

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co (II), Ni(II) С 3,3-ДИМЕТИЛ-5- N – ДИЭТИЛ -4-КАРБОМЕТОКСИ-1-ПРОПЕНОМ

В.А. Айрапетян, Р.Н. Енгибарян, М.Л. Ерицян

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна

Проведено исследование новых комплексных соединений между хлоридами и нитратами Co(II) и Ni(II) с 3,3-диметил-5-N-диэтил-4-карбометокси-1-пропеном. Приведены результаты физико-химического анализа комплексов. Синтезированные соединения исследованы методами термического и элементного анализов. Предложен вероятный механизм образования комплексов. На основании результатов исследований установлено, что между карбоксильной группой лиганда и центральным ионом металла имеет место координация из-за наличия d свободной орбитали в координационной сфере последнего. Данные электропроводности водных растворов комплексов говорят в пользу того, что координированный с центральным ионом лиганд существенно не влияет на электропроводность комплексов.

Ключевые слова: комплекс, 3,3-диметил-5-N-диэтил-4-карбометокси-1-пропен, лиганд, удельная электропроводность, структура.

Введение. Синтезу и изучению координационных соединений жизненно важных микроэлементов с биологически активными веществами посвящен ряд публикаций, из которых следует отметить работы [1-4].

Данное исследование посвящено изучению новых координационных соединений Co (II) и Ni(II) с таким биоактивным лигандом, как 3,3-диметил-5-N-диэтил-4- карбометокси-1-пропен (ДМКМП).

Результаты исследования. В результате взаимодействия $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с ДМКМП получены соединения, состав которых соответствует формулам $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NCoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NNiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В табл.1 приведены данные элементного анализа комплексных соединений.

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексов

Соединение	Цвет	Элементный состав, %					
		Найдено/вычислено					
		C	H	N	O	Cl	Me
$C_{12}H_{23}O_2NCoCl_2 \cdot 2H_2O$	Синий	41,98	6,71	4,08	9,38	20,70	17,20
		41,79	6,74	4,23	9,57	21,03	16,59
$C_{12}H_{23}O_2NCo(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Темно-розов.	31,37	5,81	10,6	32,33	-	14,96
		36,47	5,79	10,45	32,64	-	15,37
$C_{12}H_{23}O_2NNiCl_2 \cdot 2H_2O$	Желтый	41,98	6,71	6,71	9,33	20,70	17,20
		41,70	6,63	4,08	9,43	20,43	16,68
$C_{12}H_{23}O_2NNi(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	Светло-зелен.	36,38	5,81	5,81	5,81	-	14,90
		36,40	5,70	10,39	31,64	-	15,07

На ИК спектрах комплексных соединений обнаружены полосы поглощения $>C=O$ групп в области $1710...1685\text{ см}^{-1}$. Имеются также слабые смещения полос поглощения винильной группы в области $1650...1572\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса поглощения в области $3350...3480\text{ см}^{-1}$ говорит в пользу наличия кристаллогидрата в составе комплексов.

Термический анализ комплексов проводился с помощью пирометра Н.С. Курнакова с дифференциальной записью [5]. Результаты исследований представлены в табл.2.

Таблица 2

Термический анализ комплексов

Формула соединения	$t_{\text{плав}}, ^\circ C$	$t_{\text{разл}}, ^\circ C$
$C_{12}H_{23}O_2NCoCl_2 \cdot 2H_2O$	153	310
$C_{12}H_{23}O_2NCo(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	110	160
$C_{12}H_{23}O_2NNiCl_2 \cdot 2H_2O$	160	320
$C_{12}H_{23}O_2NNi(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	120	145

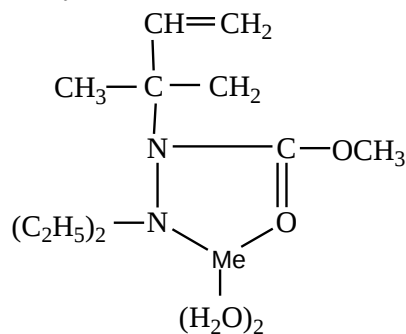
Результаты эквивалентной электрической проводимости и некоторые другие физико-химические данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты физико-химического анализа комплексов

Формула соединения	Плотность, г/см ³	рН водного раствора	Электропроводность, Ом ⁻¹ * см ⁻² моль ⁻¹
C ₁₂ H ₂₃ O ₂ NCoCl ₂ ·2H ₂ O	2,478	6,91	307
C ₁₂ H ₂₃ O ₂ NCo(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2,676	6,80	290
C ₁₂ H ₂₃ O ₂ NNiCl ₂ ·2H ₂ O	2,379	7,08	299
C ₁₂ H ₂₃ O ₂ NNi(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	2,676	6,91	309

На основании данных, приведенных в табл. 1-3, представим примерную структуру комплексов в следующем виде:



Me = Co(II) ; Ni(II)

Экспериментальная часть. ИК спектры комплексов исследовались на спектрофотометре UR-20 на призме CoF₂ на мазоке. Были использованы CoCl₂ × 4H₂O, Co(NO₃)₂ · 4H₂O, NiCl₂ · 4H₂O, Ni(NO₃)₂ · 4H₂O марки “ч. д. а.”. ДМКМБ получены согласно [6].

Синтез комплексов. C₁₂H₂₃O₂NCoCl₂(H₂O)₂·2H₂O и C₁₂H₂₃O₂NCo(NO₃)₂·2H₂O. 5,95 г (0,025 моль) CoCl₂ · 4H₂O [или 7,27 г (0,025 моль) Co(NO₃)₂ · 4H₂O], 5,7 г (0,03 моль) ДМКМП и 4...5 мл ацетона протирали до образования гомогенной однородной массы. Затем неоднократно промывали хлороформом и ацетоном. После чего высушивали под вакуумом 1,5...2 мм рт. ст. при 60...70 °С до постоянной массы.

Синтез комплексов C₁₂H₂₃O₂NNiCl₂·2H₂O и C₁₂H₂₃O₂NNi(NO₃)₂·2H₂O и их выделение проводили аналогично предыдущему примеру. Выходы количественные. Комплексы не растворяются в органических растворителях, но в воде растворимы.

Эквивалентная электропроводность комплексов вычислена согласно [7]:

$$\gamma = \frac{\chi \cdot 1000}{G},$$

где χ – удельная электропроводность; C – концентрация водного раствора компонентов, м/л.

Выводы. Синтезированы новые типы координационных соединений путем взаимодействия хлоридов и нитратов металлов Co(II), Ni(II) с биологически активным лигандом ДМКМП. Установлено, что лиганд с центральным ионом металла соединен координационной связью. Изучена электропроводимость синтезированных комплексов. Из полученных данных следует, что лиганд существенно не влияет на их ионный характер.

Литература

1. **Авакян С.Н., Айрапетян В.А.** Новые координационные соединения кадмия с 1,4-бис-диэтил-диамино-2-бутен лигандом // Мат. V Респ. сов. по неорг. химии / ЕГУ.- Ереван, 1977. - С. 128.
2. **Погосян Л.Е., Авакян С.Н.** Координационные соединения марганца, никеля, меди с биоактивными лигандами // Мат. V Респ. сов. по неорг. химии / ЕГУ. – Ереван, 1977. - С. 124.
3. **Азизов М.А., Худабердиев Э.Х., Алявия М.К.** Комплексные соединения железа (III), меди (II) с хиниофоном, никотиновой и п-аминобензойной кислотами // Коорд. химия. - 1981. - 7, 8.- С. 1209.
4. **Батыр Д.Г., Балоян Б.М., Попа Э.А., Харитонов Ю.Я.** Координационные соединения Mn (II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с гидразодикарбамидом (уразолом) // Коорд. химия.- 1981.- 7, 4.- С. 598.
5. **Авакян С.Н., Айрапетян В.А.** Новые координационные хелаты никеля и кобальта с ненасыщенными аминами //Мат. IV Респ. совещания по неорг. химии / ЕГУ.- Ереван, 1976. - С. 20.
6. **Балезин С.А.** Практикум по физической и коллоидной химии.- М.: Просвещение, 1972. - 280 с.
7. **Курнаков Н.С.** Избранные труды. Т. 2. - М., 1961. – 661 с.

*Поступила в редакцию 24.10.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

**Co (II), Ni(II)-ի եւ 3,3-դիմեթիլ-5-N-դիէթիլ-4-կարբոմեթօքսի-1-պրոպենի
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

Վ.Ա. Հայրապետյան, Հ.Ն. Ենգիբարյան, Մ.Լ. Երիցյան

Հետազոտվել է կոմպլեքսագոյացումը Co (II), Ni(II)-ի քլորիդների, նիտրատների և 3,3-դիմեթիլ-5-N-դիմեթիլ-4-կարբոմեթօքսի-1-պրոպենի միջև: Ուսումնասիրվել են սինթեզված կոմպլեքսների կառուցվածքը և բաղադրությունը տարրերի անալիզի, թերմիկ անալիզի և էլեկտրահաղորդականության մեթոդներով: Առաջարկվել է կոմպլեքսների առաջացման հնարավոր մեխանիզմը: Հետազոտությունների արդյունքների հիման վրա հաստատված է, որ լիգանդի կարբօքսիլային խմբի և մետաղի կենտրոնական իոնի միջև գոյություն ունի կոորդինացիոն վերջինիս կոորդինացիոն շրջանում d ազատ օրբիտալի առկայության արդյունքում: Կոմպլեքսների ջրային լուծույթների էլեկտրահաղորդականության տվյալները վկայում են, որ կենտրոնական իոնով կոորդինացված լիգանդը զգալի չափով չի ազդում կոմպլեքսների էլեկտրահաղորդականության վրա:

Առանցքային բառեր. կոմպլեքս, 3,3-դիմեթիլ-5-N-դիէթիլ-4-կարբոմեթօքսի-1-պրոպեն, լիգանդ, տեսակարար էլեկտրահաղորդականություն, կառուցվածք:

COMPLEX COMPOUNDS OF THE 3,3-DIMETHYL-5-N-DIETHYL-4-CARBOMETHOXY-1-PROPENE WITH Co(II) AND Ni(II)

V.A. Hayrapetyan, H.N. Yengibaryan, M.L. Yericyan

New complex compounds of the 3,3-dimethyl-5-N-diethyl-4-carbomethoxyl-1-propene with Ni (II) and Co(II) chlorides and nitrates are investigated. The results of the physico-chemical analysis of the complexes are introduced. By the methods of elemental and thermal analysis, the synthesized compounds are studied. The probable mechanism for the complex formation is proposed. Based on the investigation results, it is established that because of the presence of the d-free orbital in the coordination sphere of the latter, there is a coordination between the carboxyl group of the ligand and the central ion of the metal. The data of the electric conduction of the complex aqueous solutions are to the credit of the fact that the ligand coordinated with the central ion does not essentially affect the complex electric conduction.

Keywords: complex, 3,3-dimethyl-5-N-diethyl-4-carbmethoxyl-1-propene, ligand, specific electric conduction, structure.