

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

КУРТАНИДЗЕ РАМАЗ ШАЛВОВИЧ

МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ $Mn(II)$ и $Mn(III)$
С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в Ордена Трудового Красного Знамени
Московском физико-техническом институте МВССО РСФСР

и

Грузинском Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного
Знамени политехническом институте им. В.И. Ленина
МВССО ГССР

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор

Зеленцов В.В.

доктор химических наук,
профессор

Цинцадзе Г.В.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник

Ларин Г.М.

кандидат химических наук

Субботина Н.А.

Ведущая организация:

Государственный Универ-
ситет Ростова-на-Дону

Защита состоится "21" января 1980г. в 10 часов
на заседании Специализированного совета К.002.37.01
в Ордена Ленина Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: П17071, г. Москва, В-71,
Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы АН СССР.

Автореферат разослан "20" декабря 1980г.

Ученый секретарь

Специализированного совета,
кандидат химических наук

Аленчикова И.Ф.

Аленчикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Координационные соединения переходных элементов с азометиновыми производными типа шиффовых оснований (ШО), интенсивно изучаемые в течение многих лет, в последние годы привлекают специалистов, по крайней мере, двумя аспектами: прежде всего, своей биологической активностью; связанной с электронным и геометрическим строением; не менее важной остается проблема кластеризации и полиядерности при комплексообразовании.

Особый интерес представляют μ -диоксосоединения, магнитные свойства которых во многом определяются заместителями в лиганде, общей дентатностью последнего и степенью окисления центрального атома.

Общая теория магнетизма обменносвязанных кластеров и многоядерных координационных соединений позволяет ожидать многообразного проявления магнитных свойств комплексов, образованных с указанными лигандами ионами с электронными конфигурациями $3d^5$ и $3d^4$

Цель работы заключалась в установлении электронного, молекулярного строения и стереохимии комплексов $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ с азометиновыми лигандами на основе производных бензальдегида и ароматических аминов, этилендиамина, диаминопропан-2-ол, моноэтаноламина, гидразидов пиридинкарбоновых кислот, путем изучения их терромагнитных свойств в интервале 78 - 300 К, с привлечением в качестве дополнительного метода ИК спектроскопии.

Научная новизна. Исследованы магнитные свойства 38 соединений $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ с азометиновыми производными, из которых 33 ранее не были известны. Показано, что возникновение различных по знаку обменных параметров у комплексов $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ зависит от вкладов в обменный параметр по отдельным межионным каналам димерного фрагмента.

Предложена модель, объясняющая особенности изменения магнетизма соединений $Mn(\bar{III})$ от заселенности неспаренным электроном одной из e_g -орбиталей в рамках теории кристаллического поля и обменных каналов. Проведена корреляция между величинами об-

менных параметров и заместителями в ароматическом кольце в комплексах с квадратно-мостиковой группировкой. Установлено, заместители в кольце практически не влияют на величину обменного параметра в комплексах с линейно-мостиковой группировкой.

Теоретическая и практическая ценность. Результаты работы имеют теоретическое и практическое значения для координационной химии марганца вообще и обменносвязанных кластеров в особенности. Основываясь на выводах диссертации, можно объяснить необычно высокие значения $\mu_{эф}$ соединений $Mn(\bar{II})$ образованием обменносвязанных систем с ферромагнитным обменным параметром, устанавливать состав и стереохимию хелатов $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ в зависимости от природы азотинового лиганда и температурной зависимости магнитной восприимчивости. Эти результаты особенно важны при определении реальной электронной структуры хелатных марганцевых катализаторов жидкофазного окисления и биологически активных комплексов.

Совместное использование методов магнетохимии и ИК спектроскопии при изучении азотиновых комплексов $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ дает исчерпывающую информацию о способах координирования этих ионов с лигандами. Применение ИК спектроскопии для данного класса соединений оказывается более оправданным по сравнению с электронными спектрами, у которых большинство полос оказываются неразрешенными.

Ряд соединений исследован на противотуберкулезную активность в НИИ туберкулеза МЗ ГССР и по предварительным данным они оказались активными *in vitro*.

Апробация работы. Результаты работ, вошедших в диссертацию, были изложены на ежегодных научных конференциях молодых ученых и специалистов Московского физико-технического института (1976 - 1979 г.г.), Всесоюзном семинаре по кластерам (Москва, МГУ, декабрь, 1976 г.), VI Всесоюзном совещании по физическим и математическим методам в координационной химии (Киев, май, 1977г.), Внездной сессии научного Совета по неорганической химии АН СССР, посвященной бионеорганической химии (Донецк, октябрь, 1977г.); XXI Республиканской научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава Грузинского политехнического института им.

В.И.Ленина и работников производства (Тбилиси, апрель, 1978г.); XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, июнь, 1978г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 6 печатных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа иллюстрирована 24 рисунками и 31 таблицей. Изложению результатов исследования и их обсуждению предшествует обзор литературных данных по магнитным свойствам ионов двух- и трехвалентного марганца. Там же приводится краткий обзор по характеристичным частотам колебательных спектров азометиновых комплексов.

Во второй главе рассмотрены магнитные свойства комплексов $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ с NO . Приведены ИК спектры поглощения этих соединений. Обсуждены причины возникновения у них ферро- и антиферромагнитных взаимодействий.

Третья глава посвящена обсуждению магнитных и спектральных свойств комплексных соединений $Mn(\bar{II})$ с производными фенилгидразонами пиридинкарбоновых кислот. Приведены данные по исследованию их антитуберкулезной активности.

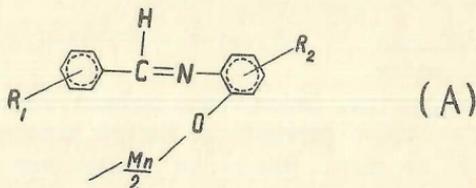
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы $Mn(\bar{II})$ и $Mn(\bar{III})$ с основаниями Шиффа.

Изучение литературных источников показывает, что ионы $Mn(\bar{II})$ в подавляющем большинстве образуют с органическими лигандами октаэдрические комплексы. Поэтому с малодентатными лигандами при определенных условиях можно получить соединения, которые содержат мостиковые фрагменты, завершающие октаэдрическое окружение ионов двухвалентного марганца. Это приводит к возникновению ди- или полиядерных комплексов.

Комплексы такого типа нередко проявляют аномальные магнитные свойства, которые по настоящее время продолжают оставаться объектами пристального изучения.

а) комплексы Mn(II) с производными бензаль-о-амино-
 фенолов $[\text{Mn}(\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2]$.



$\text{R}_1\text{R}_2 = 2\text{NO}_2, \text{H}; 3\text{NO}_2, \text{H}; \text{H}, 4\text{NO}_2; 3\text{NO}_2, 4\text{NO}_2;$

$2\text{CH}_3\text{O}, 4\text{NO}_2; 4\text{CH}_3\text{O}, 4\text{NO}_2; 4(\text{CH}_3)_2\text{N}, 4\text{NO}_2.$

Для всех комплексных соединений данного типа характерно понижение $\nu(\text{C}=\text{N})$ по сравнению со свободными лигандами на $10 + 25 \text{ см}^{-1}$ ($1605 - 1615 \text{ см}^{-1}$). Сравнение спектров $\text{R}_1\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$, содержащих OH -группу, валентные колебания которой простираются в области $3320 + 3400 \text{ см}^{-1}$, и соответствующих соединений Mn(II) показало, что у последних эта полоса исчезает. Полоса в области $1240 - 1270 \text{ см}^{-1}$, присущая свободным лигандам, сдвигается в коротковолновую часть спектра на $15 + 40 \text{ см}^{-1}$ у комплексов марганца, что свойственно для ph-O связи.

Указанные результаты связаны с замещением водорода фенольной группировки на атом металла, координированием последнего с азотом и позволяют считать полученные комплексные соединения металл-хелатами.

Исследование магнитных свойств этих соединений (табл. I) показало наличие ферромагнитного взаимодействия между ионами Mn(II) , не зависящее от величины приложенного магнитного поля.

Присутствие в ИК спектрах комплексов в области $1575 - 1580 \text{ см}^{-1}$ интенсивной полосы, по-видимому, указывает на участие фенольных атомов кислорода в образовании квадратно-мостикового фрагмента $\text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{Mn}$, посредством которого и осуществляется сверхобмен.

Таблица I.
Магнитные свойства комплексов $Mn(II)$ при $(n+1) = 7$.

№	СОЕДИНЕНИЕ	Т, К	$\mu_{эф.}$ (м.Б.)	J (cm^{-1})	$\sum J_{ij}$ (cm^{-1})
I	$Mn(2NO_2C_6H_4CH=NC_6H_4O)_2$	289-160 145-78	6,01-6,20 6,28-6,65	+1 +1,3	+25 +32,5
II	$Mn(3NO_2C_6H_4CH=NC_6H_4O)_2$	295-154 145-78	6,10-6,31 6,21-6,52	+1,3 +1	+32,5 +25
III	$Mn(C_6H_5CH=N-4NO_2C_6H_3O)_2$	290-166 152-78	6,12-6,28 6,28-6,52	+1,4 +1,1	+35 +27,5
IV	$Mn(3NO_2C_6H_4CH=N-4NO_2C_6H_3O)_2$	290-154 139-78	6,14-6,29 6,27-6,53	+1,3 +1,1	+32,5 +27,5
V	$Mn(2CH_3OC_6H_4CH=N-4NO_2C_6H_3O)_2$	292-78	6,02-6,35	+0,7	+17,5
VI	$Mn(4CH_3OC_6H_4CH=N-4NO_2C_6H_3O)_2$	291-78	6,02-6,35	+0,7	+17,5
VII	$Mn[4(CH_3)_2NC_6H_4CH=N-4NO_2C_6H_3O]_2$	294-78	6,05-6,38	+0,8	+20

Однако в рамках модели изотропного обменного взаимодействия не удалось получить удовлетворительную сходимость найденных величин эффективных магнитных моментов с расчетными в предположении димерной структуры молекул.

Расчет $\mu_{эф.}$ для $n+1$ моноядерных звеньев в молекуле проведен в рамках линейно-цепочечной модели. Димерный фрагмент полимерной цепочки показан на рис. I.

Алгоритм выражения для вычисления $\mu_{эф.}$ был численно реализован на ЭВМ ЕС (Фортран - 4 ДЭС ЕС ЭВМ). Вычисленные значения обменных параметров J и сумм обменных вкладов $\sum J_{ij}$ приведены в табл. I. Величина обменного параметра в гамма-функции Гейзенберга - Дирака - Ван-Флека (ГДВФ) связана с суммой обменных вкладов ($\sum J_{ij}$) по всем парам одноэлектронных полузаполненных орбиталей (i, j) соотношением (I):

$$J = \frac{1}{4S_A S_B} \left(\sum_{ij} J_{ij} \right) \quad (I)$$

где S_A и S_B - полные спины ионов Mn_A и Mn_B в димерном фрагменте и равны $5/2$.

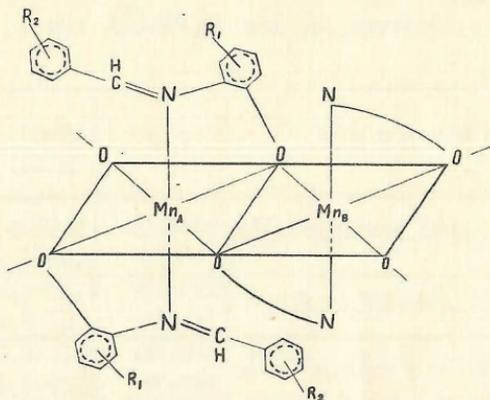


Рис.1. Димерный фрагмент комплексов типа
 $[Mn(R_1C_6H_4CH=N-R_2C_6H_3O)_2]$

Для объяснения столь неожиданного проявления ферромагнитного поведения у ионов $Mn(II)$ с помощью теории обменных каналов и правил Хунда был проведен анализ десяти наиболее существенных вкладов в ферро- и антиферромагнитный механизмы обмена при угле связей $Mn-O-Mn$ равном 90° (табл.2)

Оказалось, что при такой геометрии мостикового фрагмента наибольшее число вкладов ферромагнитно. В феноменологической теории обмена угловая зависимость сверхобменного взаимодействия приближенно описывается уравнением:

$$J = J_1 \cos^2 \theta + J_2 \sin^2 \theta \quad (2)$$

где J_1 и J_2 - разных знаков.

Из формулы (2) следует, что при соответствующих значениях J_1 и J_2 небольшие вариации угла θ могут приводить к существенному изменению величин и даже знака обменного параметра.

Анализ литературы показывает, что к вариациям структуры мостикового фрагмента $M \begin{matrix} O \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{matrix} M$ наиболее чувствительны вклады по следующим межйонным каналам $d_{x^2-y^2} - \text{лиганд} - d_{x^2-y^2}$

Таблица 2

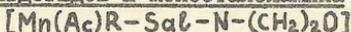
Ферро (+) и антиферромагнитные (-) вклады каналов в механизмы обмена при угле $Mn-O-Mn$ 90°

Mn_A	Mn_B	dx^2-y^2	d_{xy}	dxz	dyz
dx^2-y^2		+	+	+	+
d_{xy}		+	-	+	+
dxz		+	+	0	-
dyz		+	+	-	0

($J \approx +200 + -500 \text{ см}^{-1}$), d_{xy} - лиганд - d_{xy} ($J \approx -100 + -200 \text{ см}^{-1}$). Величина ферромагнитного вклада dx^2-y^2 - лиганд - d_{xy} ($J \approx +120 \text{ см}^{-1}$) в силу своего пространственного расположения мало зависит от изменений угла $M-O-M$.

У комплексов I - IV (табл. I) при температуре 140 - 150K наблюдается изменение величины J , что вероятней всего вызвано небольшими вариациями угла $Mn-O-M$. Из той же таблицы видно, что величины обменных интегралов у соединений V - VII существенно отличаются от величин J в соединениях I - IV. Из литературных источников известно, что для данного типа лигандов наличие в бензольном кольце таких объёмных заместителей, как $(CH_3)_2N$ и CH_3O приводит к изменению пространственной геометрии азометинов. Не что аналогичное, по-видимому, имеет место и в комплексах V - VII. Указанные стерические отклонения в самих лигандах могут быть причиной изменения прочности связи марганец-азот, которая, в свою очередь, повлияет на величину эффективного заряда $Mn(II)$. Последнее повлечёт за собой изменения прочности связи $Mn-O$ углов в фрагменте $Mn \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{matrix} Mn$ и, как следствие, значений обменных интегралов.

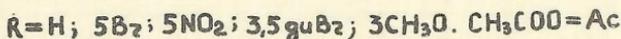
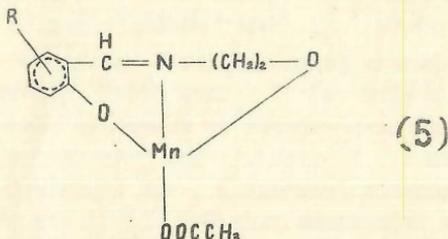
б) ацетатные комплексы Mn(III) с производными о-оксиальдегидов и моноэтаноламина



Для высокоспиновых соединений Mn(III) с электронной конфигурацией $t_{2g}^3 e_g^1$ одна из e_g - орбиталей остаётся вакантной. Меняя поочередно заселённость неспаренным электроном каждой из e_g - орбиталей у однотипных соединений, можно проследить роль каналов, ответственных за положительный и отрицательный вклады в обменные взаимодействия.

В качестве объектов исследования были взяты следующие комплексы Mn(III) общей формулы (Б)

В ИК спектрах рассматриваемых комплексов отсутствует полоса $\nu(OH)$ ($\sim 3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$), характерная для свободных лигандов, что свидетельствует о замещении атомов водорода при гидроксильных группах на атом марганца.



Сдвиги полос поглощения $\nu(>C=N)$ и $\nu(C-O)$ фенольной группы в низко- и высокочастотные области соответственно дают основание сделать вывод о наличии координационной связи Mn-N.

Молекулярные веса соединений $[Mn(Ac)-5NO_2-Sal-N-(CH_2)_2O]$ и $[Mn(Ac)-5Bz-Sal-N-(CH_2)_2O]$, найденные збулиоскопическим методом в растворе метанола, равны 690 и 760 дальтонов, соответственно, то есть близки к значениям молекулярных весов комплексов с димерной структурой (расчитанные величины составляют 644 и 712 дальтонов).

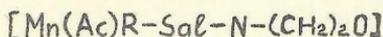
Исследования магнитных свойств комплексов Mn(III) (табл.3) показало, что при комнатной температуре $\mu_{эф.}$ для всех соединений (кроме X) значительно выше "только спиновой" величины равной 4,87 м.Б. и уменьшаются с понижением температуры.

В спектрах ЭПР сигнал, характеризующий примесь ионов $Mn(II)$ (основное состояние 6A_1), при комнатной и температуре жидкого азота отсутствует. Следовательно, наблюдаемая температурная зависимость $\mu_{ЭФ}$ может быть обусловлена спин-спиновым взаимодействием между ионами марганца. Однако в рамках модели изотропного антиферромагнитного взаимодействия при $n=2$, $S=2$ невозможно вычислить обменные интегралы, удовлетворяющие экспериментальным данным. Известно, что расщепление в нулевом поле для комплексов $Mn(III)$ представляет собой довольно ощутимую величину. С учётом значительного понижения симметрии $Mn(II)$ в обсуждаемых соединениях по сравнению с кубической в рамках приближения Ван-Флека, была выведена формула, учитывающая как спин-спиновое обменное взаимодействие (J), так и расщепление основного уровня в нулевом поле (D).

Величины обменных интегралов и параметров расщепления (D), удовлетворяющие экспериментальным данным, представлены в табл.3

Таблица 3.

Магнитные характеристики комплексов типа



№	СОЕДИНЕНИЕ	$\mu_{ЭФ}$ (м.Б.)	J	D
		295-75 К	(cm^{-1})	(cm^{-1})
VIII	$[Mn(AC)H-Sa\alpha-N-(CH_2)_2O] \cdot 2H_2O$	5,27-4,32	+21	+8
IX	$[Mn(AC)5Bz-Sa\alpha-N-(CH_2)_2O]$	5,01-3,85	+19	+10,5
X	$[Mn(AC)5NO_2-Sa\alpha-N-(CH_2)_2O]$	4,68-3,98	-5,2	-
XI	$[Mn(AC)3,5guBz-Sa\alpha-N-(CH_2)_2O]$	5,55-4,60	+30	+6,3
XII	$[Mn(AC)3CH_3O-Sa\alpha-N-(CH_2)_2O] \cdot 2H_2O$	5,02-3,96	+18,5	+10,7

Из таблицы видно, что все комплексы за исключением \bar{X} имеют положительные величины J , указывающие на наличие ферромагнитного взаимодействия между атомами марганца. У соединений с аналогичными основаниями Шиффа обменное взаимодействие связывается с образованием димерной структуры, в которой обмен осуществляется либо между фенольными, либо спиртовыми атомами кислорода шиффова основания и ионами металла в группировке $M < \overset{O}{\parallel} M$.

Для рассматриваемых комплексов наиболее вероятным представляется первое предположение, так как участие фенольных атомов кислорода при образовании фрагмента $Mn < \overset{O}{\parallel} Mn$ подтверждается интенсивной полосой $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах.

У комплексов с ферромагнитным обменным взаимодействием разность между частотами валентных колебаний карбоксильной группы ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) составляет $\sim 160 - 170 \text{ см}^{-1}$, тогда как у антиферромагнитного комплекса \bar{X} $\Delta\nu$ существенно отличается от вышеуказанных соединений и равна 280 см^{-1} . Такое большое расщепление валентных колебаний OCO , по-видимому, связано с монодентатным характером ацетатной группировки, в то время как в остальных комплексах она, вероятно, бидентатна. Исходя из проведённого выше анализа магнитных и спектральных свойств можно предположить следующие структуры двух типов координационных соединений (рис. 2, 3)

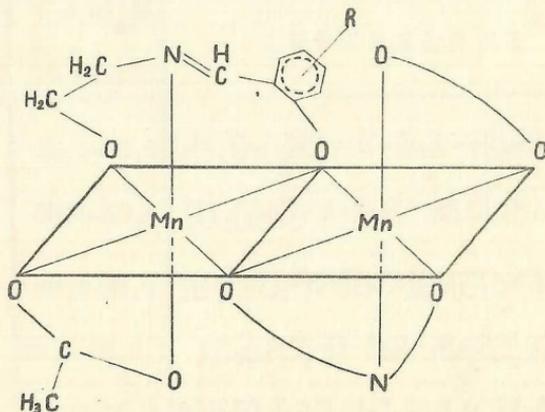
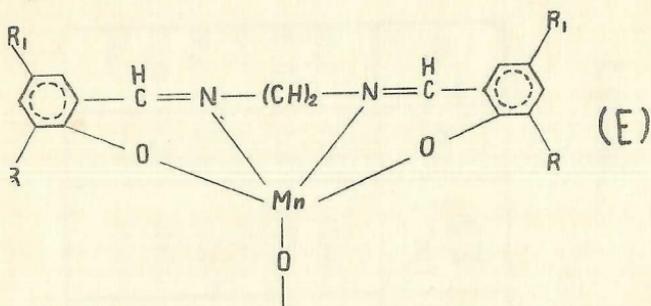


Рис. 2. Предполагаемая структура комплексов VIII, IX, XI, XII.

Для исследования были использованы хелаты $Mn(III)$ следующей серии (E)



$RR_1 = H, H; 5Br, H; 5Cl, H; H, 5NO_2; 3CH_3O, H; 3CH_3O, 5Br.$

Алгоритм нахождения теоретических величин $\chi(T, J, g, S_1, S_2)$ был численно реализован на ЭВМ БЭСМ - 4 и в виде процедуры включён в АЛГОЛ-программу, минимизирующую функционал ошибки:

$$B = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\chi_i - \chi_i^0) / \chi_i^{-2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

где χ_i, χ_i^0 - соответственно экспериментальное и теоретическое значения магнитной восприимчивости в i -ой температурной точке;

N - число таких точек.

С помощью этой программы произведена оценка обменных параметров указанных выше комплексов. Расчёты производились при фиксированном значении $g=2$ для двух случаев: $S_1 = S_2 = 1$ и $S_1 = S_2 = 2$. В первом случае ни при каких значениях J и примеси мономера не удалось достигнуть адекватного описания экспериментальных данных, тогда как при $S_1 = S_2 = 2$ удалось получить хорошее совпадение эксперимента с теорией при значениях обменного интеграла и примеси мономера, приведённых в табл.5.

Как видно из табл.5 величины обменных интегралов исследуемых соединений практически не зависят от природы заместителей в бензольном кольце. Это, вероятно, связано

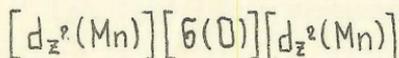
Таблица 5.

Магнетохимические характеристики комплексов типа
 $[Mn(RR_1-salen)]_2O \cdot nH_2O$.

№	СОЕДИНЕНИЕ	$\mu_{эф}(м.б.)$ найд. 300-78К	$\mu_{эф}(м.б.)$ внч. 300-78К	J ($см^{-1}$)	$\sum J_{ij}$ ($см^{-1}$)	$\alpha\%$	$\beta\%$
XVIII	$[Mn(salen)]_2O \cdot 2,5H_2O$	2,13-1,08	1,96-0,60	-89	-1424	3,5	0,68
XIX	$[Mn(5Cl-salen)]_2O \cdot H_2O$	2,06-0,69	1,85-0,41	-100	-1600	3,1	0,65
XX	$[Mn(5Br-salen)]_2O \cdot H_2O$	2,12-1,02	2,00-0,69	-88	-1408	2,4	0,48
XXI	$[Mn(5NO_2-salen)]_2O \cdot 2H_2O$	2,03-0,80	1,98-0,60	-93	-1488	1,2	0,51
XXII	$[Mn(3CH_3O-salen)]_2O \cdot 3H_2O$	1,98-0,80	1,94-0,61	-90	-1440	0,94	0,21
XXIII	$[Mn(5Br,3CH_3O-salen)]_2O \cdot 2H_2O$	2,00-0,76	1,93-0,53	-91	-1456	1,7	0,79

с наличием мостиковой группировки с углом близким к 180° , так как в системах с квадратно-мостиковой группировкой, как было показано выше, влияние заместителей (в особенности NO_2) довольно ощутимо сказывается на величину J

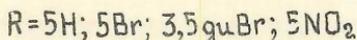
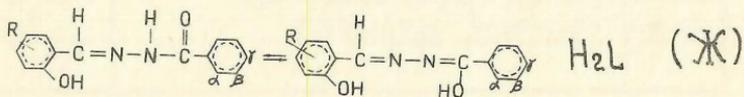
Наибольшее перекрытие в комплексах данного типа осуществляется по σ -связи, включающей d_{z^2} -орбиталь иона Mn(III) и sp -гибридную орбиталь мостикового кислорода. Отсюда следует, что наиболее эффективным механизмом обмена между парамагнитными ионами в рассматриваемых соединениях является косвенный обмен через систему σ -связей



Комплексные соединения Mn(II) с производными фенилгидразонами пиридинкарбоновых кислот.

Известно, что гидразид изоникотиновой кислоты (тубазид) и некоторые её гидразоны (ларусан, фтивазид, салюзид) широко применяются в химиотерапии туберкулёзных заболеваний. Эти препараты, являясь полифункциональными лигандами, способны связываться с микроэлементами в живом организме, вызывая тем самым их дефицит, приводящий к различным патологическим изменениям. Поэтому синтез и исследование комплексных соединений с одним из металлов жизни марганцем с биоактивными лигандами весьма перспективны.

Были исследованы комплексы Mn(II) с производными фенилгидразонов на основе тубазида и других гидразидов пиридинкарбоновых кислот с общей формулой (Ж):



α -, β -, γ - положение азота в кольце

Обозначения α - $R\text{-salpicH}_2$; β - $R\text{-salnicH}_2$;
 γ - $R\text{-sal-i-nicH}_2$.

Изучено два типа комплексов $[Mn(HL)_2]$ и $[MnL \cdot H_2O]$, причём последний тип относится к лигандам на основе производных фенилгидразона пиколиновой кислоты.

Комплексы типа $[Mn(HL)_2]$. Эффективные магнитные моменты комплексов $[Mn(HL)_2]$ близки к "только спиновой" величине (5,92 м.Б.) и практически не зависят от температуры, что характерно для мономерных соединений марганца(II) (табл.6).

Таблица 6.

$\mu_{эф}$ комплексов типа $[Mn(HL)_2]$

№	СОЕДИНЕНИЕ	$\mu_{эф}$ (м.Б.)
		295-78K
XXIV	$[Mn(5Br-sal-i-nicH)_2]$	5,95-5,88
XXV	$[Mn(3,5guBr-sal-i-nicH)_2]$	5,95-5,89
XXVI	$[Mn(5NO_2-sal-i-nicH)_2]$	5,90-5,86
XXVII	$[Mn(salnicH)_2]$	5,95-5,90
XXVIII	$[Mn(5Br-salnicH)_2]$	5,97-5,90
XXIX	$[Mn(3,5guBr-salnicH)_2]$	5,92-5,83
XXX	$[Mn(5NO_2-salnicH)_2]$	6,01-5,93
XXXI	$[Mn(salpicH)_2]$	6,00-5,94
XXXII	$[Mn(5Br-salpicH)_2]$	5,96-5,89
XXXIII	$[Mn(3,5guBr-salpicH)_2]$	5,99-5,90
XXXIV	$[Mn(5NO_2-salpicH)_2]$	5,92-5,84

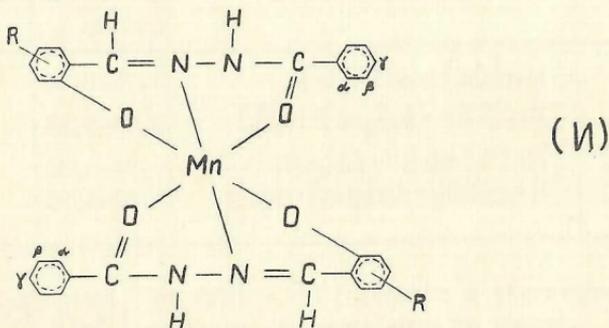
Анализ наиболее характеристических частот ИК спектров полос поглощения лигандов и координационных соединений, позволил заключить, что фенилгидразоны являются циклообразующими лигандами, причём во всех комплексах данного типа они присутствуют в имидной форме, образуя с

металлом-комплексобразователем обычные металлоциклы. Частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ комплексов понижены на $\sim 40 - 80 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами некоординированных органических лигандов и в подавляющем большинстве случаев перекрываются с полосой $\nu(\text{C}=\text{N})$ в области $1600 - 1620 \text{ см}^{-1}$. Это указывает на образование связи $\text{Mn}-\text{O}$ ($\text{C}=\text{O}$)-группой. С другой стороны частоты валентных колебаний NH ($\sim 3300 \text{ см}^{-1}$) существенно не изменяются, либо незначительно смещаются в коротковолновую область на $\sim 15 - 50 \text{ см}^{-1}$, что исключает координацию лиганда через атом азота группы NH .

О координации гетероатома азота можно судить по увеличению частоты валентных и некоторых деформационных колебаний кольца в области $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$. Однако такого сдвига в спектрах этих комплексов практически не наблюдается, что даёт основание предположить отсутствие координации атома металла с гетероатомом азота.

Повышение частоты колебаний фенильной ($\text{C}-\text{O}$)-группы от $1275 - 1290 \text{ см}^{-1}$ у лигандов до $1290 - 1330 \text{ см}^{-1}$ в спектрах комплексов говорит об образовании связи марганец-кислород фенила за счёт замещения атома водорода.

Исходя из магнитных и спектроскопических свойств для комплексов $[\text{Mn}(\text{HL})_2]$ можно предположить мономерное октаэдрическое строение (II)



Комплексы типа $[\text{MnL} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ резко отличаются по спектральным и магнитным свойствам от $[\text{Mn}(\text{HL})_2]$

Кроме сдвигов полос $\nu(\text{C}=\text{N})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ фенила в спектрах $[\text{MnL} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ наблюдается смещение полосы пиридинового

кольца в области $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область по сравнению со спектрами свободных лигандов. Обычно такое повышение предполагает связь гетероатома с атомом металла. Исчезновение полосы валентных колебаний N-H групп указывает на присутствие имидольной формы лиганда в этих соединениях. В области $\sim 3400 - 3500 \text{ см}^{-1}$ появляются широкие полосы, относящиеся к валентным колебаниям O-H групп молекул воды. Термографические данные показывают, что при температуре 160 - 190°C удаляется одна молекула воды и это, вероятно, свидетельствует о вхождении её во внутреннюю сферу комплекса.

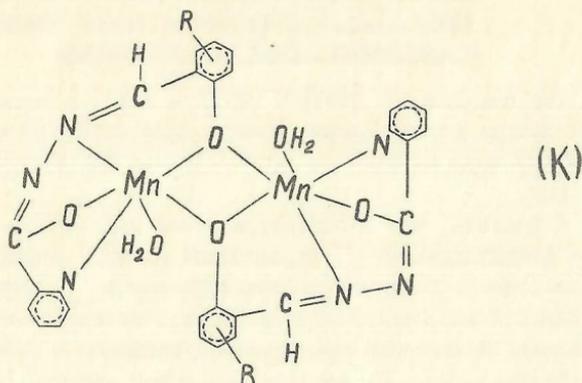
Изучение магнитных свойств комплексов указало на наличие в них антиферромагнитного обменного взаимодействия в предположении димерной структуры (табл.7)

Таблица 7.

Магнетохимические характеристики комплексов
типа $[\text{MnL} \cdot \text{H}_2\text{O}]$

№	СОЕДИНЕНИЕ	$\mu_{\text{эф}}$ (м.Б.) 290-78 К	J (см^{-1})
XXXV	$[\text{Mn}(\text{salpic}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	5,75-5,35	-1,8
XXXVI	$[\text{Mn}(5\text{Br-salpic}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	5,74-5,45	-1,5
XXXVII	$[\text{Mn}(3,5\text{quBr-salpic}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	5,74-5,53	-1,3
XXXVIII	$[\text{Mn}(5\text{NO}_2\text{-salpic}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$	5,59-4,75	-3,5

Присутствие в области 1565 - 1575 см^{-1} интенсивной полосы, которая по сравнению со спектрами $[\text{Mn}(\text{R-salpicH}_2)]$ сдвинута на $\sim 25 - 30 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область, указывает на участие фенольных атомов кислорода в образование мостика $\text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{Mn}$ посредством которого и возникает обменное взаимодействие. Резюмируя вышеизложенное для комплексов типа $[\text{MnL} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ можно предположить структуру (К)



Из таблицы 7 видно, что величины обменных интегралов комплексов XXXV - XXXVII лежат в пределах $-1,8 \pm -1,3 \text{ см}^{-1}$ и только у $[\text{Mn}(\text{NO}_2\text{-salpic})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ достигает значения $-3,5 \text{ см}^{-1}$. Если не учитывать других факторов кроме индукционных и резонансных эффектов, то некоторое понижение J в ряду $R = \text{H}; \text{Br}^-; \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ можно объяснить уменьшением перекрывания между орбиталями металла и атомами кислорода из-за доминирующего индукционного влияния R -заместителей.

Исходя только из этого предположения следовало бы ожидать ещё большего уменьшения J для $[\text{Mn}(\text{NO}_2\text{-salpic})\cdot\text{H}_2\text{O}]$. Однако этого не происходит. Группа $-\text{NO}_2$ наряду с сильными индукционными эффектами в мета- и пара- положениях (сильный мета-индукционный эффект, безусловно, оказывает влияние и на связь $\text{Mn}-\text{N}=\text{C}$) проявляет значительное резонансное электроакцепторное влияние. Это, возможно, влияет на валентный угол металл-кислород-металл, который, в значительной мере определяет как величину, так и знак обменного параметра.

Антитуберкулёзная активность фенилгидра-
зонов β -, γ -пиридинкарбоновых кислот
и комплексов $Mn(II)$ на их основе.

Ряд соединений $Mn(II)$ (XXIV - XXX), а также соответствующие им свободные лиганды были испытаны на антитуберкулёзную активность *in vitro* в НИИ туберкулёза МЗ СССР.

Оказалось, что антибактериальной активностью обладают фенилгидразоны γ -пиридиновой кислоты и комплексы на их основе. Соединения фенилгидразонов β -пиридинкарбоновой кислоты антитуберкулёзной активностью не обладают. Исключение представляет комплекс с 3,5-ди- Br фенилгидразоном β -пиридинкарбоновой кислоты (XXIX), который проявляет некоторую антибактериальную активность, хотя в его состав входит лиганд, лишенный каких-либо противотуберкулёзных свойств.

ВЫВОДЫ

1. Исследована и проанализирована температурная зависимость магнитной восприимчивости координационных соединений $Mn(II)$ и $Mn(III)$. На основании сопоставления экспериментальных данных с теоретическими моделями установлены факторы, обуславливающие зависимость эффективных магнитных моментов от температуры.

2. Впервые среди комплексов $Mn(II)$ с основаниями Шиффа на примерах соединений с производными бензаль- o -аминофенолов обнаружены обменные взаимодействия ферромагнитного типа и предложена модель для объяснения этого явления с использованием теории обменных каналов. Показано, что найденные значения $\mu_{эф.}$ наилучшим образом согласуются с расчётными данными в рамках модели ГДВФ для линейных цепочек с длиной $(N+1) = 7$.

3. Для некоторых комплексов $Mn(II)$ с производными бензаль- o -аминофенолов обнаружены изменения в величинах сумм обменных вкладов $(\sum J_{ij})$ при 140-150 К ($5 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$), что связывается с изменением структурных параметров квад-

ратно-мостикового фрагмента.

4. Получена и обсуждена аналитическая зависимость $\mu_{эф.}$ от температуры с одновременным учётом расщепления в нулевом поле и обменными взаимодействиями ($J > 0$) для биядерных комплексов $Mn(III)$ с азометиновыми производными о-оксиальдегидов и моноэтаноламина. Рассмотрены причины возникновения разных по знаку обменных интегралов у комплексов $Mn(III)$ на основе теорий точечных зарядов и обменных каналов.

5. Анализ магнитных свойств комплексов $Mn(III)$ с N, N' -этилен-бис-салицилалюминием $[Mn(RR_1-salen)]_2 \cdot nH_2O$ подтвердил линейность мостиковой группировки $Mn-O-Mn$. Хорошее согласие найденных и рассчитанных значений $\mu_{эф.}$ удалось получить лишь при учете примеси мономера.

6. На основании изучения магнитных свойств комплексов с фенилгидразонами пиридинкарбоновых кислот обнаружено два типа комплексов: парамагнитные и антиферромагнитные. Величины обменных параметров у комплексов второго типа удовлетворительно согласуются с димерной моделью изотропного антиферромагнитного взаимодействия.

7. Показана зависимость величин J у комплексов с квадратно-мостиковой группировкой от заместителей фенильного кольца, что особенно ярко проявляется при наличии сильного электроноакцептора, как нитрогруппа. В случае же комплексов с линейно-мостиковой группировкой заместители кольца практически не влияют на величину обменного параметра.

8. Исследованы ИК спектры поглощения азометинов и комплексов $Mn(II)$ и $Mn(III)$ на их основе. Установлено наличие основных связей, характеризующий определенный тип комплекса.

9. Установлена антитуберкулезная активность (*in vitro*) фенилгидразонов γ - пиридинкарбоновой кислоты и комплексов $Mn(II)$ на их основе.

Основной материал диссертации изложен в работах

1. В.В.Зеленцов, И.К.Сомова, Р.Ш.Куртанидзе, Н.В.Семанина. "Димерные комплексы $Mn(III)$ с азометиновыми производными о-оксиальдегидов и моноэта юламина". Координационная химия, 1977, т.3, вып.12, с.1846-1852.

2. В.В.Зеленцов, И.К.Сомова, Р.Ш.Куртанидзе, Ю.В.Пакигин. "О магнитных свойствах комплексов $Mn(II)$ типа $[Mn(RR_1 - \lambda \alpha \lambda en)]_2 \cdot nH_2O$ ". Координационная химия, 1978, 4, №5, с.729-734.

3. Е.М.Шлакадзе, А.П.Нариманидзе, В.В.Зеленцов, Г.В.Цинцадзе, Р.Ш.Куртанидзе. "Антитуберкулёзная активность фенилгидразонов β -, γ -пиридинкарбоновых кислот и комплексов $Mn(II)$, $Mn(III)$ на их основе". Сообщения АН ГССР, 1978, 91, №1, с.145-148.

4. Р.Ш.Куртанидзе, Г.В.Цинцадзе. "Спектральные и магнитные свойства комплексных соединений $Mn(II)$ с фенилгидразонами пиридинкарбоновых кислот". Тезисы XXI Республиканской научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава Грузинского политехнического института им. В.И.Ленина и работников производства, Тбилиси, 1978, с.81.

5. В.В.Зеленцов, И.К.Сомова, Р.Ш.Куртанидзе. "Синтез и исследование строения хелатов $Mn(II)$ и $Mn(III)$ с азометиновыми производными". Тезисы XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, М., 1978, с.157.

6. Комплексы $Mn(II)$ с производными бензаль-о-аминофенола /Зеленцов В.В., Сомова И.К., Куртанидзе Р.Ш. и др. - Координац. химия, 1980, т.6, вып.1, с.89-96.

Зак. №167

УЭ 0438I

Тираж 150

Типография ПИ, Тбилиси, ул.Ленина,69