

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМИДАЗОЛА С ХЛОРИДОМ МАРГАНЦА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°C

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

¹Малабаева Айнура Муратовна – младший научный сотрудник;

²Шыйтыева Насира – доктор химических наук, заведующий лабораторией,
лаборатория неорганической химии;

³Бердалиева Жылдыз Имакеевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

⁴Аламанова Элмира Азисбековна – младший научный сотрудник,

Институт химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики,
г. Бишкек, Кыргызская Республика

Аннотация: методом изотермической растворимости установлено образование комплексного соединения хлорида марганца с имидазолом состава $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$, который охарактеризован методом РФА, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

По данным РФА вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограммы, параметры элементарной ячейки, пространственная группа. Установлено, что кристалл комплекса принадлежит к моноклинной сингонии.

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

Термическая деструкция комплекса $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ протекает в несколько этапов и включает последовательные стадии диссоциации связей Mn–N с дальнейшим термолизом имидазольной части комплекса с образованием окиси марганца в качестве конечного продукта.

Ключевые слова: имидазол, хлорид марганца, метод растворимости, комплексное соединение, ИК спектр, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

Ионы переходных металлов играют важную роль в процессах комплексообразования, приводящих к образованию комплексов различной структурной конфигурации. Ион марганца в этом смысле особенно интересен, поскольку относится к центральным ионам комплексообразователям переменным координационным центрам, где координационное число колеблется от двух до семи.

При синтезе координационных соединений Mn(II) чаще всего используется N-, O-, S- содержащие полифункциональные лиганды, к числу которых относится и имидазол. Известно, что имидазол и его производные при взаимодействии с ионами металлов образует как дискретные, так и полиядерные комплексы [1, 2]. Во всех соединениях молекула имидазола проявляет монодентатные свойства.

В настоящей работе приведены данные синтеза, структуры и термические свойства комплексного соединения состава $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$.

С целью определения условий образования координационных соединений были изучены фазовые равновесия имидазола с хлоридом марганца в воднонасыщенной среде при 25°C.

Система хлорид марганца-имидазол-вода

Взаимодействие $MnCl_2$ с $C_3H_4N_2$ методом растворимости при 25°C нами изучено впервые. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. и на рис. 1.

Изотерма растворимости состоит из трех ветвей кристаллизации. Крайние ветви указывают на выделение в твердую фазу $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $C_3H_4N_2(Im)$ из насыщенных равновесных растворов. Прибавление неорганической соли приводит к повышению растворимости имидазола и перед началом кристаллизации новой твердой фазы концентрации имидазола достигнет 75 масс.%.
Вторая ветвь соответствует выделению нового соединения с соотношением исходных компонентов 1:6:4. Соединение содержит в своем составе 5,3 масс.% $MnCl_2$, 65,5 масс.% $C_3H_4N_2$ и 29 масс.% воды. Характер его растворимости конгруэнтный.

Таблица 1. Данные по растворимости в системе $MnCl_2 - C_3H_4N_2 - H_2O$ при 25 °C

№	Состав жидкой фазы, масс.%		Состав твердой фазы, масс.%		Кристаллизующаяся фаза
	$C_3H_4N_2$	$MnCl_2$	$C_3H_4N_2$	$MnCl_2$	
1	67,9	-	98,7	-	$C_3H_4N_2$
2	68,3	1,3	93,1	0,9	$C_3H_4N_2$
3	71,1	2,7	91,3	1,5	$C_3H_4N_2$
2	66,5	3,5	90,5	4,2	$C_3H_4N_2 + MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$
3	65,7	5,6	65,8	8,5	$C_3H_4N_2 + MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$
4	65,5	5,3	65,0	17,2	$MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$
5	66,8	3,5	60,4	16,6	$MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$

6	50,9	4,6	62,8	17,1	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	56,2	5	58,5	18,2	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
8	49,7	3,8	62,6	16,4	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9	41,7	3,5	36,4	17,6	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10	39,9	3,9	36,5	17,8	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
11	39,1	6,1	30,8	17,4	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
12	19,5	10,8	28,3	25,3	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
13	13,6	17,8	28,0	31,5	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
14	11,6	21,1	25,1	39,4	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15	10,8	31,3	22,9	41,2	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
16	9,9	36,3	19,2	44,6	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
17	4,2	43,1	22,9	55,4	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

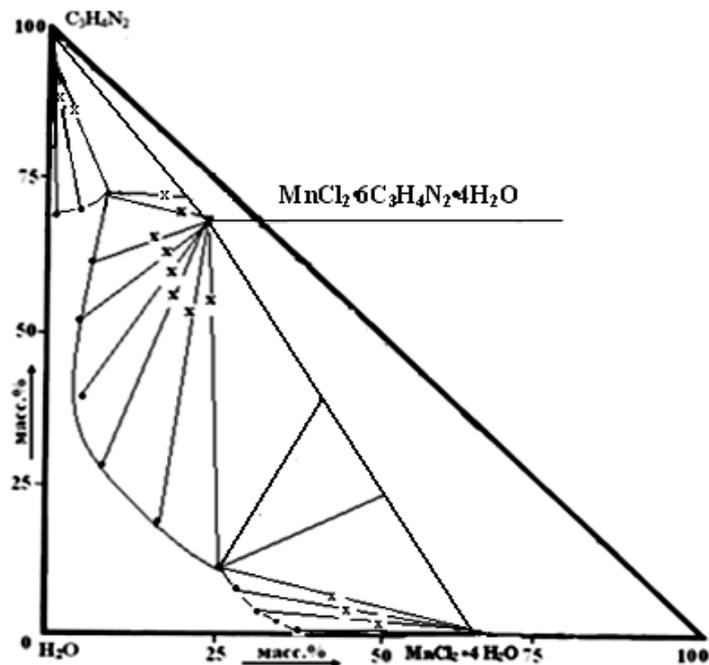


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{MnCl}_2 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С

Термограмма имидазола представлена на рис.2, которая в условиях непрерывного возрастания температуры наблюдается на кривой ДТА три эндотермических пика и одно экзотермическое проявление при 65, 75, 215 и 360°С.

Первый эндотермический эффект при 65°С связан с удалением в атмосферу адсорбированной влаги, вызвавшей потерю веса образца всего на 1%. Выход её из системы отмечен четко выраженным пиком в низкотемпературной части ДТG – кривой. Однако, ДТА – линия в пределах 65-70°С фиксирует этот процесс дегидратации в виде слабо выраженной ступени на нисходящей линии второго пика. Эндотермический эффект при 75°С не сопровождающийся изменением массы связан с плавлением чистого имидазола.

Третий эндотермический эффект при 215°С наиболее интенсивный, он обусловлен вскипанием расплавленного имидазола, при котором теряется 94,75% веса образца.

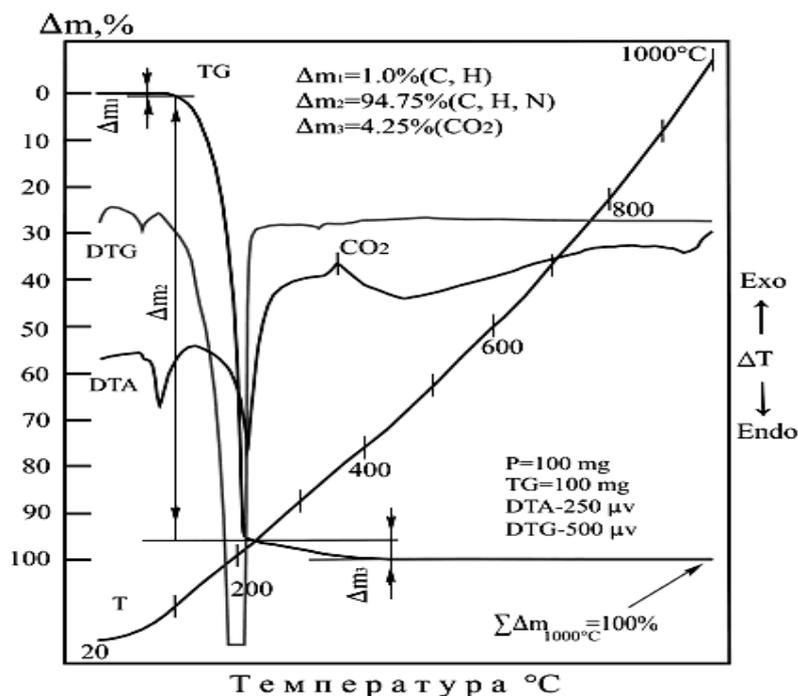


Рис. 2. Дериватограмма $C_3H_4N_2$

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 - CO_2 . 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.

При термогравиметрическом исследовании комплекса $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ установлено, что природа явно выраженных эндотермических эффектов, протекающих в пределах 70-90 и 90-285°C, связана с плавлением кристаллов $C_3H_4N_2$ и последующим кипением расплавленной массы (рис.3). К этим процессам приурочена дегидратация системы, способствовавшая активизации указанных физических реакций.

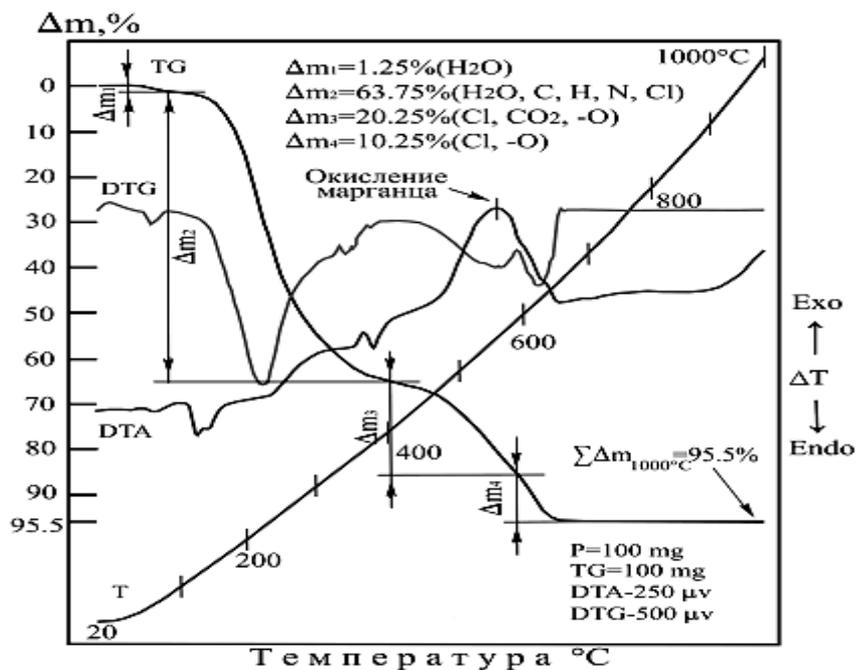


Рис. 3. Дериватограмма $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$

В конечной стадии разложения имидазола в составе комплекса наблюдается экзотермическое проявление (380°C), вызванное, по всей видимости, частичным взаимодействием азота с кислородом при участии в реакции хлористого марганца. Не исключена и возможность экзотермического взаимодействия углерода с атмосферным кислородом.

Разложение соли $MnCl_2$ протекает в два этапа - в пределах 400-595 и 595-660°C. Параллельно с диссоциацией и по мере удаления из системы хлора происходит окисление марганца (экзотермический эффект при 550°C) с участием атмосферного кислорода, которое завершается при 660°C. При этом общая потеря веса в окрестностях 1000°C исследуемого образца достигает 95.5%.

При интерпретации ИК спектра комплекса $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ показано, что признаком координации имидазола во внутренней сфере комплекса является смещение интенсивных полос деформационных и внеплоскостных колебаний имидазольного кольца при 660 и 1054 в высокочастотную область в ИК спектре комплекса (665 и 1070 cm^{-1}). Смещение полосы поглощения валентных колебаний гетерокольца (связь $C=N$: 1542 cm^{-1} в имидазоле) в ИК спектре комплекса к 1570 cm^{-1} указывает на участие в координационной связи с ионом-марганца пиридинового атома азота $N_{(3)}$.

Таким образом, проведенный ИКС анализ подтверждает монодентатный характер имидазола, который координирует ион марганца по атому азота в третьем положении имидазольного цикла.

Дифрактограмма комплекса $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ снята с целью установления кристалличности. При этом наблюдается, что комплекс имеет свою характерную рентгенограмму, свидетельствующую об его индивидуальности и кристалличности (табл. 2 рис. 5, 6).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и фазовый состав имидазола и комплексного соединения

$C_3H_4N_2$			$MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$		
I, %	$d, \text{Å}$	hkl	I, %	$d, \text{Å}$	hkl
1.0	9.29295		32.8	9.31840	1-0-0
4.7	6.90259		69.9	8.69078	0-0-1
1.4	5.84230		26.7	8.22817	0-1-0
2.2	4.74649	1-0-1	30.9	7.59048	-1-0-1
3.1	4.63125	1-1-0	20.6	6.45840	
37.4	4.35977	0-1-1	44.5	5.97215	0-1-1
76.9	4.27846	-1-1-1	37.4	5.83342	
3.6	3.81398		29.1	5.59813	-1-1-1
4.7	3.62045	0-0-2	23.3	5.37277	
3.7	3.53863		25.0	4.64234	1-1-1
100	3.44109	-2-1-1	40.5	4.15006	0-2-0
5.8	3.30350		75.8	4.07071	2-1-0
7.5	3.15031	-1-1-2	24.3	3.96693	-1-1-2
3.3	3.07722		74.3	3.82934	0-1-2
28.4	2.90644	-2-1-2	100.0	3.79218	-2-0-2
4.1	2.53551	3-1-0	44.3	3.63221	
1.6	2.48329		30.4	3.52520	
1.6	2.41304		53.7	3.42263	
1.5	2.32125		41.8	3.28312	1-1-2
2.7	2.28690		24.0	3.11708	
1.5	2.22709		41.7	2.97687	
1.2	2.13775		30.0	2.80017	
2.8	2.11147		22.1	2.72354	
1.8	2.07312	-3-2-3	22.5	2.66495	
1.3	2.04125		21.9	2.60751	
1.1	2.01552		22.3	2.47698	
1.4	1.87758		21.9	2.40900	
1.1	1.84678		21.8	2.34413	
4.7	1.75311		20.7	2.25469	
2.6	1.63792		25.7	2.16671	
1.3	1.61259		19.4	2.13003	
0.9	1.52178		17.0	1.69690	
			18.6	1.67362	

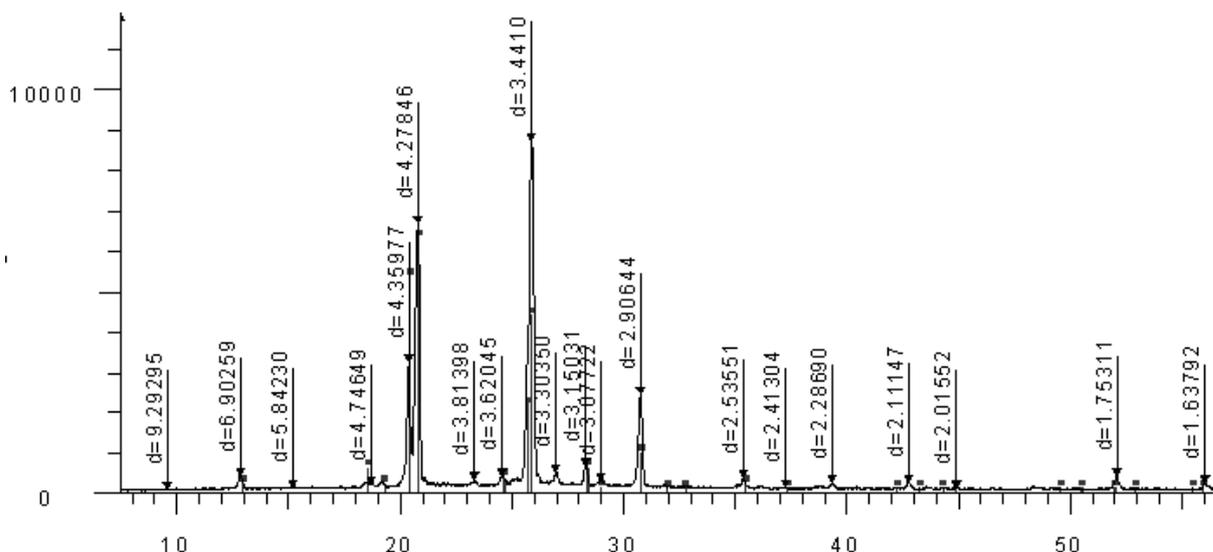


Рис. 5. Дифрактограмма $C_3H_4N_2$

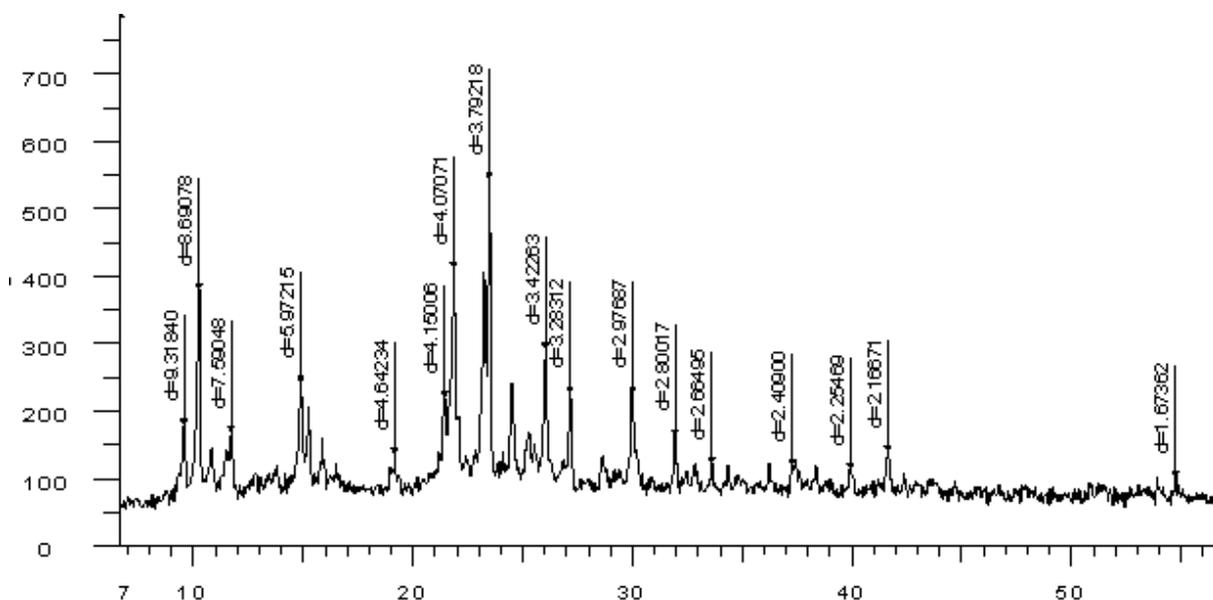


Рис. 6. Дифрактограмма $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$

На основе рентгенофазового анализа имидазола и его комплекса определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий.

Также рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллов имидазола и его комплекса: (для имидазола) $a=9,1641$; $b=5,4782$; $c=7,7284 \text{ \AA}$, $\beta=110,684^\circ$. Для комплекса $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$: $a = 9,7925 \text{ \AA}$; $b = 8,2826 \text{ \AA}$; $c = 9,1138 \text{ \AA}$; $\beta = 107,228^\circ$.

Установлено, что комплекс $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ кристаллизуется в моноклинной сингонии.

Список литературы

1. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Кузнецова Л.И., Богдашев Н.Н. // Успехи координационной химии азолов: Успехи химии, В.2.,Т. XLII, 1973. С. 177-200.
2. Гарновский А.Д., Осипов О.А., Булгаревич С.Б. // «Принцип ЖМКО и проблема конкурентной координации в химии комплексных соединений»: Успехи химии. В. 4. XLII, 1972.С. 648-678.