

УДК 546.65+543.227+541.49

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II) С ЛЕЙЦИНОМ

Н.С.Османов, Ш.И.Кахраманова, Э.А. Кулиева, Т.Я.Аскерова, Р.А.Худавердиев

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана*

*e-mail: itpcht@lan.ab.az*

*Синтезированы комплексные соединения марганца (II) с лейцином (L-лейцин-((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-COOH) состава [MnL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, [MnL<sub>2</sub>], [MnClL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O в различных средах. Методами химического, рентгенофазового, ИК-спектрального и термогравиметрического анализов установлен состав и строение полученных комплексов. На основании данных термогравиметрического и рентгенофазового методов анализа установлено, что процесс термического разложения происходит в три этапа и конечным продуктом термолиза является окись марганца (III).*

**Ключевые слова:** *Термогравиметрический и рентгенофазовый анализ, комплексные соединения марганца, аминокислоты*

Исследование процесса комплексообразования переходных металлов с аминокислотами представляет теоретический и практический интерес как для современной бионеорганической химии, так и химии координационных соединений. Известно, что комплексы многих металлов, главным образом платины и палладия с аминокислотами широко используются в медицине в качестве лекарственных препаратов. Кроме того, они могут служить моделью процессов, протекающих в живых организмах [1-2].

В литературе имеется достаточно информации о синтезе и свойствах комплексных соединений многих металлов с различными аминокислотами [3-10]. Однако сведения о комплексных соединениях марганца с аминокислотами мало изучены и ограничиваются лишь несколькими работами.

Поэтому, целью настоящей работы явилось синтез и исследование свойств комплексов марганца(II) с лейцином.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциально-термогравиметрический анализ проводили на дериватографе марки Q-1500 Д системы Паулик-Эрдей-Паулик в температурном интервале 20-1000 °С. Скорость нагрева печи 10 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленную окись алюминия.

ИК-спектры образцов снимали в области 400-4000 см<sup>-1</sup> на спектрометре UR-20. Для съемки образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-2.0 (CuK<sub>α</sub> излучение, Ni-фильтр).

**Синтез [MnL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O.** Навеску 0.5 г (0.04моль) MnCl<sub>2</sub> растворяли в 30 мл соляной кислоты при температуре 60<sup>0</sup>С и к полученному раствору добавляли 1 г (0.008 моль) лейцина, предварительно растворенного в уксусной кислоте. Из полученного раствора примерно через 30 минут начинают выпадать белые, игольчатые кристаллы, которые отделяли, промывали маточным раствором, затем несколько раз эфиром и высушивали в эксикаторе над серной кислотой до установления постоянной массы. Найдено, %: Mn 13.55 Cl 17.44 N 6.84. Вычислено, %: Mn 13.52 Cl 17.49 N 6.89.

**Синтез  $[\text{MnL}_2]$ .** К бесцветному раствору, полученному растворением 0.5 г (0.04 моль)  $\text{MnCl}_2$  в 20 мл этилового спирта, добавляли 1 г (0.008 моль) лейцина в мольном соотношении 1:2. Раствор при интенсивном перемешивании нагревали при температуре  $40^\circ\text{C}$  в течение 2-2,5 ч. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и ставили на кристаллизацию. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтровали, промывали несколько раз маточным раствором, затем 10-15 мл ацетона и высушивали в эксикаторе над серной кислотой до установления постоянной массы. Найдено, %: Mn 17,28 N 8,88. Вычислено, %: Mn 17,32 N 8,83.

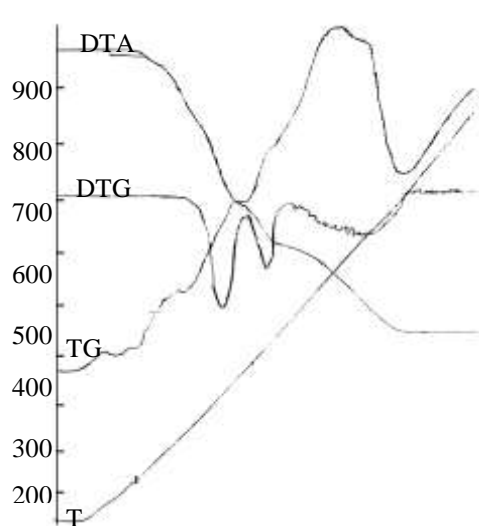
**Синтез  $[\text{MnCl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** Навеску 0.5 г (0.04 моль)  $\text{MnCl}_2$  растворяли в 10 мл уксусной кислоты при температуре  $45^\circ\text{C}$ , добавляли 0.52 г (0.04 моль) лейцина. Полученный бесцветный раствор с постоянным перемешиванием нагревали при температуре  $45-50^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов. Раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли на кристаллизацию. Выпавшие игольчатые кристаллы белого цвета отфильтровывали, промывали маточным раствором, затем несколько раз ацетоном и сушили в эксикаторе над серной кислотой до постоянной массы. Найдено, %: Mn 19.89 Cl 15.05 N 5.05. Вычислено, %: Mn 19.93 Cl 12.89 N 5.09

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

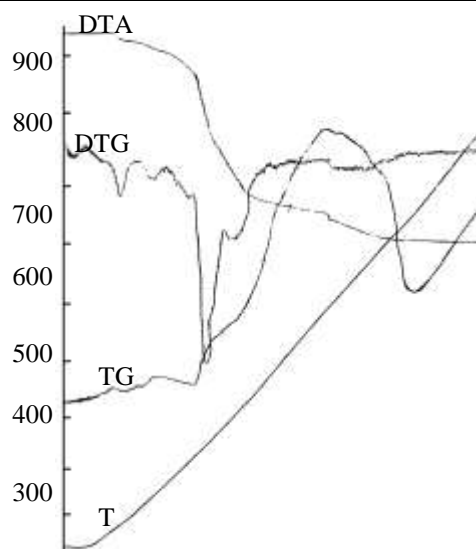
Для определения характера координации лиганда с комплексообразователем был проведен ИК-спектральный анализ полученных комплексов, который показал, что комплексообразование сопровождается существенными спектральными изменениями по сравнению со спектром свободного лиганда. Так, в спектрах комплексов состава  $[\text{MnL}_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MnL}_2]$  наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при  $1700 \text{ см}^{-1}$ , которая характерна для валентных колебаний не ионизированной (протонированной) карбоксильной группы. Отметим, что данная полоса поглощения в спектре аминокислоты наблюдается при  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для ионизированной карбоксильной группы. Такое высокочастотное смещение полос, характерное для карбоксильных групп, указывает на то, что аминокислота с металлом координируется через атом азота, а карбоксильная группа остается в протонированной форме. Кроме того, в спектре свободного лиганда наблюдаются полосы поглощения при  $1325$  и  $1260 \text{ см}^{-1}$ , характерные для депротонированных карбоксильных групп. Эти полосы поглощения показывают, что молекулы аминокислоты являются биполярными, в

которых присутствуют сильные внутри- или межмолекулярные водородные связи. В спектре соединения состава  $[\text{MnCl}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $1660 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям ионизированных (депротонированных) карбоксильных групп. Полоса поглощения, характерная для валентных колебаний  $\text{NH}_2$  групп, появляется в виде широкой полосы средней интенсивности в области  $3350-3450 \text{ см}^{-1}$ . Данная полоса по отношению к спектру свободного лиганда смещена в высокочастотную область спектра приблизительно на  $200 \text{ см}^{-1}$ , что показывает на участие аминной группы в координации с комплексообразователем.

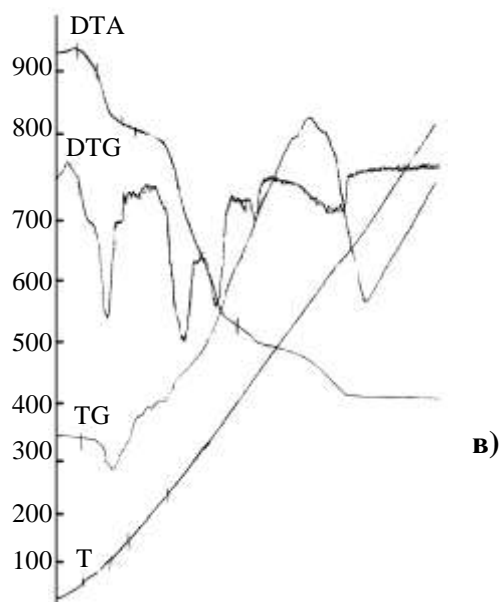
Для определения состава и термической устойчивости исследуемых комплексов нами проведен также их термогравиметрический анализ. Термограммы комплексов представлены на рисунке. Как видно из рисунка, общий вид деривотограмм комплексов похожи, однако по характеру термического разложения они существенно отличаются друг от друга. Результаты исследований показали, что процесс термораспада комплексов происходит в три этапа и во всех случаях третий этап термолиза сопровождается окислением марганца(II) до марганца(III).



а)



б)



в)

Термогравиметрические диаграммы комплексов

а)  $[MnL_2Cl_2] \cdot H_2O$

б)  $[MnL_2]$

в)  $[MnCl(H_2O)_2] \cdot H_2O$ .

T-изменение температуры, ДТГ-дифференцированная кривая изменения массы, ДТА-дифференцированная кривая изменения температуры, ТГ – изменение массы

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Гнатик Е.Н. и др. // Журн. неорг. химии. 1988. т.43. №7. С.1160.
2. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тинаева Н.К. // Журн. неорг. химии. 2002. т.47. № 6. С.953.
1. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Вершин В.В. // Журн. неорг. химии. 2003. т.48. №11. С.1847.
2. Нейковский С.И. // Журн. неорг. химии. 1999. т.44. №7. С.1157.
3. Крылова Л.Ф., Купров И.С. // Журн. неорг. химии. 2001. т.46. №4. С.605.
4. Филиппов Д.В., Черников В.В., Кочергина Л.А. и др. // Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 5. С.862.
5. Штырлин В.Г., Киреева Н.Н., Захаров А.В. // Журн. неорг. химии. 1993. Т.38. №3. С.509.
6. Миначаева Л.Х., Слюдкин О.П., Скоробогатых Д.А. // Журн. неорг. химии. 2001. Т.46. №4. С.599.
8. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Конде М. // Журн. неорг. химии. 2000. Т.45. №10. С.1652.
9. Крылова Л.Ф., Павлушко Т.А. // Журн. неорг. химии. 2003. Т.48. №7. С.1177.

**MANQANIN(II) LEYSİNLƏ KOMPLEKSLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

*N.S.Osmanov, Ş.İ.Qəhrəmanova, E.A.Quliyeva, T.Y.Əsgərova, R.A.Xudaverdiyev*

*Manqanın(II) müxtəlif mühitlərdə leysinlə (L-leysin-((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>))COOH)) kompleks birləşmələri bu tərkibdə, [MnL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, [MnL<sub>2</sub>], [MnClL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O sintez edilmişdir. Kimyəvi, rentgen faza, İQ-spektral və termoqravimetrik analiz üsulları ilə onların tərkib və quruluşları öyrənilmişdir. Termoqravimetrik və rentgen faza analiz metodlarının nəticələrinə görə komplekslərin termiki parçalanma prosesləri üç mərhələdə baş verir və termolizin son məhsulu manqan(III) oksididir.*

**SYNTHESIS AND ANALYSIS OF COMPLEX COMBINATIONS OF MANGANESE (II) WITH LEUCINE**

*N.S.Osmanov, Sh.I.Kakhramanova, E.A.Kuliyeva, T.J.Asgerova, R.A.Xudaverdiyev*

*The complex combinations of manganese (II) have been synthesized with leucine, [MnL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O, [MnL<sub>2</sub>], [MnClL(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (L-leucine-((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>))COOH)) in different media. Using methods of chemical, ESP, IR-spectral and thermogravimetric analysis, the composition and structure of obtained complexes have been established. Thermogravimetric researches and rentgen phase analysis showed that thermal decomposition of complexes proceeds in three stages, an end product of thermolysis is manganese (III).*