами элементного, ДТА, РФА и ИК-спектроскопии установлены состав и строение полученных комплексов.

По данным порошковой рентгеновской дифракции определены кристаллические структуры комплексов (I) и (II). Полученные фазы соединений характеризуется моноклинной сингонией с параметрами элементарной ячейки, с пространственной группой $P2/n_1$.

Термогравиметрическим методом установлено, что процесс термической деструкции является многостадийным и включает процесс дегидратация комплексов, термолузу катионной и анионной части с окислением металлов до окислов.

Изучением ИК-спектров показано, что комплексы являются молекулярными соединениями с донорно-акцепторной связью, образованными при участии sp^2 гибридизированного атома азота гетерокольца, кристаллический тип – октаэдрический.

Список литературы

1. Карпов С.В., Еремкин А.В., Соленова Е.А., Павлова С.И. Синтез и исследование антимикробной активности ряда новых циалосодержащих производных никотиновой кислоты и имидазола // *Здравоохранение Чувашии*. 2013. № 4. С. 79–81.
2. Зырянов С.К., Леонов М.В. Терапевтическая значимость фармакокинетики противогрибковых средств // *Клиническая фармакокинетика*. 2006. № 1 (1). С. 49–63.
3. Тоимбетова Н.Р., Арзыбаева М., Малабаева А., Шыйтыева Н. Эффективность химедола при мониезиозе овец // *Российский паразитологический журнал*. 2018. Т. 12. № 2. С. 62–67.
4. Арзыбаев М.А., Дюшеналиева Ч.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтыева Н. Испытания биологической активности диаквадобензимидазола сульфата меди // *Актуальные проблемы болезни молодняка в современных условиях: сборник Международной конференции (Воронеж, 2002 г.)*, 2002. С. 45–49.
5. Kadavakollu S., Stailey C., Kunapareddy C.S., White S. Клотримазол как лекарство от рака: краткий обзор // *Med. Chem*. 2014. Вып. 4. С. 722–724. DOI: 10.4172/2161-0444.1000219.
6. 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.
7. Миленина М.В., Мусаев М.Б. Доклиническое тестирование нового отечественного супрамолекулярного комплекса триклабендазола на эмбриотропную активность // *Российский паразитологический журнал*. 2017. Вып. 3. Т. 41. С. 266–276.
8. Напалкова В.В., Бирюково Н.П. Оценка эмбриотоксических и тератогенных свойств триклабендазола суспензии // *Российский паразитологический журнал*. 2017. Вып. 3. Т. 41. С. 277–281.