

УДК 54-386: 546.712.+547.775

О.В. Каткова, Т.Г. Черкасова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ИЗОТИОЦИАНАТА МАРГАНЦА(II) С АМИДОПИРИНОМ

Данная работа является продолжением исследования комплексов изотиоцианатов 3d-элементов с амидопирином. Целью было получение комплекса марганца (II) с тиоцианат-ионом и амидопирином и его исследование с помощью физико-химических методов анализа.

Экспериментальная часть

Исходным реагентом для синтеза являлся хлорид марганца (II) и роданид натрия марки «х.ч.», фармацевтический амидопирин. Синтез проводился аналогично получению комплексов двухвалентных кобальта, никеля и цинка, описанных в [1]. Полученное координационное соединение представляет собой устойчивый на воздухе белый мелкокристаллический порошок.

Комплекс марганца (II) с тиоцианат-ионом и амидопирином исследован методами ИК спектроскопического, рентгенофазового, химического анализов.

ИК спектры в области 4000–450 см⁻¹ получены на Фурье-спектрометре System-2000 фирмы «Perkin-Elmer» с использо-

ванием фотоакустического детектора МТЕС Model 200. Образцы для съемки готовили в виде таблеток с KBr. Рентгенофазовый анализ проведен на приборе ДРОН-3М с медным катодом, скорость съемки – 4гр/мин.

Состав комплексов установлен с помощью химического анализа. Содержание металлов и роданогруппы определяли гравиметрически; марганца – в виде оксихинолята [2], NCS⁻ – в виде роданида серебра [2]. Количество амидопирина определяли титрованием 0,1н. раствором HCl в присутствии смешанного индикатора: метилоранжа и метиленовой сини (1:2) [3].

Удельная магнитная восприимчивость определена относительным методом Фарадея при 298 К. Плотность образцов установлена пикнометрическим методом в толуоле путем последовательных взвешиваний при 298 К.

Результаты и обсуждение

Результаты ИК спектроскопического исследования комплекса изотиоцианата марганца (II) представлены в табл. 1.

Положение полосы частоты валентных колебаний связи C=O и экзоциклической связи C–N является основой для определения способа координации амидопирина. В комплексе марганца наблюдаются значительные изменения расположения $\nu(\text{CO})$ по сравнению с амидопирином. Как видно из табл. 1, в образовании связи с марганцем принимают участие карбонильный кислород и диметильный азот.

В пользу последнего заключения говорит и тот факт, что в области 2850–2970 см⁻¹ согласно [4] проявляются полосы метильных групп. В спектре полученного нами комплекса эти полосы сдвигаются в область больших частот и наблюдаются в интервале от 2866 - 3022 см⁻¹.

В ИК спектрах полученных соединений присутствуют также частоты валентных колебаний SCN-группы. Связь SCN-группы с металлом осуществляется через атом азота, так как частота деформационных колебаний $\delta(\text{NCS})$ и $\delta(\text{SCN})$ различаются по величине (470–490 и 410–460 см⁻¹) [5].

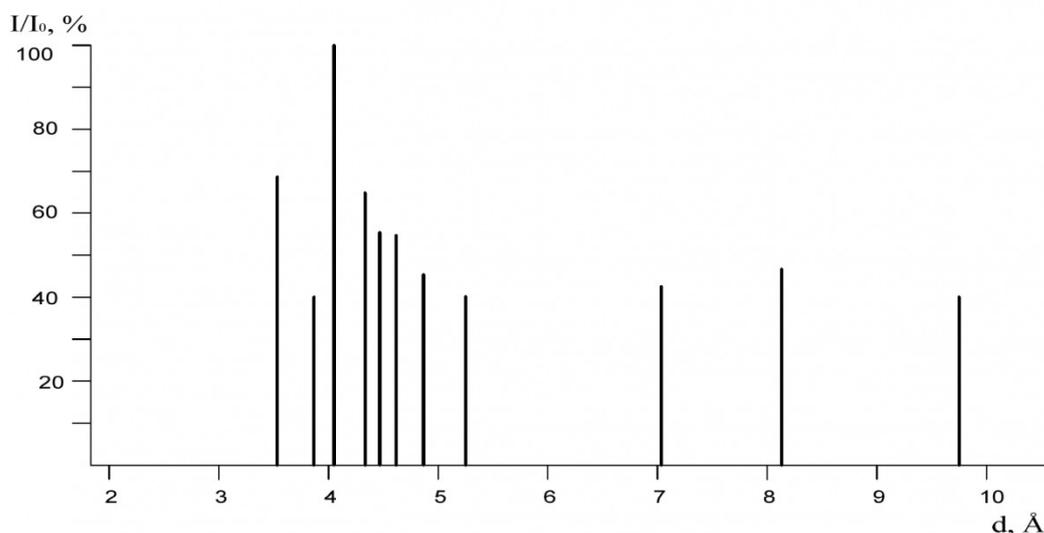


Рис. 1. Штрихрентгенограмма комплекса изотиоцианата марганца (II) с амидопирином

Таблица 1
Результаты ИК спектроскопического исследования комплекса
изотиоцианата марганца (II) с амидопирином

Соединение	Частоты полос поглощения, см ⁻¹				
	Amy		NCS ⁻		
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$	$\nu(\text{CN})$
Mn·2(NCS)·2Amy	1630	1311, 1155	890	478	2055
Amy	1650	1306, 1120	-	-	-
NCS-ион в комплексных соединениях	-	-	690 -810	470 -490	2150 -2080

Таблица 2
Межплоскостные расстояния
(d, Å) и относительные ин-
тенсивности сигналов (I/I₀, %)
в комплексе Mn·2(NCS)·2Amy

I/I ₀ , %	d, Å
40,7	9,76
49,6	8,11
42,0	7,09
40,8	5,24
45,0	4,84
55,2	4,59
56,8	4,48
65,0	4,31
100	4,11
40,8	3,83
68,9	3,57

Штрихрентгенограмма представлена на рис. 1, межплоскостные расстояния и относи-

Таблица 3
Результаты химического анализа комплекса изотиоцианата марганца (II) с амидопирином

Соединение	Марганец, %		NCS ⁻ , %		Amy, %	
	теор.	практ.	теор.	практ.	теор.	практ.
Mn·2(NCS)·2Amy	8.67	8.34 ±0.11	18.33	18.04 ±0.07	73.00	71.63 ±0.14

Таблица 4
Физические свойства комплекса изотиоцианата марганца (II) с амидопирином

Комплекс	Эффективный магнитный момент, $\mu_{\text{эфф.}}$, МБ	Плотность, г/см ³	Растворимость, г/100 г H ₂ O
Mn·2(NCS)·2Amy	6.0	1.13±0.02	0.29

тельные интенсивности сигналов приведены в табл. 2.

Результаты химического анализа представлены в табл. 3. На основании химического ана-

лиза состав комплекса описывается формулой Mn·2(NCS)·2Amy (I).

Физические свойства комплекса (I) приведены в табл. 4. При сравнении значения магнитного момента с табличными данными [6] сделан вывод о том, что комплекс марганца (II) является высокоспиновым с октаэдрическим окружением атома металла.

Методика определения рас-

творимости описана в [7]. Значение растворимости позволяет отнести полученный комплекс к малорастворимым соединениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черкасова Т.Г., Татарина Э.С., Каткова О.В. Комплексные соединения переходных металлов с амидопирином как потенциальные лекарственные средства // Вестн. Зап.-Сиб. отделен. РАЕН – Кемерово. 2004. Вып. 6. С. 27-28.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Л.: Химия, 1965. 976 с.
3. Мелентьева Г.А., Антонова Л.Н. Фармацевтическая химия. - М.: Медицина, 1993. 567 с.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.: Мир, 1965. 207 с.
5. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1966. 411 с.
6. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Высш. шк., 1990. 432 с.
7. Каткова О.В., Чурилова Н.Н., Черкасова Т.Г. Внешнесферные комплексы роданидов цинка и кобальта с амидопирином // Вестн. КузГТУ – Кемерово. 2005. Вып. 3. С. 89-91.

□ Авторы статьи:

Каткова
Ольга Васильевна
- канд. хим. наук, асс. каф.
химии и технологии неорганических
веществ

Черкасова
Татьяна Григорьевна
- докт. хим. наук, проф., зав. каф.
химии и технологии неорганических
веществ