

3. Зайцев Б. Е., Матюшенко В. В., Ковальчукова О. В., Мигачев Г. И. // Журн. неорган. химии. 1994. № 2 (39). С. 270—275.

4. Зайцев Б. Е., Матюшенко В. В., Ковальчукова О. В., Поплавский А. Н. // Коорд. химия. 1994. № 3. С. 222—225.

5. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.

УДК 541.49

Т. В. КОВАЛЬЧУК, А. Т. ГРЕСЬ,
Н. В. ЛОГИНОВА, Г. И. ПОЛОЗОВ,
Н. П. ОСИПОВИЧ, А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ,
И. И. АЗАРКО, Р. А. ЖЕЛДАКОВА

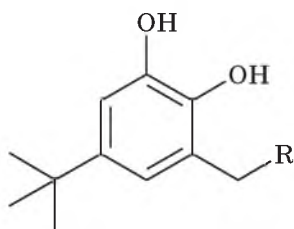
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Mn(II) С ОСНОВАНИЯМИ МАННИХА

Известно, что комплексы Mn(II) с некоторыми органическими лигандами характеризуются противовоспалительной, антипролиферативной, антивирусной, антибактериальной и антифунгальной активностью, а также способностью имитировать функции одного из важнейших ферментов — супероксиддисмутазы [1, 2]. В целях расширения области поиска новых биоактивных комплексов Mn(II), в частности, потенциальных химиотерапевтических агентов, представляет интерес исследование комплексов ионов Mn(II) с основаниями Манниха.

Цель данной работы — изучение комплексообразования ионов Mn(II) с основаниями Манниха, синтез комплексов на их основе, а также определение состава и геометрии координационных узлов комплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения комплексообразования ионов Mn(II) с основаниями Манниха использовали лиганды, общая структурная формула которых приведена. Общая структурная формула оснований Манниха:



R=NC₄H₈ — 5-*tert*-бутил-3-(пирролидин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (I), R=NC₅H₁₀ — 5-*tert*-бутил-3-(пиперидин-1-ил)-1,2-дигидроксибензол (II), R=NC₆H₁₂ — 5-*tert*-бутил-3-(азенон-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (III), R=NC₄H₈O — 5-*tert*-бутил-3-(морфолин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (IV), R=NC₄H₈NCH₃ — 5-*tert*-бутил-3-(4-метилпиперазин-1-илметил)-1,2-дигидроксибензол (V).

Изучение комплексообразования ионов Mn(II) проводили методом рН-метрического титрования в водно-этанольном растворе (1:1) и атмосфере аргона с помощью иономера И—130. Для расчета по данным эксперимента констант устойчивости образующихся в растворе комплексов использовали известный алгоритм расчета [3]; совместное решение системы уравнений, описывающих протекающие равновесные процессы, осуществляли в программе MathCad.

Синтез металлокомплексов осуществляли по методике [4]. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН—3 (CuK_α-излучение). ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре FT-IR «Nicolet 380» фирмы «Thermo Electron Corporation» с использованием «Smart Performer» в диапазоне 4000—400 см⁻¹. Термограммы записывали на приборе NETZSCH STA 449 °С при изменении температуры от 20 °С до 450 °С со скоростью 5 град/мин. Элементный анализ выполнен в лаборатории Института физики НАН Беларуси согласно стандартным методикам [5]. Оптические спектры поглощения растворов лигандов и их металлокомплексов в ацетонитриле записывали на спектрофотометре SPECORD M500 в диапазоне длин волн 220—900 нм с точностью ±2 нм с использованием стандартной (1 см) кюветы. Спектры ЭПР кристаллических образцов регистрировали на приборе Varian E-112 (X-диапазон; 9,3 ГГц) при температуре кипения жидкого азота (77 К) и при комнатной температуре. В качестве стандартов использовали 1,1-дифенил-2-пикрилгидразильный свободный радикал и ион Mn²⁺ в решетке MgO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение комплексообразования в водно-этанольном растворе ионов Mn(II) с вышеуказанными лигандами показало, что в условиях эксперимента образуются комплексы состава Mn(II) : лиганд = 1 : 2, а их константы устойчивости изменяются в интервале $1,26 \cdot 10^5 + 8,71 \cdot 10^5$.

С использованием разработанной нами методики синтеза [4] выделены в кристаллическом состоянии комплексы Mn(II) с лигандами I—V. Эти комплексы нерастворимы в воде, диэтиловом эфире, нитрометане и хлороформе, однако хорошо растворимы в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Согласно данным рентгенофазового анализа, продукты синтеза характеризуются воспроизводимыми наборами межплоскостных расстояний, что позволяет считать их новыми индивидуальными химическими соединениями.

Величины молярной электропроводности ($\Lambda_{\text{мол}} = 4,2 + 8,8 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), измеренной в ацетонитриле для всех синтезированных комплексов, позволяют рассматривать их как нейтральные соединения и неэлектролиты.

Результаты элементного анализа (табл. 1) свидетельствуют об образовании комплексов, состав которых соответствует общей формуле Mn(L)₂(H₂O)₂ (где L = лиганды I—V).

На кривых ДТА комплексов с ионами Mn(II) в области температур 60—150 °С присутствуют эндотермические пики, что свидетельствует о координационном связывании молекул воды с ионами металла и подтверждает результаты элементного анализа (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты химического элементного анализа
металлокомплексов Mn(II) с лигандами I—V**

Комплекс	Брутто-формула	Содержание элементов (вычислено/найдено, %)			
		C	H	N	Mn
Mn(L ^I) ₂ (H ₂ O) ₂	C ₃₀ H ₄₈ N ₂ O ₆ Mn	61,17/61,26	8,09/8,17	4,70/4,76	8,71/8,80
Mn(L ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂	C ₃₂ H ₅₄ N ₂ O ₆ Mn	62,34/62,36	7,68/8,77	4,46/4,55	8,84/8,93
Mn(L ^{III}) ₂ (H ₂ O) ₂	C ₃₄ H ₅₈ N ₂ O ₆ Mn	63,29/63,37	8,91/9,00	4,23/4,35	8,42/8,54
Mn(L ^{IV}) ₂ (H ₂ O) ₂	C ₃₀ H ₅₀ N ₂ O ₈ Mn	58,00/58,09	7,96/8,07	5,24/4,52	8,79/8,88
Mn(L ^V) ₂ (H ₂ O) ₂	C ₃₂ H ₅₆ N ₂ O ₆ Mn	59,39/59,46	8,59/8,67	4,23/4,34	8,47/8,52

Таблица 2

**Полосы поглощения (ν , см⁻¹) в ИК-спектрах
лигандов I—V и их комплексов с Mn(II)**

Соединение	$\nu(\text{—OH})$	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C—N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{Mn—N})$	$\nu(\text{Mn—O})$
L ^I	3409 сл	1189 ср, 1119 ср, 1102 ср	1301 ср	1608 сл, 1490 ср	—	—
Mn(L ^I) ₂ (H ₂ O) ₂	3336 с	1199 сл, 1048 ср	1276 ср	1549 сл, 1483 ср	418 ср	520 ср, 508 ср
L ^{II}	3402 ср	1197 ср, 1188 ср, 1152 ср, 1097 ср, 1028 сл	1307 ср	1608 сл, 1490 ср	—	—
Mn(L ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂	3365 сл	1152 сл, 1034 ср, 1017 ср	1280 ср	1548 сл	490 сл	527 ср
L ^{III}	3380 ср	1192 ср, 1089 ср	1305 ср	1600 сл	—	—
Mn(L ^{III}) ₂ (H ₂ O) ₂	3290 сл	1017 сл	1276 сл	1484 ср	505 сл, 420 ср	531 ср, 516 сл
L ^{IV}	3375 ср	1191 ср, 1127 сл, 1107 с, 1070 ср, 1030 ср	1299 ср, 1272 ср	1605 сл, 1492 ср	—	—
Mn(L ^{IV}) ₂ (H ₂ O) ₂	3310 ср	1116 с, 1049 ср, 1003 сл	1278 ср	1465 ср	506 сл, 432 сл	549 ср, 522 ср
L ^V	3385 ср	1167 ср, 1146 ср, 1135 ср, 1114 ср, 1081 сл, 1012 ср	1299 ср	1596 сл, 1516 ср	—	—
Mn(L ^V) ₂ (H ₂ O) ₂	3330 ср	1145 ср, 1004 ср	1279 ср	1554 ср	420 ср	550 сл, 510 ср

Для определения состава координационных узлов комплексов использовали метод ИК-спектроскопии. В спектрах лигандов I—V и их Mn(II)-комплексов можно выделить несколько общих черт. Так, в области 3375—3409 см⁻¹ спектров лигандов наблюдается одна полоса, обусловленная межмолекулярными водородными связями с участием фенольных гидроксильных групп (табл. 2) [6]. В спектре комплексов происходит ее уширение и смещение в низкочастотную область, что указывает на участие молекул воды и фенольных гидроксильных групп в координации к ионам металла.

Смещение в спектре комплексов Mn(II) полосы C—O валентных колебаний в область низких частот также подтверждает координационное связывание лигандов I—V с ионами Mn(II) через атомы кислорода фенольных гидроксильных групп. Низкочастотное смещение полос колебаний связей C—N свидетельствует об участии атома азота в формировании координационных узлов комплексов. Кроме того, наличие новых полос в области 549—420 см⁻¹ в спектрах комплексов указывает на образование связей M—O и M—N [6].

В спектрах ЭПР комплексов Mn(II) с лигандами I—V наблюдается относительно широкий сигнал ($\Delta H = 200 \div 250$ Гс) с *g*-фактором $g_{\text{iso}} = 2,015 \div 2,040$, характерный для низкоспиновых комплексов Mn(II), в которых отсутствует взаимодействие между атомами марганца, а координационные полиэдры MnN₂O₄ имеют октаэдрическую форму.

Геометрия координационных узлов комплексов Mn(II) с лигандами I—V была определена на основании анализа электронных спектров поглощения, основные характеристики которых приведены в табл. 3 [7]. В целом, исследованные спектры являются типичными для низкоспиновых комплексов Mn(II) с лигандами сильного поля.

Таблица 3

Основные характеристики электронных спектров поглощения комплексов Mn(II) и их координационные узлы

Комплекс	Хромофор	Полосы поглощения, λ_{max} , нм	Форма координационного узла
Mn(L ^I) ₂ (H ₂ O) ₂ , Mn(L ^{II}) ₂ (H ₂ O) ₂ Mn(L ^{III}) ₂ (H ₂ O) ₂ Mn(L ^{IV}) ₂ (H ₂ O) ₂ Mn(L ^V) ₂ (H ₂ O) ₂	MnN ₂ O ₄	650—670 (Mn(II) → (πO) ПЗМЛ); 530—570 (<i>d—d</i>); 410—470 (O _{phen} → Mn(II) ПЗЛМ); 360—380 sh (N(σ) → Mn(II) ПЗЛМ), 275—280 (ВПЛ)	Октаэдрическая

Для синтезированных комплексов было проведено микробиологическое исследование в отношении культуры *Mycobacterium smegmatis* и установлен уровень активности (МИК ≤ 10 мкг/мл), значительно превышающий активность тетрациклина и сопоставимый с активностью стрептомицина.

ВЫВОДЫ

1. Ионы Mn(II) образуют в водно-этанольном растворе комплексы с основаниями Манниха I—V, которые характеризуются константами устойчивости $1,26 \cdot 10^5 \div 8,71 \cdot 10^5$ и отношением Mn(II) : L = 1 : 2; состав всех синтезированных комплексов Mn(II) соответствует общей формуле Mn(L)₂(H₂O)₂.

2. Комплексы Mn(II) с лигандами I—V, согласно данным спектроскопического исследования, имеют октаэдрическую форму координационных узлов состава MnN_2O_4 .

3. Активность комплексов Mn(II) в отношении *Mycobacterium smegmatis* значительно превышает активность тетрациклина и сопоставима с активностью стрептомицина.

ЛИТЕРАТУРА

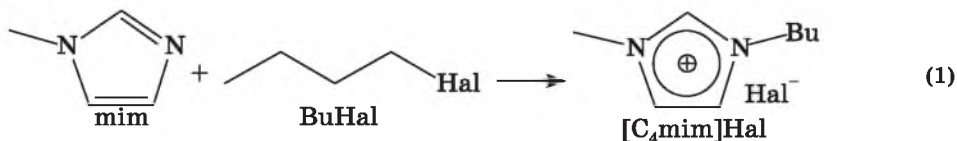
1. *Gielen M., Tiekink E. R. T. (eds.) Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine.* Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 598 p.
2. *Chew K.-B., Tarafder M. T. H., Crouse K. A. et al. // Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 1385—1392.
3. *Гурский Д., Турбина Е. MathCAD для студентов и школьников.* СПб., 2005. 400 с.
4. *Loginova N. V., Koval'chuk T. V., Osipovich N. P. et al. // Polyhedron.* 2008. Vol. 27. P. 985—991.
5. *Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.* М.: Химия, 1975. 223 с.
6. *Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
7. *Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.* Т. 2. М.: Мир, 1987. 443 с.

УДК 544.31; 544.27; 544.22

Е. В. ПАВЛЕЧКО, А. Г. КАБО,
А. В. БЛОХИН, Г. Я. КАБО

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОДОБИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Энтальпии реакции синтеза (1) галогенидов 1-бутил-3-метилимидазолия (*mim*) являются ключевыми величинами в термодинамике ионных жидкостей (ИЖ). Значения $\Delta_r H$ необходимы для проектирования реакторов синтеза, в которых реализуются сильно экзотермичные процессы, а также расчета $\Delta_r H$ ИЖ, их энтальпий испарения $\Delta_{исп} H$ и давления насыщенного пара.



Существует несколько фундаментальных проблем в определении энтальпии образования ИЖ из калориметрических измерений. При калориметрическом определении энтальпии сгорания ИЖ требуются высокочистые образцы ИЖ, по-