УДК 547.491.8 + 547.732 +547.872

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Co(II), Ni(II), Cu(II) и Mn(II) С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

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. В литературе имеется достаточно много информации по комплексным соединениям на основе металлов переменной валентности и лигандов, отличающихся биологической активностью. В работах [1-4] описаны биоактивные комплексы, имеющие прикладное значение.

Данная работа посвящается синтезу новых комплексных соединений металлов переменной валентности, содержащих биологически активные лиганды.

В качестве комплексообразователей использованы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ соответственно. Биологически активными лигандами служили этиленгликоль-пиперидинацетат (ЭГПАц) и бутилморфолинилбензоат (БМБ).

Комплексообразование между вышеуказанными ингредиентами проводилось в спиртовом растворе. Состав и характеристики комплексов исследовались доступными информативными физико-химическими методами.

В табл. 1 представлены данные элементного анализа результатов реакций между вышеперечисленными солями и биолигандами. Определены плотности,

эквивалентная электрическая проводимость и сняты рентгенограммы полученных соединений (табл. 2,3).

На инфракрасных (ИК) спектрах лигандов наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонильной группы в области 1730…1740 *см*$^{-1}$, а на ИК спектрах комплексов - полоса поглощения той же группы в области 1570…1650 *см*$^{-1}$. Данный факт говорит в пользу того, что карбонильная группа лигандов участвует в координации с ионами металлов Co(II); Ni(II); Cu(II) и Mn(II) соответственно.

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексов

Соединение	Цвет	Элементный состав, % Найдено/вычислено			
		C	H	CI	Me
$C_{15}H_{21}O_3N. \cdot CoCl_2 \cdot 5H_2O$(I)	Тем.- роз.	36,78	6,54	14,02	12,02
		36,88	6,76	14,54	12,09
$C_{15}H_{21}O_3N \cdot Co(NO_3)_2 \cdot 5H_20$(II)	Фиолет.	32,08	5,94		10,67
		32,34	5,78		10,62
$C_{15}H_{21}O_3N \cdot Ni(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$(III)	Свет.-фиол	32,34	5,78	-	10,62
		32,49	5,96	-	10,66
$C_{11}H_{21}O_3N \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$(IV)	Тем.- роз.	34,08	6,39	18,32	16,54
		34,19	6,47	18,39	16,58
$C_{11}H_{21}O_3N \cdot MnCl_2 \cdot 3H_2O$(V)	Тем.- роз.	31,76.	7,00	17,16	33,18
		31,96	7,02	17,19	33,32

Таблица 2

Результаты физико-химического анализа комплексов

Формула соединения	Плотность	pH водного раствора	Электропроводность, *Ом*$^{-1}$.*см*^{2}*моль*$^{-1}$
$C_{15}H_{21}O_3NCoCl_2$	2,188	7,65	165,78
$C_{15}H_{21}O_3NCo(NO_3)_2$	2,479	7,54	254,24
$C_{11}H_{21}O_3NCuCl_2$	2,137	6,78	190,22
$C_{15}H_{21}O_3NNi(NO_3)_2$	2,020	7,50	244,18
$C_{11}H_{21}O_3NMnCl_2$	2,127	6,75	254,650

Таблица 3

Рентгенограммы комплексов

$C_{15}H_{21}O_3NCoCl_2$		$C_{15}H_{21}O_3NCo(NO_3)_2$		$C_{11}H_{21}O_3NNi(NO_3)_2$		$C_{11}H_{21}O_3NMnCl_2$		$C_{11}H_{21}O_3NCuCl_2$	
I	d A	I	d A	I	d A	I	d A	I	d A
3	5,274	30	6,750	30	6,754	41	4,740	10	5,907
9	4,764	44	4,502	43	4,582	46	4,578	6	4,087
8	4,754	87	3,148	81	4,197	74	3,214	39	3,426
21	3,479	100	2,928	100	3,140	97	4,714	8	2,666
10	2,847	43	2,627	43	2,962	37	2,850	22	2,657
24	2,857	34	2,440	34	2,440	15	2,634	10	2,474
47	2,42	45	2,249	65	2,240	50	2,603	7	2,075
14	2,252	54	2,159	41	2,180	43	2,520	6	2,066
12	2,240	41	1,152	40	2,154	26	2,454	12	1,610
11	2,254	27	1,148	27	2,148	27	2,157	8	1,474

На основании данных табл. 1-3 брутто формула комплексов представляется в виде

$$C_{15}H_{21}O_3N\cdot CoCl_2\cdot 5H_2O;\ C_{15}H_{21}O_3N\cdot Co(NO_3)_2\cdot 5H_2O;$$
$$C_{15}H_{21}O_3NNi(NO_3)\cdot 5H_2O;\ C_{11}H_{21}O_3NCuCl_2\cdot H_2O;$$
$$C_{11}H_{21}O_3NMnCl_2\cdot 3H_2O.$$

Получены мелкокристаллические вещества, растворяющиеся в воде и нерастворяющиеся в органических растворителях.

Экспериментальная часть. Рентгенограммы комплексных соединений были сняты на аппарате УРС-10 методом порошка в камере ПКД-57,3. Интенсивность линии на рентгенограммах оценивалась визуально по стабильной шкале. ИК-спектры комплексов исследовались на спектрофотометре UR-20 мазока с использованием на призме CaF_2.

Эквивалентная электропроводимость комплексов определена согласно [7] по формуле

$$\lambda = x\frac{1000}{c},$$

где x – удельная электропроводимость; с - концентрация водных растворов комплексов, *м/л.*

Плотность порошков комплексов определена гравиметрическим методом [8].

Получение соединения I (или IV, или V). В 50 *мл* диметилформамида (ДМФА) загружают 3,57 *г* (0,015 *моль*) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [или 2,55 *г* (0,015 *моль*)] $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или 3,03 *г* (0,015 *моль*) $MnCl_2 \cdot 4H_2$ и 3,34 *г* (0,015 *моль*) БМБ (только для $CoCl_2 \cdot 6H_2O$) или 3,22 *г* (0,015 *моль*) ЭГПАц [для ее реакции с $CoCl_2 \cdot H_2O$ (или $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $MnCl_2 \cdot 4H_2O$)].

Реакционная масса нагревалась до 60…65 ^0C, и при этой температуре перемешивание продолжалось 1,5…2 часа. Затем под вакуумом (10…15 *мм рт. ст*) при 55…60 ^0C отгоняют ДМФА и осадок промывают ацетоном и хлороформом. Сушат под вакуумом (1,5…2 *мм рт.ст*) до постоянной массы. Выходы продуктов реакции количественные.

Получение соединения II (или III). Реакция и выделение продуктов проводят согласно предыдущему примеру, только с той разницей, что 0,015 *моль* БМБ (или ЭГПАц) взаимодействует с 0,015 *моль* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ или $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Выходы продуктов количественные.

Выводы

1. Получены комплексные соединения Co(II) (или Ni(II), или Cu(II), или Mn(II)) с лигандами этилен гликоль пиперидин ацетата (ЭГПАц) и бутилморфолин бензоата (БМБ), имеющие следующий состав: $C_{15}H_{21}O_3N \cdot CoCl_2 \cdot 5H_2O$; $C_{15}H_{21}O_3NNi(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; $C_{11}H_{21}O_3N \cdot CuCl_2 \cdot H_2O$ и $C_{11}H_{21}O_3N \cdot MnCl_2 \cdot 3H_2O$. Изучены их свойства.
2. Установлено, что в водной среде центральные атомы присоединяют одну молекулу органического лиганда.
3. Полученные комплексные соединения растворяются в воде и не растворяются в органических растворителях.
4. Изучение ИК-спектров полученных соединений подтверждает тот факт, что комплексообразование происходит за счет карбонильной группы лигандов, участвующих в координации с ионами металлов: Co(II), Ni(II), Cu(II) и Mn(II).

Литература

1. **Авакян С.Н., Айрапетян В.А.** Новые координационные соединения кадмия с 1,4-бис-диэтил-диамино-2-бутенлигандом // Мат.V Респ. сов. по неорг. химии / ЕГУ. – Ереван, 1977.- С.128.
2. **Агабекян Г.С., Мушегян АВ.** // ДАН АрмССР. – 1965.- 40. - С. 107.
3. **Авакян С.Н., Мушегян А.В.** // ЖОХ.- 1966. - Т.36. - С. 563.

4. **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.
5. **Азизов М.А., Худалбердиев Э.Х., Алявия М.К.** Комплексные соединения железа (III), меди (II), с хиниофоном, никотиновой и п-аминобензойной кислотами // Коорд.химия. – 1981. -7,8. – С. 1203.
6. **Батыр Д.Н., Балаян Б.М., Харитонов Ю.Я.** Координационные соединения Mn // Коорд. химия. -1981. - Т.7, N 6. - С. 905.
7. **Авакян С.Н., Карапетян Р.А.** // ЖОХ. -1965.- Т XXXV, 333, 54. -С. 1194.
8. **Мастерюкова Т.А., Мепимтиева Т.А., Кабачник М.И.** // ЖОХ. -1965.- Т. XXXV. - С. 1197.

Поступила в редакцию 06.02.2015.
Принята к опубликованию 27.08.2015.

Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՆՈՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԲԻՈԱԿՏԻՎ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

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

Հետազոտվել է կոմպլեքսագոյացումը Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) քլորիդների, նիտրատների և լիգանդների՝ էթիլեն գլիկոլ պիպերիդ ինացետատի, բութիլ մորֆոլինիլ բենզոատի միջև: Ուսումնասիրվել են սինթեզված կոմպլեքսների կառուցվածքը և բաղադրությունը էլեմենտային, թերմիկ անալիզի, ռենտգենա-կառուցվածքային և էլեկտրահաղորդականության մեթոդներով: Առաջարկվել է կոմպլեքսների առաջացման հնարավոր մեխանիզմը:

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

NEW COMPLEX COMPOUNDS OF METALS Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Mn(II) WITH BIOACTIVE LIGANDS

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

The complexation between chlorides and nitrates of metals Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and bioactive ligands such es ethylenglycolpiperidynacetate and buthylmorfolinylbenzoate was studied. The structures of synthesized chelate complexis were investigated by the methods of elemental analisis, X-ray crystallography and electrical conductivity. The possible mechanism of obtaining compounds was suggested.

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