

**ДУБАНАЕВА К.ДЖ., СУЛАЙМАНКУЛОВ К.С., АСКАЛИЕВАН.Р.,
ОРОЗБАЕВА Н.О., АБДЫРАЙЫМОВА Н.А.**

*Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына,
Институт химии и химической технологии НАН КР.*

УДК 546.56:516:882(04)

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА МАРГАНЦА С АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
В СПИРТОВО – ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25⁰С**

В настоящей работе объектами исследования являются комплексные соединения марганца (II) с биологически активной антралиловой кислотой. Поиск биологически активных веществ с соединениями антралиловой кислотой имеет важное значение. Эти соединения широко распространены в природе, они встречаются в составе эфирных масел и алкалоидов некоторых растений, являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, в ряде живых организмов антралиловая кислота и ее производные участвуют в метаболизме.

Благодаря наличию широкого спектра фармакологического действия, который обусловлен различной структурной модификацией, антралиловая кислота и ее производные нашли применение в медицинской практике и встречаются в различных фармакотерапевтических группах.

При изучении взаимодействия антралиловой кислоты с хлоридом марганца в спиртово-водном растворе при 25⁰С применен изотермический метод растворимости [1,2].

В практике исследовательской работы особое значение для тройной системы приобрел метод Скрейнемакерса, или так называемый метод остатков, который позволяет одновременно определить и концентрацию насыщенного раствора, и состав кристаллизующейся фазы [3].

Все анализы проб жидкой фазы и «твердого остатка» проводили параллельно и определяли средний результат. Химический анализ на содержание азота в лигандах определяли по методу Кьельдаля [4]. Ион марганца определяли комплексно-метрическим методом, т.е. титрованием 0,05N раствором трилона Б. в присутствии индикатора мурексида [5].

Составы экспериментальных точек приведены в массовых процентах, диаграммы растворимости построены по способу Скрейнемакерса.

Сведения о комплексах антралиловой кислоты с хлоридом марганца (II) в литературе отсутствуют. Изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей (таблица 1, рис.1). Первая ветвь (точки 1-3) соответствует выделению в твердую фазу моногидрата антралиловой кислоты. Точки 3-4 являются эвтоническими и отвечают следующему составу жидкой фазы: Хлорид марганца -14,95%, антралиловой кислоты -53,46% и воды -31,59%. Средняя ветвь кривой растворимости отвечает кристаллизации комплексного соединения антралиловой кислоты с хлоридом марганца с молярным отношением соль: лиганд, равным 1:2.

Ветвь кристаллизации данного соединения заканчивается эвтонической точкой 11. Жидкая фаза ее содержит 53,32% $MnCl_2$ -, антралиловую кислоту -13,09% и 33,59% воды. Третья ветвь растворимости (точки 6-12) характеризует выделение в твердую фазу дводного хлорида марганца (II). Образовавшееся соединение выделено в кристаллическом виде.

Итак, в результате проведенного исследования нами установлено образование нового молекулярного соединения $MnCl_2 \cdot 2NH_2C_6H_4COOH$

Данные химического анализа состава нового соединения хорошо согласуются с данными, полученными на химической диаграмме.

Убедившись с помощью химического анализа в чистоте твердых фаз синтезированных соединений, в дальнейшем изучали их физико-химические константы. Для идентификации и характеристики соединений определены растворимости комплексов в органических жидкостях (табл.2), удельная масса кристаллов, молекулярный и удельный объемы (табл.3), изучены инфракрасные спектры поглощения

Рис.1. Диаграмма: $MnCl_2 - NH_2C_6H_4COOH - H_2O(C_2H_5OH)$

Состав жидкой фазы, масс %			Состав твердого «остатка», масс %			Твердая фаза
MnCl ₂	NH ₂ C ₆ H ₄ COOH	H ₂ O- C ₂ H ₅ OH	MnCl ₂	NH ₂ C ₆ H ₄ COOH	H ₂ O- C ₂ H ₅ OH	
0	13,08	86,92	-	100	0	NH ₂ C ₆ H ₄ COOH
2,52	12,48	85,00	0,52	70,75	28,73	-II-
6,50	12,48	81,02	1,55	78,53	19,92	-II-
6,50	12,48	81,02	14,95	53,46	31,59	NH ₂ C ₆ H ₄ COOH + MnCl- 2·2NH ₂ C ₆ H ₄ COOH
6,50	12,48	81,02	25,58	54,25	20,17	MnCl- 2·2NH ₂ C ₆ H ₄ COOH
12,57	11,07	76,36	26,65	52,33	21,02	-II-
17,27	10,90	71,83	27,23	50,05	22,72	-II-
21,08	9,96	68,96	28,48	52,12	19,40	-II-
26,70	10,08	63,22	30,03	47,58	22,39	-II-
31,00	10,95	58,05	31,05	52,17	16,78	-II-
34,01	11,03	54,96	32,10	51,01	16,89	-II-
34,01	11,03	54,96	40,59	30,02	29,39	MnCl- 2·2NH ₂ C ₆ H ₄ COOH+ MnCl ₂ +4H ₂ O
34,01	11,03	54,96	53,32	13,09	33,59	MnCl ₂ +4H ₂ O
34,01	11,03	54,96	52,51	4,25	43,24	-II-
36,65	6,72	56,63	47,07	2,57	50,36	-II-
40,65	-	59,35	62,97	0	37,03	-II-

Таблица 2
Растворимость выделенного нами нового соединения
в органических растворителях, в масс %.

№	Название	Бензол	Диоксан	Гептан	Бутаноль-
1	MnCl ₂ · 2NH ₂ C ₆ H ₄ COOH	Н.р	М.р.	Н.р.	М.р

Из полученных экспериментальных данных видно, что исследуемое соединение не растворимо в бензоле, гептане, эфире и мало растворимо в диоксане и бутаноле-1.

Для определения удельной массы в качестве индифферентного вещества использован бензол.

Таблица 3
Удельная масса, молекулярные объемы исходных компонентов
и молекулярных комплексов.

Название	d, г/см ³	$V_m = \frac{cm^3}{MOLE}$	$V_d = \frac{cm^3}{г}$
MnCl ₂ · 2NH ₂ C ₆ H ₄ COOH	1,4770	270,82	0,6770

ИК образцы, спрессованные с KBr, исследованы в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ на спектрофотометре «NikoletAvalar» 370 DTGS.

В ИК-спектре поглощения (рис.2,3) соединений антралиловой кислоты и MnCl₂ · 2NH₂C₆H₄COOH в длинноволновой области сохранился пик в районе 3373– 3350см⁻¹, обусловленный валентным колебанием аминогруппы, причем следует особо отметить, что в комплексе наблюдается сдвиг асимметричных колебаний аминогруппы в сторону низких значений длин волн с 1642 см⁻¹ до 1615 см⁻¹, что, по-видимому, свидетельствует о комплексообразовании, в котором принимает участие аминогруппа. Кроме того, наблюдается сдвиг полосы поглощения COO-антралиловой кислоты (1541 см⁻¹) на 46 см⁻¹ в комплексе (1587 см⁻¹) в длинноволновую область, а увеличение интенсивности этого пика только подтверждает возможность комплексообразования через атом кислорода карбоксильной группы. ИК-спектры поглощения антралиловой кислоты (NH₂C₆H₄COOH) и нового соединения (MnCl₂ 2NH₂C₆H₄COOH).

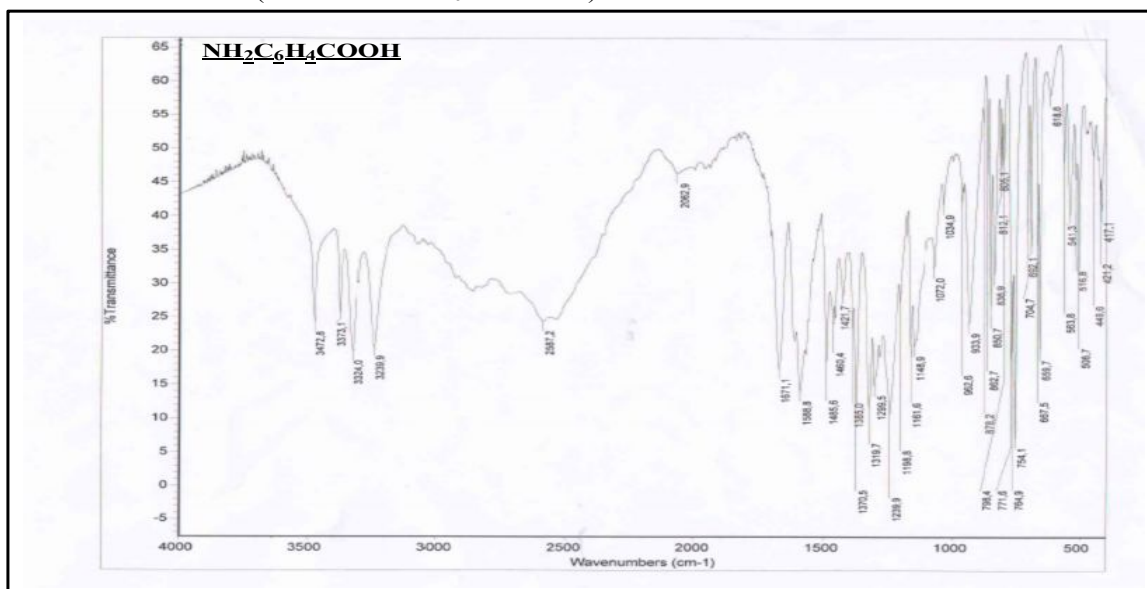


Рис.2. ИК-спектры поглощения антралиловой кислоты (NH₂C₆H₄COOH)

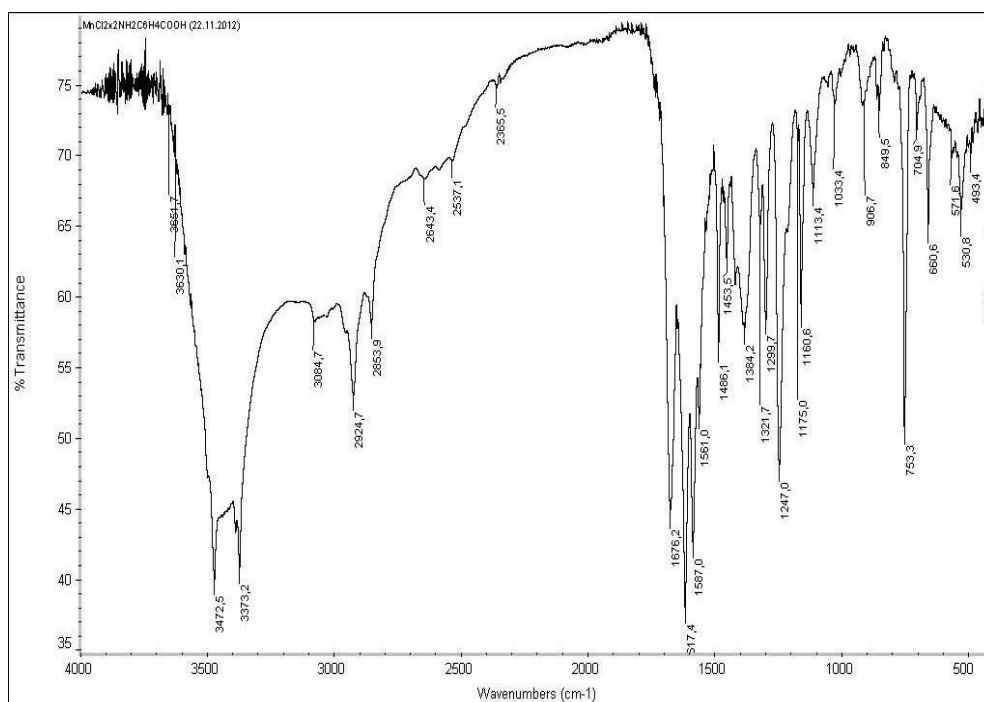


Рис.3. ИК-спектры поглощения нового соединения ($MnCl_2 \cdot 2NH_2C_6H_4COOH$).

Выводы

1. Впервые изучена тройная система хлорид марганца – антралиловая кислота – спирт/вода при 25 °С методом растворимости установлено, что между компонентами происходит химическое взаимодействие с образованием нового конгруэнтно растворимого соединения 1:2 или с молекулярным соотношением $MnCl_2 \cdot 2NH_2C_6H_4COOH$.

2. Индивидуальность выделенного соединения подтверждена кромехимического анализа, физико – химическими методами а также ИК – спектроскопией.

Литература:

1. Misuchi Hisayuki, Uckara Kyuno Eishi... Ryokichi Tsuchiga/ The chromium(3) complexes with natural α -aminoacid//Bull Chem Soc Jap/-1971.44.-№6.Р.1555-1560.
2. Курнаков Н.В. Введение в физико-химический анализ. –М.;Л. Изд-во АН СССР, 1940. -С. 77-241.
3. Михеева В.И. Метод физико – химического анализа в неорганическом синтезе. - М.:Наука1977.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975. -С-75-104.
5. Гиллебранд В.Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. –М.:ГХИ, 1960.- С. 1111.
6. Колебательные спектры в неорганической химии/Под. ред.Ю.Я. Харитонов. - М.: Наука, 1971. -С.356. 7. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений.– М., 1977. - С.87.