American Journal of Alternative Education
ISSN: 2997-3953 (Online)
Vol. 2, No. 11, Nov 2025,
Available online at: https://scientificbulletin.com/index.php/AJAE

Комплексные Соединения Mn (Ii) С Различными Органическими Лигандами

Жумаева Дилафруз Камол кизи
Преподаватель кафедры «Общие науки», Азиатского Международного Университета

Article information:
Manuscript received: 02 Sep 2025; **Accepted:** 03 Oct 2025; **Published:** 18 Nov 2025

Аннотация: Комплексные соединения Mn(II) с различными органическими лигандами привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию их структурных, физико-химических и биологических свойств. В настоящей работе представлен обзор современных методов синтеза таких комплексов с многоатомными лигандами, включая тиосемикарбазоны, ацетогидразиды, Шиффовы основания и производные фенолов. Проанализированы кристаллическая структура комплексов, координационное окружение и геометрия центрального атома, включая октаэдрическое строение и образование пяти- и четырехчленных координационных колец. Особое внимание уделено изучению магнитных свойств и парамагнитного обменного взаимодействия методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгеновской дифракции на монокристаллах (РТТ). Также рассмотрена биологическая активность комплексов, проявляющая противогрибковую и антибактериальную активность. Полученные данные демонстрируют высокую стабильность и структурное разнообразие соединений Mn(II), а также их потенциал для дальнейшего применения в координационной химии и биомедицинских исследованиях.

Ключевые слова: Mn (II), комплексные соединения, органические лиганды, тиосемикарбазоны, Шиффовы основания, координационная химия, ЭПР, РТТ, биологическая активность, магнитные свойства.

Введение

В мире основное внимание при синтезе синтетических комплексных соединений направлено на решение проблемы получения фторсодержащих заместителей различного объёма и разветвлённого строения. Большинство фторорганических соединений благодаря своим свойствам широко применяется в ядерной энергетике, лазерной технике, химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

В последние годы в химической технологии всё большее значение приобретает не только синтез фторорганических соединений, но и разработка методов получения сложных молекул с высокой реакционной способностью, в том числе полифункциональных фторсодержащих соединений, а также синтез, строение и свойства фторсодержащих полифункциональных полидентатных лигандов.

Во всём мире ведутся научные исследования, направленные на синтез комплексных соединений и изучение их свойств. Среди актуальных задач — разработка методов выделения отдельных ионов металлов с помощью комплексообразования, повышение селективности лигандов в этих

процессах, моделирование молекул сложного строения, встречающихся в живых организмах, а также регулирование реакционной способности биоэлементов в различных условиях.

К числу таких соединений относятся фторзамещённые β-дикетоны, обладающие высокой экстракционной способностью, что делает их перспективными для применения в газо-жидкостной хроматографии, где им уделяется особое внимание.

Mn(II) комплексы с органическими лигандами: обзор синтеза, структуры и свойств

Комплексные соединения, образованные ионами переходных металлов, а также их строение, физические, химические и биологические свойства и области применения в последние годы остаются в центре внимания исследователей. Это связано с тем, что переходные металлы способны проявлять различные степени окисления, обладают магнитными свойствами и склонностью к образованию комплексных соединений, что делает их объектом широкого и интенсивного изучения.

Группа индийских учёных (P.F. Rapehal, M.R. Manoj) синтезировала новый комплекс Mn(II) и исследовала его строение методом рентгеноструктурного анализа (РСА). При получении комплекса Mn(II) использовали органические лиганды, содержащие три донорных атома N, N, S. В качестве лигандов применялись пиридин-2-карбальдегид-N(4)-р-метоксифенил-тиосемикарбазон (HL1), пиридин-2-карбальдегид-N(4)-2-пентетил-тиосемикарбазон (HL2) и пиридин-2-карбальдегид-N(4)-метил-N(4)-фенил-тиосемикарбазон (HL3). В результате взаимодействия с ионом Mn(II) были получены комплексы состава $[MnL2]\cdot H_2O\cdot EtOH$, [Mn(L1)(HL1)]OAc, $[MnL2]_2\cdot H_2O$, $[MnL2]_3\cdot H_2O$ и $[Mn(HL3)_2(SCN)_2]\cdot MeOH$. Центральный атом марганца имеет октаэдрическое окружение и образует четыре пятичленных хелатных цикла, что свидетельствует о высокой стабильности комплекса (рис. 1).

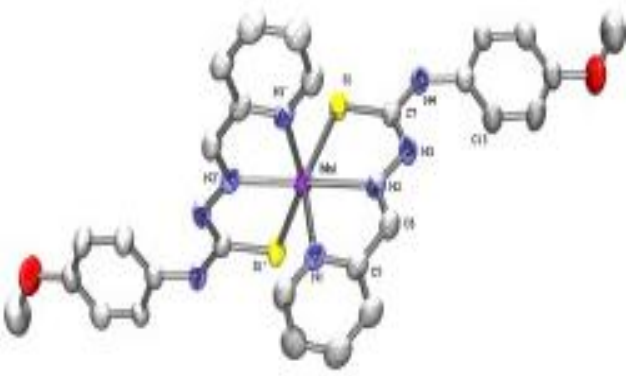


Рис. 1. Кристаллическая структура молекулы [Mn(L1)(HL1)OAc]

Учёные Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголькова, В.В. Минин) совместно с исследователями Одесского национального университета имени И.И. Мечникова (И.И. Сейфулина, Л.С. Скороход, А.В. Пуля) синтезировали смешаннолигандные комплексы состава $[Mn(HydrHIz)_2]\cdot 2H_2O$ и $[Cu(HydrHIz)_2]$, где Hydr–2-(7-бромо-2-оксо-5-фенил-3(H)-1,4-бензодиазепин-1-ил)ацетогидразид, а HIz – 2,3-диоксандийол-пропанол-2. Было изучено их строение, состав, а также физико-химические свойства.

Группа турецких исследователей синтезировала комплексы Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} с ацесульфамом и N,N'-диэтилникотинамидом, а также изучила их строение с использованием различных физико-химических методов. Полученные комплексы являются изоструктурными, а координационное число центрального атома равно шести. Так, при анализе структуры комплекса Cu(II) установлено, что центральный атом координирует две молекулы N,N'-диэтилникотинамида и две молекулы ацесульфама. N,N'-диэтилникотинамид выступает монодентатным лигандом, координируясь через атом азота гетероцикла. Ацесульфам является бидентатным лигандом, образующим два четырёхчленных цикла посредством донорных атомов

N и O. Кроме того, между кислородом ацесульфама и молекулами воды образуются водородные связи. Исследователи также изучили биологическую активность комплексов и установили, что они обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами (рис. 2).

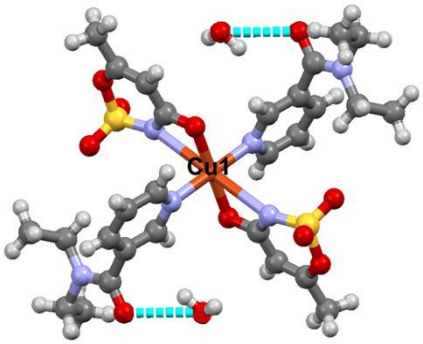


Рис. 2. Строение комплекса Cu(II) на основе ацесульфама и N,N'-диэтилникотинамида

Группа индийских, турецких и итальянских учёных синтезировала серию комплексных соединений Mn(II) с лигандами 2-формил-4-хлор-6-N-этилморфолин-иминометилфенолом (HL4) и 2-формил-4-метил-6-N-этилпирролидин-иминометилфенолом (HL5) и исследовала их строение различными физико-химическими методами. Согласно данным РСА монокристаллов, были идентифицированы моноядерный комплекс $[Mn(L4)(SCN)_2(H_2O)]$ (a), би-ядровый комплекс $Mn_2(L4)(OAc)_2$ (b) и полимерный би-ядровый комплекс $[Mn_2(L5)(OAc)_2(dca)]_n$ (c) (рис. 3)

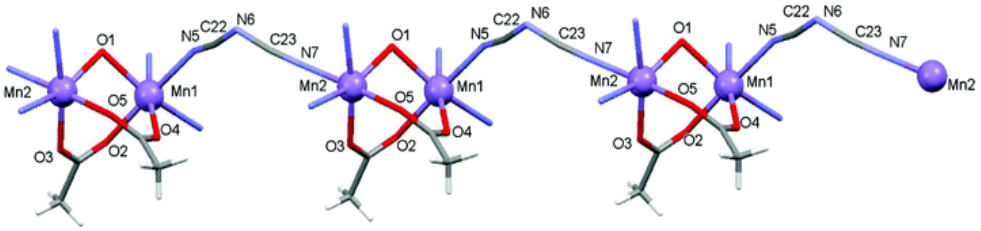


Рис. 3. Локальное координационное окружение атомов Mn(II) и путь обменного взаимодействия

Строение комплексов было также уточнено методом ЭПР-спектроскопии (рис. 3–4).

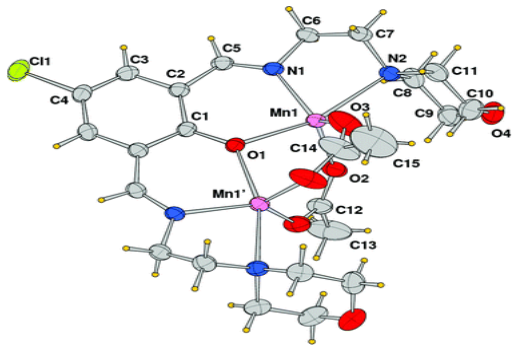
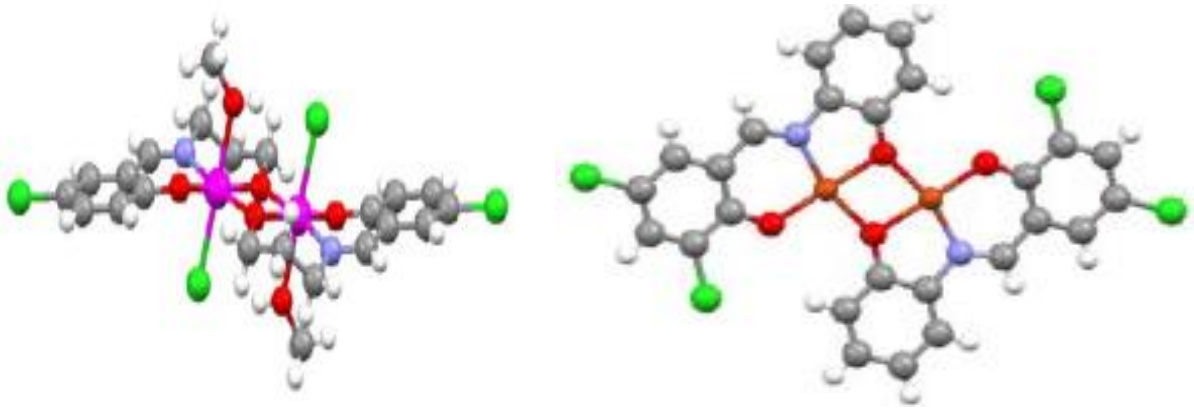


Рис. 4. Строение гомодимерного комплекса Mn(II).

В данном случае z=2 обозначает число ближайших соседних димеров, а параметр J′ учитывает наличие магнитного взаимодействия между ними. Согласно ЭПР-спектру комплекса были определены параметры: J=-46,89 cm^{-1}, J'=-2,38 g=2,20, ρ=0,025 и N_α=0,00046 (R^2= 0,99852).

Учёные также синтезировали два новых ди-ядровых комплекса Mn(III) $[C_{22}H_{26}Cl_4Mn_2N_2O_6]$ (XI) и Cu(II) $[C_{26}H_{14}Cl_4Cu_2N_2O_4]$ (XII), структура которых была установлена методом РСА (рис. 5).



XI XII

Рис. 5. Строение молекул $Mn[C_{22}H_{26}Cl_4Mn_2N_2O_6]$ (XI) и $Cu[C_{26}H_{14}Cl_4Cu_2N_2O_4]$ (XII)

Структурный анализ показал, что основания Шиффа в обоих димерах координируются к одному атому металла как тридентатные лиганды. Координационное число иона Mn(III) равно шести, а для Cu(II) — четырём. Расстояние между атомами Mn···Mn (XI) и Cu···Cu (XII) в пределах молекулы составляет 2,994 Å. Магнитная восприимчивость этих комплексов в твёрдом состоянии исследована в диапазоне 2–350 K, и полученные данные указывают на наличие антиферромагнитного обмена между ионами переходных металлов (рис. 5) .

Немецкие исследователи синтезировали комплексы Mn(III) типа [Mn(H_2acen)X] (H_2acen: N,N′-этилен-бис-(ацетилацетонимино), X = I^-, Br^-, Cl^-, NCS^-) с лигандами основания Шиффа. Их строение было подтверждено с использованием УФ, параллельной моды ЭПР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 6).

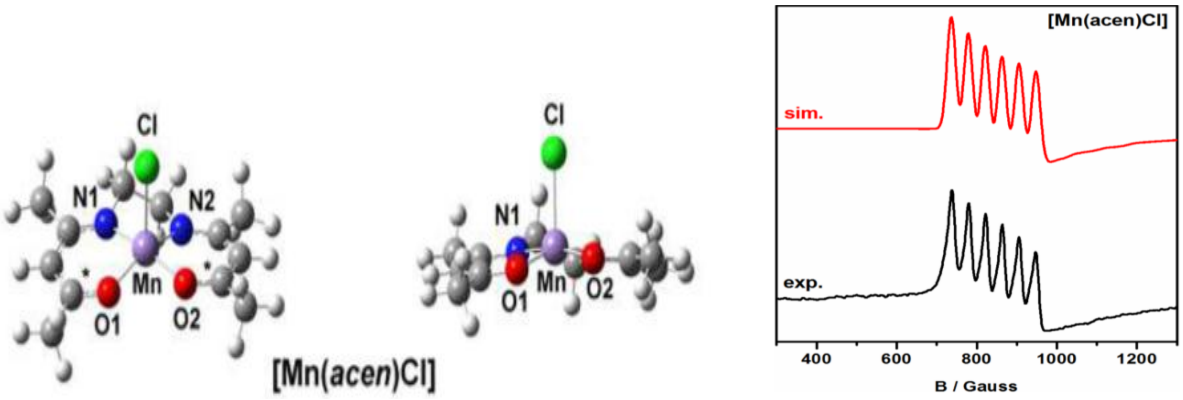


Рис. 6. Структура молекулы [Mn(acen)Cl] и её ЭПР-спектры, зарегистрированные в замороженном растворе CH_2Cl_2/толуол (7:3, 2 мМ) при T = 5 K в X-диапазоне ($g_\parallel$ = 1,99, $A_\parallel$ = 39,1 × 10^{-4} $см^{-1}$, D = −2,9 $см^{-1}$ и |E| = 0,16 $см^{-1}$; $g_\perp$ = 2,04, $A_\perp$ = 99,9 × 10^{-4} $см^{-1}$, ширина линии: 25 G).

Заключение

В результате анализа современной литературы и экспериментальных данных по комплексам Mn(II) с различными органическими лигандами можно выделить несколько ключевых закономерностей. Многоатомные лиганды, включая тиосемикарбазоны, Шиффовы основания, ацетогидразиды и фенольные производные, обеспечивают высокую стабильность координационных соединений за счет образования четырех- и пятичленных колец вокруг центрального атома.

Координационная геометрия Mn(II) комплексов демонстрирует разнообразие: наиболее часто встречается октаэдрическая конфигурация, однако наблюдаются искажения, обусловленные

размерами и электронной структурой лиганда. Эти структурные особенности оказывают значительное влияние на магнитные свойства комплексов, включая параметры ЭПР (J, g-факторы) и парамагнитные обменные взаимодействия.

Биологическая активность Mn(II) комплексов зависит как от структуры лигандов, так и от координационного окружения. Комплексы с Шиффовыми основаниями и ацесульфамными лигандами проявляют выраженную противогрибковую и антибактериальную активность, что открывает перспективы для разработки фармакологически значимых материалов.

Список литературы

1. Агабеков В.Е. Фторорганические соединения: синтез, свойства, применение. – М.: Наука, 2018. – 412 с.
2. Крутько Н.П., Ильин Д.Ю. Фторсодержащие β-дикетоны и их металлокомплексы. // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 9. – С. 1482–1495.
3. O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond. // Chemical Society Reviews. – 2008. – 37(2). – P. 308–319.
4. Dolbier W.R. Fluorine Chemistry at the Millennium: Fascinated by Fluorine. – Elsevier, 2000. – 676 p.
5. Shestopalov A.M., Belskaya N.P., Shestopalov A.A. Coordination compounds of transition metals with fluorinated ligands. // Coordination Chemistry Reviews. – 2012. – Vol. 256. – P. 1521–1551.
6. Болотов В.А., Даувальтер В.А. Комплексообразование переходных металлов с полидентатными лигандами. – СПб.: Изд. СПбГУ, 2020. – 234 с.
7. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. – 6th ed. – Wiley, 1999. – 1355 p.
8. Гуреева Е.А., Лесникова Е.Б. Фторорганические реагенты в современной химической технологии // Успехи химии. – 2019. – Т. 88. – № 4. – С. 350–370.
9. Ляхов А.С., Трошин П.А. Фторированные лиганды для комплексной химии: синтез и свойства. // Russian Chemical Reviews. – 2021. – Т. 90. – № 7. – С. 631–654.
10. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V. Fluorine in medicinal chemistry. // Chemical Society Reviews. – 2008. – 37(2). – P. 320–330.
11. Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals — An overview. *Coord. Chem. Rev.* 2009, *253*, 977–1055. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.07.004.
12. Pelosi, G. Thiosemicarbazone metal complexes: From structure to activity. *The Open Crystallography Journal* 2010, *3*, 16–28.
13. Kovala-Demertzi, D.; Gangadharmath, U.; Demertzis, M. A.; Sanakis, Y. Crystal structure and spectral studies of a novel manganese(II) complex of 4-phenyl-2-acetylpyridine thiosemicarbazone: Extended network of [Mn(Ac4Ph)2] via hydrogen bond linkages and π–π interactions. *Inorg. Chem. Commun.* 2005, *8*, 619–622. DOI: 10.1016/j.inoche.2005.04.002.