

УДК 54.05:542+541.572.54+54.022-547.022+543.226+54-438

ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ МЕЛЕМА И МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

М.Л. Ериця́н¹, Н.О. Зулу́мян^{1,2}, А.В. Мирзаханя́н¹,
С.С. Саканя́н¹, А.Р. Исаакя́н²

¹Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна,
Ереван

²Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения,
Ереван

Исследованы реакции между мелемом и ацетатами металлов Ni(II), Fe(II) и Mn(II). Установлено, что в результате указанного взаимодействия образуются комплексы хелатного типа. С целью выяснения гибридных состояний ионов металлов в комплексах определены их эффективные магнитные моменты. Синтезированные комплексы исследованы ПМР- и ИК-спектроскопией, методом дифференциально-термического анализа, определен их элементный состав.

Ключевые слова: мелем, хелат, гептазин, металокомплекс.

Авторами работ [1–6] исследованы комплексы, полученные взаимодействием азотсодержащих гетероциклических лигандов с ионами металлов. В литературе практически отсутствует информация относительно комплексообразования между гептазинами, в частности, мелемом (Me) и солями металлов переменной валентности.

Данная работа посвящена исследованию комплексообразования между Me и ацетатами Ni(II), Fe(II) и Mn(II) методом Фарадея для определения эффективных магнитных моментов комплексов, методами ИК-спектроскопического и дифференциально-термического анализов (ДТА).

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались ацетаты металлов Ni(OOCCN₃)₂·4H₂O, Mn(OOCCN₃)₂·4H₂O, Fe(OOCCN₃)₂·4H₂O марки «ч.д.а.» и Me, перекристаллизованный из водных и этаноловых растворов. Перед осуществлением комплексообразования готовились смеси из ацетатов металлов и Me, взятых в количестве 6.22 г (0.025 моля) Ni(OOCCN₃)₂·4H₂O, 6.125 г (0.025 моля) Mn(OOCCN₃)₂·4H₂O и 6.15 г (0.025 моля) Fe(OOCCN₃)₂·4H₂O, соответственно, после чего добавлялось 10 мл диметилформаида. Синтез проводился под давлением 0.1 МПа в среде воздуха и при температуре 55–60°C путем интенсивного перемешивания до образования однородной массы. Затем

полученные продукты неоднократно промывались водно-спиртовой смесью (1:1 по объему) и ацетоном, высушивались под вакуумом (1.5–2 мм рт ст) при 70-75°C до получения постоянной массы. Выходы комплексов Me с ионами металлов составляли: Ni²⁺ – 78, Fe²⁺ – 83.5 и Mn²⁺ – 74%, соответственно.

Эффективные магнитные моменты комплексов вышеприведенных металлов определялись по формуле [7]:

$$\mu_{\text{эф}} = 2.84 \cdot \sqrt{(\chi_g \cdot M + \Delta\chi_M) \cdot (T \pm \theta)}, \quad (1)$$

где χ_g – удельная магнитная восприимчивость; M – молекулярная масса комплекса; $\Delta\chi_M$ – молярная диамагнитная поправка, T – абсолютная температура, $\Delta\chi_M$ определялась по методу Паскаля [8] и равнялась $92.1 \cdot 10^{-6}$; θ – величина, которая определяется согласно уравнению:

$$\theta = \frac{\chi_{g1} \cdot T_1 - \chi_{g2} \cdot T_2}{\chi_{g1} - \chi_{g2}}, \quad (2)$$

где χ_{g1} и χ_{g2} – удельная восприимчивость комплекса при температурах T_1 и T_2 ; χ_g определялась по уравнению Кюри-Вейса [8]:

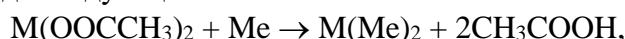
$$\chi_g = \frac{C}{T + \theta}, \quad (3)$$

где C – постоянная Кюри.

ИК-спектры суспензий комплексов, заранее приготовленных в вазелиновом масле, были получены на спектрофотометре «SPECORD 75IR». ПМР спектры комплексов получены на Фурье ЯМР-спектрометре AVANCE III HD 700 с криодатчиком типа QCI. При снятии спектров в качестве растворителя порошкообразных образцов хелатных комплексов использовался диметилсульфоксид. ДТА комплексов металлов Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ с Me был проведен на дериватографе «DERIVATOGRAPH Q-1500D» фирмы MOM (Венгрия) в среде воздуха со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

Брутто-реакцию между ацетатами металлов и Me можно представить в виде следующей схемы:



где $M = \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$.

Для оценки гибридизации между ионами вышеприведенных металлов и лигандом (Me) был использован метод Фарадея [7], в результате чего была определена удельная, молярная, магнитная восприимчивость и эффективные магнитные моменты комплексов.

В табл. 1 приводятся численные значения χ_g и χ_M комплексов при разных температурах. Как следует из данных табл. 1, ионы металлов в комплексах с мелемом парамагнитны.

Используя приведенные в табл. 1 данные и уравнение (1), определены эффективные магнитные моменты комплексов (табл. 2).

Таблица 1

Значения χ_g и χ_M комплексов при разных температурах

Т, К	Ni(Me) ₂		Fe(Me) ₂		Mn(Me) ₂	
	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^5$
77.0	24.62	1253.1	75.85	3868.35	110.19	5652.7
100.0	18.96	965.0	58.4	2978.4	84.85	4352.8
150.0	12.64	643.4	38.9	1983.9	56.56	2901.5
200.0	9.48	483.5	27.8	1417.8	42.42	2176.1
240.0	7.9	402.1	24.34	1241.3	35.35	1813.4
300.0	6.3	320.7	19.59	999.1	28.28	1450.8

* χ_M –молярная магнитная восприимчивость: $\chi_M = \chi_g \cdot M$ (M – мол. масса комплекса)

Таблица 2

Эффективный магнитный момент комплексов

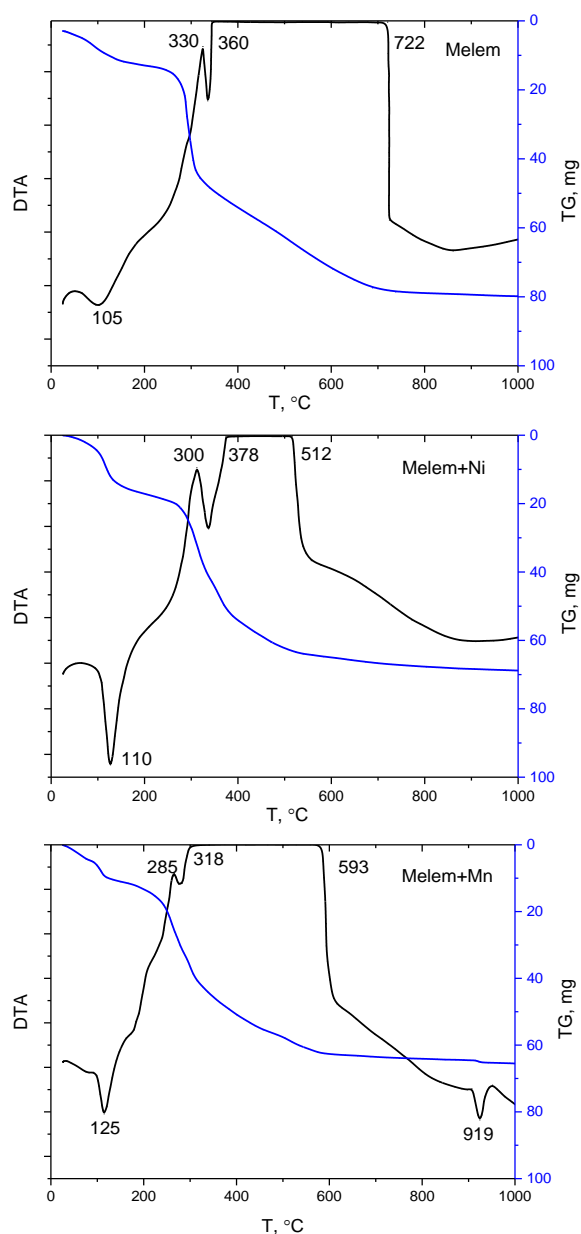
Комплексы	Ni(Me) ₂	Fe(Me) ₂	Mn(Me) ₂
$\mu_{эф}$	2.8	4.9	5.9

Из табл. 2 следует, что в соединениях Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂ ионы металлов Ni²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ согласно [7] содержат 2, 3 и 4 неспаренных электрона, соответственно, что дает возможность в указанных соединениях представить гибридные состояния между металлом и лигандом. Численные значения эффективных магнитных моментов комплексов Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂, наличие и количество неспаренных электронов в них говорят о тетрагональной структуре этих соединений с sp³-гибридизацией.

Определен элементный состав комплексов Ni(Me)₂, Fe(Me)₂, Mn(Me)₂, сняты их ИК- и ПМР-спектры.

Комплекс Ni(Me)₂. Волновые числа, ν , см⁻¹: 450-680 (Ni–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620-1640 (C=N), 3100-3350 (–NH₂). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.85-4.95 и 5.0-5.11 с (8H, NH₂), 7.85-7.95 и 8.1-8.15 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.4/29.21; H 2.0/2.03; N 56.9/56.79; Ni 11.9/11.97 [9–12].

Комплекс Fe(Me)₂. Волновые числа, ν , см⁻¹: 475-510 (Fe–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1615-1630 (C=N), 3115-3330 (–NH₂). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.8-4.95 и 5.05-5.1 с (8H, NH₂), 7.8-7.95 и 8.0-8.1 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.3/29.29; H 2.0/2.04; N 57/57.14; Fe 11.4/11.43 [11–13].

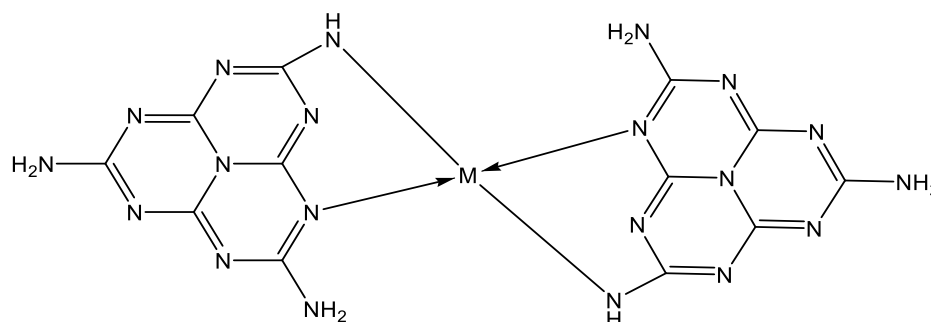


Кривые ДТА мелема и комплексов $\text{Ni}(\text{Me})_2$ и $\text{Mn}(\text{Me})_2$

Комплекс $\text{Mn}(\text{Me})_2$. Волновые числа, ν , cm^{-1} : 430–475 (Mn–N), 910, 1028, 1078, 1154, 1370, 1530 (гептазиновый цикл), 1620–1635 (C=N), 3100–3340 ($-\text{NH}_2$). Спектр ПМР, δ , м.д.: 4.85–4.9 и 5.0–5.1 с (8H, NH_2) 7.85–7.98 и 8.0–8.1 с (2H, NH). Элементный состав, найдено/вычислено: C 29.4/29.45; H 2.0/2.04; N 57.2/57.26; Mn 11.2/11.25 [9–12]. Из результатов исследований следует, что в процессе взаимодействия между мелемом и ацетатами металлов не только образуется метал–N связь, но и идет координация между 2s-

электронной парой азота в цикле мелема и свободными 3s- и 4p-орбиталями вышеприведенных металлов.

Эмпирическая формула хелатных комплексов металлов $Ni(Me)_2$, $Fe(Me)_2$ и $Mn(Me)_2$ представляется следующим образом:



$M=Ni^{2+}, Fe^{2+}$ и Mn^{2+}

Кроме этого, не только комплексы Ni^{2+} и Mn^{2+} , но и отдельно Me как лиганд были подвергнуты ДТА с целью определения их термостабильности, включая динамику разложения, возможные полиморфные превращения и ими обусловленные соответствующие тепловые эффекты (см рис.). На кривых ДТА комплексов Ni^{2+} , Mn^{2+} и Me фиксируются экзотермические эффекты при 300, 285 и 330 °С, соответственно, сопровождающиеся существенной потерей массы, что, по-видимому, связано с окислением NH_2 функциональных групп и результатом их разложения как в комплексах, так и в чистом Me. Из рисунка также следует, что термическое окисление NH_2 функциональных групп в Me происходит при более высоких температурах по сравнению с комплексами $Ni(Me)_2$ и $Mn(Me)_2$, что, возможно, является результатом каталитического термоокисления указанной группы в присутствии Ni^{2+} и Mn^{2+} .

Список литературы

1. Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Залян Т.М., Овсепян А.М., Данагулян А.Г. // Тез. докл. Третьей Всеросс. науч. конф. М.: РУДН, 2014. С. 85.
2. Зиминов А.В., Рамш С.М., Рудая Л.И., Юрре Т.А. // Тез. докл. Третьей Всеросс. науч. конф. М.: РУДН, 2014. С. 173.
3. Ерицян М.Л., Сафарян Ш.П., Ерицян Н.П., Авакян С.А. // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 10. С. 1383.
4. Ерицян М.Л., Балаян О.С., Карамян Р.А. // Журнал прикладной химии Армении. 2000. Т. 1–2. С. 70.
5. Акопян Г.В., Карамян Р.А., Григорян С.К., Енгибарян Р.Н., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ. 2005. № 2. С. 66.
6. Карапетян Р.Р., Мартirosян К.А., Карамян Р.А., Хачатрян А.Г., Ерицян М.Л. // Ученые записки ЕГУ. Химия и биология. 2011. № 3. С. 16.
7. Льюис Дж., Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. М.: ИЛ, 1963. 372 с.

8. Селвуд П. Магнетохимия. М.: ИЛ, 1968. 180 с.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991. 536 с.
10. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул соединений. М.: Мир, 1963. 592 с.
11. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
12. Бхакка Н., Уильямс Д. Применение ЯМР в органической химии. М.: Мир, 1966. 243 с.
13. Груздев М.С., Червонова У.В., Колкер А.М., Домрачева Н.Е. // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52, № 1. С. 88.

CHELATE COMPLEXES BASED ON MELEM AND METALS HAVING VARIABLE VALENCE

**M.L. Yeritsyan¹, N.H. Zulumyan², A.V. Mirzakhanyan¹, S.S. Sakanyan¹,
A.R. Isahakyan²**

¹ Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University, Yerevan

² Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA, Yerevan

It has been investigated the reactions between the acetates of metals Ni (II), Fe (II) and Mn (II) with melem, respectively. It has been shown that the interactions between these compounds results in the formation of complexes having both the valence bonds and coordination bonds of M-N. The hybrid states of the metals ions in the complexes have been revealed via the determination of their effective magnetic moments. It has been established that the metals ions in the complexes with melem are paramagnetic and have the tetrahedral structure of sp^3 hybridization. In addition, the synthesized complexes have been studied by the methods of IR spectroscopy and differential-thermic analysis. It has been determined the elemental composition of the produced compounds. Moreover, it has been studied the thermostability of the complexes based on nickel and manganese as well as pure melem including temperature-induced processes occurring in them. It should be noted that in comparison with the complexes in the case of melem the processes of dehydroxylation and oxidation of NH_2 functional groups take place at higher temperatures. The obtained results have allowed suggesting the most probable version of structure for the synthesized complexes.

Keywords: *melem, chelate, heptazine, metallocomplex.*

Об авторах:

ЕРИЦЯН Межлум Левонович – доктор химических наук, заведующий кафедрой химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: mejlum-Yeritsyan@rambler.ru

Зулумян Ншан Оганесович – доктор химических наук, заместитель директора, заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, e-mail: Zulumnshan@rambler.ru

Мирзаханян Армине Вардановна – соискатель, кафедра химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: arminem@ro.ru

Саканян Сюзанна Славиковна – соискатель, кафедра химии и методики ее преподавания, Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна, e-mail: chem-teach@armspu.am

Исаакян Анна Рафаэловна – кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, e-mail: Isahakyananna@yahoo.com

Поступила в редакцию 30 марта 2017 г.