

Химия

УДК 546.56,546.71,546.74,546.73

Д.М. САТТУФ, Л.Е. ПОГОСЯН,
Р.Т. МКРТЧЯН, С.Н. АВАКЯН

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II), Mn(II), Co(II),
Ni(II) С ПОЛИДЕНТАНТНЫМ ЛИГАНДОМ

Синтезированы комплексные соединения хлорида меди(II), марганца(II), никеля(II) и кобальта(II) с метиловым эфиром 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты.

Применением различных физико-химических и физических методов исследования доказана индивидуальность синтезированных комплексов и охарактеризованы их свойства.

Переходные элементы и их разнообразные соединения широко применяются в различных областях народного хозяйства, науки и техники [1-3], среди которых главное место занимают комплексные соединения [4,5]. Однако, несмотря на общий прогресс химии комплексных соединений переходных металлов с ненасыщенными молекулами, до настоящего времени она остается относительно мало изученной областью. Поэтому в качестве объекта настоящего исследования мы выбрали комплексные соединения некоторых переходных элементов с полидентатным лигандом.

Для получения комплексов брали хлориды Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и растворяли в горячем этиловом спирте при интенсивном перемешивании растворов магнитной мешалкой и прибавляли эквимолярное количество лиганда C₈H₁₅NO₂. Все реакции проводили при постоянном перемешивании и в случае необходимости при нагревании. При этом образовывались микрористаллические осадки. Последние нанесли на фильтр, промывали спиртом, эфиром, высушивали на воздухе до постоянной массы. Выход ~ 80%.

При хранении вещества не претерпевают никаких изменений.

Полученные комплексные соединения имеют следующие формулы и цвета:

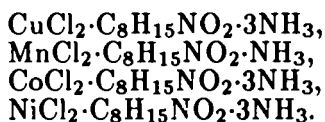
CuCl₂·C₈H₁₅NO₂·3H₂O—темно-зеленый,

MnCl₂·C₈H₁₅NO₂·H₂O—бежевый,

CoCl₂·C₈H₁₅NO₂·3H₂O—сине-фиолетовый,

NiCl₂·C₈H₁₅NO₂·3H₂O—зеленый.

При синтезе смешанных комплексов с аммиаком указанные соединения обрабатывали сухим газообразным аммиаком при комнатной температуре в течение часа. Аммиак всегда прибавляли с большим избытком, но постепенно. Не наблюдалось ни одного случая, чтобы аммиак вытеснял бы органический лиганд из соединений. Полученные смешанные комплексные соединения, по данным химического анализа, имеют следующие эмпирические формулы:



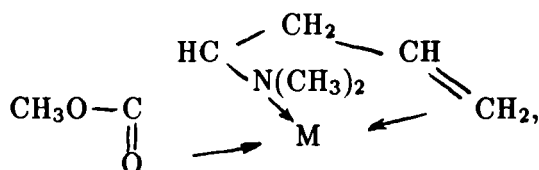
Индивидуальность полученных соединений доказана дифракционным методом Дебая-Шерера. По дифрактограмме определяли углы отражения для каждого максимума по формуле Вульф-Брегга $2d \sin \theta = n\lambda$. Рассчитывали межплоскостные расстояния.

Результаты расшифровки рентгенограмм приведены на рис.1.

Для характеристики свойств выделенных веществ определяли их плотность, pH водного раствора, получены кривые нагревания, ИК-спектры поглощения, измерены электропроводность, показатели преломления, рассчитана молекулярная рефракция M_R по формуле Лоренца-Лорентца. Полученные данные суммированы в таблице.

Сравнение полученных ИК-спектров поглощения показало, что частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$ преимущественно валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ несколько понижаются при переходе от спектра свободного лиганда к спектрам комплексов, что указывает на участие этих групп в образовании координационных связей с атомом металлов-комплексобразователей.

Анализ пространственных соотношений показывает, что в принципе возможно образование двух хелатных циклов в мономерном комплексе с одновременным участием в координации атома азота, атома кислорода карбонильной группы и двойной связи $\text{C}=\text{C}$ по типу



где M —атом металла-комплексобразователя. Остальные координационные места около атома металла дополняются молекулами воды или аммиака.

Термическую устойчивость соединений изучали на дериватографе ОД-102 системы Р. Паулик, Я. Паулик и Л. Эрдей [6]. Полученные дериватограммы представлены на рис.2.

Кривая нагревания комплексного соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ приведена на рис.2. При $100-180^\circ\text{C}$, как показали определение потерь массы на дериватограмме и анализ остатка, происходит отщепление 3NH_3 и 2CH_3 . При этом убыль массы на кривой ТГ составляет 28%, потеря массы при $220-510^\circ\text{C}$ —63%; вероятно, удаляется лиганд. Конечным продуктом разложения является оксид CuO (645°C), потеря массы составляет 76%.

На кривой нагревания комплекса марганца наблюдается эндотермический эффект при 210°C . На кривой ТГ убыль массы составляет 16%, что соответствует удалению 2CH_3 и 3NH_3 . При $300-570^\circ\text{C}$ отщепляется лиганд (потеря массы составляет 58%).

Дальнейшее нагревание приводит к разложению соединения с образованием оксида MnO . При 780°C потеря массы составляет 77%.

В случае комплекса никеля на кривой ДТА имеется эндотермический эффект при 160°C , что, очевидно, соответствует удалению 3NH_3 . При этом убыль массы на кривой ТГ составляет 15%.

Результаты измерения потери массы и химический анализ остатка показали уменьшенное содержание азота по сравнению с исходным веществом. При $100-160^\circ\text{C}$ появляется резкий запах амина. Таким образом, при 160°C остаток представляет соединение состава $\text{NiCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{15}$.

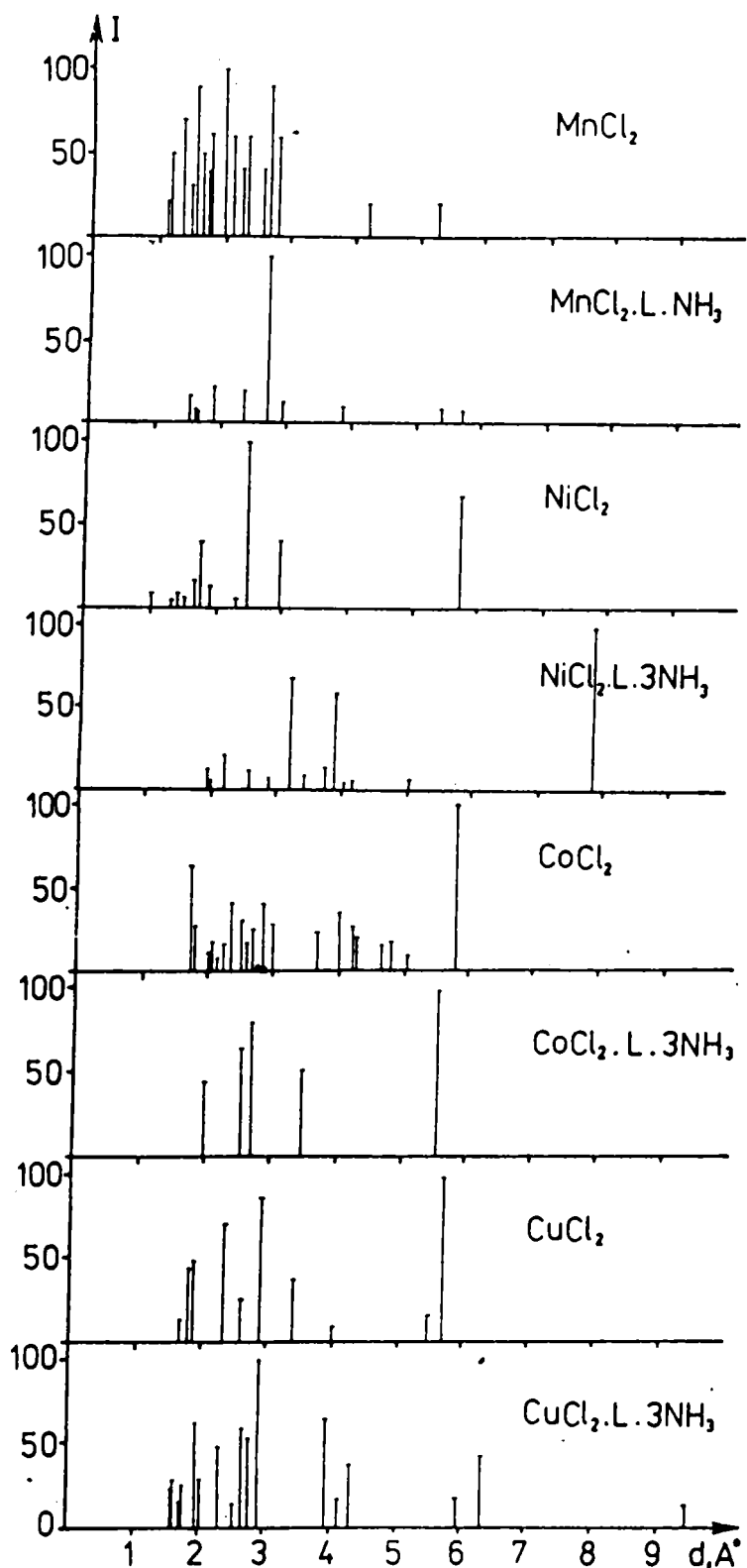


Рис. 1. Штрих-диаграммы полученных комплексов меди марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) с метиловым эфиром 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты (L) и аммиаком, а также исходных хлоридов меди(II), марганца(II), кобальта(II) и никеля(II).

Физико-химические свойства полученных комплексов

Соединение	плотность, г/см ³	Мол. объем, см ³ /моль	Электропроводность, см ⁻¹ Ом ² моль ⁻¹	Показатель преломления	Молекулярная рефракция	рН водн. р-ра	ИК-спектры, см ⁻¹		
							ν (C=O)	ν (C-N)	ν (C=C)
MnCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·NH ₃	1,744	172,018	244	1,555	55,211	6,75	1690	1162	1624
CuCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3NH ₃	1,786	192,049	228	1,653	70,304	6,10	1680	1150	1620
CoCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3NH ₃	1,955	172,890	250	1,644	64,129	6,60	1720	1158	1628
NiCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3NH ₃	2,297	147,018	230	1,647	53,435	6,30	1750	1200	1660
C ₈ H ₁₅ ·NO ₂	0,952	164,916							
MnCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·H ₂ O	1,703	176,747	235	1,580	58,820	6,41	1700	1160	1620
CuCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3H ₂ O	1,770	194,350	250	1,650	70,888	6,50	1680	1145	1626
CoCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3H ₂ O	1,899	178,515	230	1,660	65,979	6,33	1715	1160	1620
NiCl ₂ ·C ₈ H ₁₅ ·NO ₂ ·3H ₂ O	2,28	118,553	240	1,639	53,455	6,40	1680	1145	1626

$\cdot\text{NO}_2$, при 220°C начинается разложение органического лиганда (при 220°C потеря массы составляет 27%); вероятно, отщепляются 2CH_3 . Дальнейшее нагревание приводит к разложению комплекса с образованием в качестве конечного продукта оксида NiO ; при 480°C потеря массы составляет 61% и при 740°C — 77%.

Для комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 115°C наблюдается четко выраженный эндотермический эффект, сопровождаемый убылью 15% первоначальной массы, что соответствует потере воды.

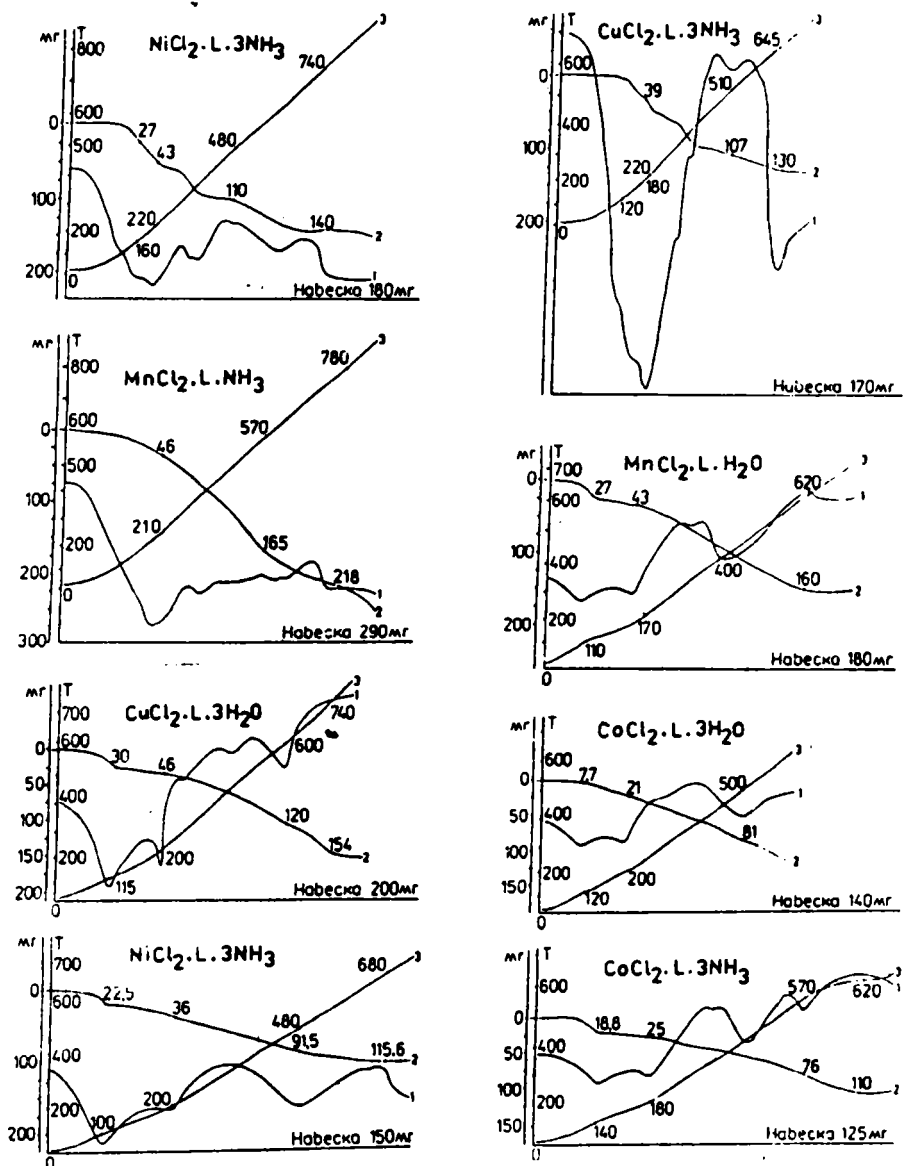


Рис. 2. Дериватогаммы комплексов меди(II), марганца(II), кобальта(II) и никеля(II) с метиловым эфиром 2-диметиламино-4-пентеновой кислоты (L).

Безводный комплекс устойчив до 200°C , о чем свидетельствуют го-

ривизонтальный участок ТГ-кривой и отсутствие термических эффектов на кривых ДТА.

При 200-210°С имеет место экзотермический эффект, сопровождаемый убылью массы, равной 23,29% от первоначальной, что соответствует разложению части органического лиганда. Образовавшийся хлорид устойчив до 600°С, после чего он разлагается эндотермически (потеря массы при температуре 740°С—77%).

За исключением $MnCl_2 \cdot C_8H_{15}NO_2 \cdot NH_3$ все комплексы содержат три молекулы кристаллизационной воды. При комнатной температуре на воздухе обезвоженные комплексы поглощают воду, обычно соответствующую количеству молекул воды, содержащейся в свежеприготовленных соединениях. Почти у всех изученных комплексов вода теряется в интервале 100–120°С, вторая ступень кривых ТГ соответствует потере двух молекул CH_3 . На этой ступени кривой ТГ согласно анализу состав оксидов соответствует формуле $MnCl_2 \cdot C_8H_9NO_2$. При температуре 480-570°С органический лиганд начинает полностью отщепляться.

При повышении температуры идет дальнейшее разложение до соответствующих оксидов.

При комнатной температуре (290 К) исследовали зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля.

Найденный эффективный магнитный момент для комплекса $NiCl_2 \cdot C_8H_{15}NO_2 \cdot 3H_2O$ равен 2,85 МБ. Это показывает, что в комплексах двухвалентного никеля два электрона остаются неспаренными; в этом случае комплекс должен иметь магнитный момент 2,82–2,83 МБ, что согласуется с полученными результатами. В случае комплекса двухвалентной меди характерна конфигурация с магнитным 1,9 МБ; следовательно, в процессе комплексообразования степень окисления меди(II) сохраняется.

Комплекс кобальта(II) оказался эффективным магнитным моментом, близким к чисто спиновому значению—4,7 МБ.

Значение магнитного момента для комплекса марганца находится в пределах 6,01–6,02 МБ. Следовательно, комплекс должен иметь пять неспаренных электронов. Значения определенных величин магнитных моментов указывают на то, что комплексы можно рассматривать как высокоспиновые соединения. Опытные данные по магнитным моментам комплексов двухвалентной меди(II), марганца(II), никеля(II) и кобальта(II) удовлетворительно согласуются с ожидаемым значением.

Кафедра неорганической химии

Поступила 9.01.1991

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яцимирский К.Б. Проблемы биоорганической химии.—М.:Знание, 1976, 63 с.
2. Шульпин Г.В. Мир необычных молекул.—М.:Наука, 1986, 170 с.
3. Эйхрон Г. Неорганическая биохимия.—М.:Мир, 1978, т.2, 719 с.
4. Машковский М.Д. Лекарственные средства.—М.:Медицина, 1972, 647 с.
5. Гольвина В.А. Основные понятия химии комплексных соединений.— М.:Изд-во АН СССР, 1961, 135 с.
6. Паулик Р., Паулик Я., Эрдей Л. Новый комплексный термоаналитический метод.—Будапешт, 1958.

Ջ.Մ.ՍԱՏՈՒՖ, Լ.Ե.ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ռ.Տ.ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս.Ն.ԱՎԱԳՅԱՆ

Cu(II), Mn(II), Ni(II) եւ Co(II) ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻԴԵՆՏԱՆՏԱՅԻՆ ԼԻԳԱՆԴԻ ՀԵՏ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սինթեզված են պղնձի (II) մանգանի (II) նիկելի (II) կոբալտի (II) քլորիդների կոմպլեքսային միացությունները 2-դիմեթիլամինո-4-պենտանային թթվի մեթիլային եթերի հետ: Տարբեր ֆիկիկա - քիմիական մեթոդներով ուսումնասիրված են ստացված միացությունների որոշ հատկությունները, ինչպես նաև բաղադրությունը և կառուցվածքը՝ օգտագործելով հետևյալ մեթոդները. ԻՆ-սպեկտրալ անալիզ, ռենտգենագրաֆիա, դերիվատոգրաֆիա:

J.M. SATOUF, L.E. POGHOSSIAN,
R.T. MKRTCHIAN, S.N. AVAKIAN

SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) WITH POLYDENT LIGANDS

S u m m a r y

Coordination compounds of chlorides of Cu(II), Mn(II), Co(II) and Ni(II) with methyl ether of 2-dimethylamino-4-pentane acid have been synthesized.

Using IR-spectral, X-ray and differential thermal analysis methods some physico-chemical properties of the obtained compounds have been studied.