

**СИНТЕЗ ДИ -, ТЕТРА -, ГЕКСА -, ДЕКАКАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ БРОМИДА
МАРГАНЦА**

Изучена гетерогенная система бромид марганца – карбамид – вода при 370С. Установлено образование четырех новых координационных соединений марганца, содержащих две, четыре, шесть и десять молекул карбамида. Все комплексы растворяются в воде конгруэнтно и выделены из водных растворов в кристаллическом состоянии.

Ключевые слова: бромид марганца, карбамид, молекулы, метод растворимости, температура.

**SYNTHESIS OF DI-, TETRA-, HEXA-, DECACARBAMIDE COMPLEXES OF
MANGANESE BROMIDE**

The heterogeneous system of manganese bromide-carbamide-water at 370C was studied. The formation of four new manganese coordination compounds containing two, four, six and ten carbamide molecules was established. All complexes are dissolved in water congruently and isolated from aqueous solutions in the crystalline state.

Key words: manganese bromide, urea, molecules, solubility method, temperature.

Методом растворимости изучена трехкомпонентная система $MnBr_2 \cdot CON_2H_4 \cdot H_2O$ при 37 $^{\circ}C$, которая была исследована ранее другими авторами при различных температурах [1]. Изучение данной системы при указанной температуре обусловлено тем, что многие лекарственные препараты на основе солей металлов и органических компонентов используются для лечения болезней теплокровных животных и человека.

Как видно из рисунка и данных таблицы, кривая растворимости системы состоит из шести ветвей кристаллизации, разделенных пятью нонвариантными точками. В области высокой концентрации карбамида наблюдается образование соединения, содержащего наибольшее количество молекул карбамида - $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$. Третья ветвь соответствует кристаллизации шестикарбамидного комплекса бромид марганца - $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$.

Следующая ветвь кривой растворимости (рис.1.) принадлежит насыщенным растворам, из которых кристаллизуется соединение состава $MnBr_2 \cdot 4CON_2H_4$. Пятая ветвь отвечает выделению в твердую фазу комплекса $MnBr_2 \cdot 2CON_2H_4$. Последний участок кривой растворимости соответствует кристаллизации исходного дигидрата бромид марганца.

Обращает внимание тот факт, что все четыре соединения являются негидратированными и растворяются в воде без разложения, что, в определенной степени, облегчает их синтез в чистом кристаллическом состоянии путем изотермического испарения соответствующих растворов.

Из сравнения составов выделенных координационных соединений создается впечатление, что декакарбамидный комплекс $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ формируется на основе гексакарбамидного соединения, к которому присоединяются сверх стехиометрии еще четыре молекулы карбамида.

Такая же картина вырисовывается при образовании гексакарбамидного комплекса $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$. Он, вероятно, образуется на базе дикарбамидного комплекса $MnBr_2 \cdot 2CON_2H_4$ путем присоединения к нему еще четырех молекул карбамида, вследствие повышения концентрации последнего в растворе. Интересен также факт, что две молекулы воды в

кристаллогидрате бромида магния замещаются на такое же количество молекул карбамида, указывая на идентичность величин координационной емкости координируемых молекул.

В процессе исследования обнаружены некоторые отклонения от классического воззрения на теорию строения координационных соединений. Прежде всего выглядит несколько странным состав декакарбамидного комплекса $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$. Известно, что максимальное координационное число иона марганца равно шести. Этот факт реализован в случае образования гексакарбамидного комплекса $MnBr_2 \cdot 6CON_2H_4$, а причина образования сверхстехиометрического, «перегруженного» молекулами карбамида комплекса в полной мере до сих пор не выяснена. Кроме того, измерение температуры плавления соединений подобных комплексу $MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$ показывает [2], что она равна $132-133^\circ C$, т.е. она соответствует температуре перехода кристаллического карбамида в жидкое состояние. Другими словами, образование самого комплекса энергетически как бы не оправдывается.

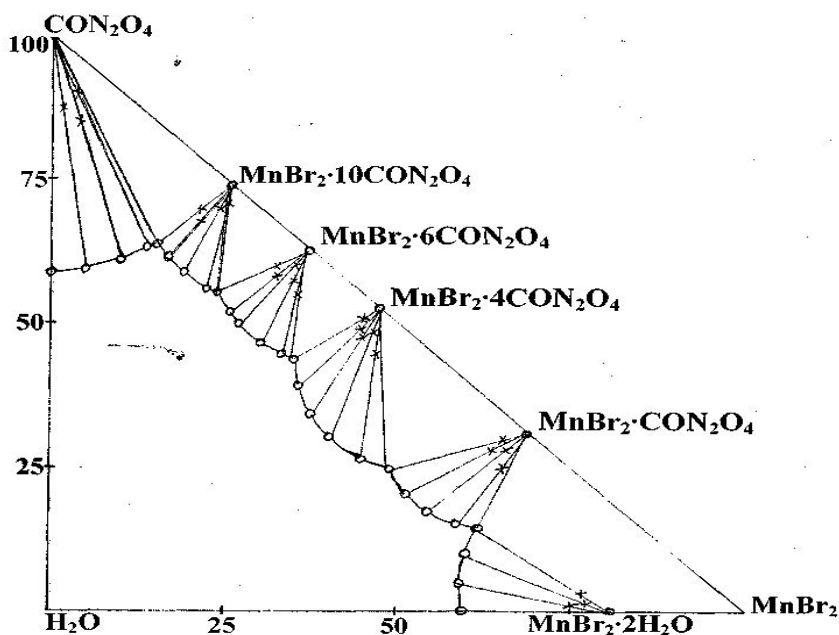


Рис.1. Кривая растворимости системы $MnBr_2 - CON_2H_4 - H_2O$

Из вышеизложенного вытекает, что комплексы иона марганца, содержащие две, четыре, шесть и наконец десять молекул карбамида являются объектом большого самостоятельного изучения как с точки зрения теоретической квантовой химии, так и экспериментальных исследований.

Система $MnBr_2 - CON_2H_4 - H_2O$ при $37^\circ C$

Жидкая фаза, масс. %	масс. %	Твердая фаза, масс. %	масс. %	Кристаллизующиеся фазы
CON_2H_4	$MgBr_2$	CON_2H_4	$MgBr_2$	
58,80	0	-	-	CON_2H_4
59,55	5,02	87,02	1,62	-II-
61,40	9,95	84,45	3,71	-II-
63,31	13,84	89,52	3,68	-II-
64,03	15,01	69,90	21,57	$MnBr_2 \cdot 10CON_2H_4$

62,05	17,12	67,60	21,43	-II-
59,10	18,90	69,90	24,25	-II-
56,42	22,55	71,88	25,31	-II-
55,77	24,06	60,02	32,52	MnBr ₂ 6CON ₂ H ₄
52,75	25,92	58,00	32,03	-II-
50,05	27,05	60,15	35,02	-II-
47,02	30,01	54,75	34,88	-II-
44,98	33,12	54,92	35,52	-II-
43,94	35,03	51,09	45,03	MnBr ₂ 4CON ₂ H ₄
39,45	35,92	49,08	45,00	-II-
34,52	37,80	47,50	44,99	-II-
30,45	40,03	48,46	47,01	-II-
27,00	44,55	44,96	46,90	-II-
24,96	49,03	30,01	65,15	MnBr ₂ 2CON ₂ H ₄
20,52	51,63	28,13	63,95	-II-
17,45	54,43	28,51	66,05	-II-
15,35	59,09	25,03	64,93	-II-
14,92	62,10	3,52	76,77	MgBr ₂ ·2H ₂ O
10,11	59,15	1,55	77,51	-II-
4,90	58,50	0,99	75,03	-II-
0	60,03	-	-	-II-

Литература

1. К.Сулайманкулов,Б.Мурзубраимов, К.Ногоев, К.Абыкеев. Атлас диаграмм растворимости тройных водно-солевых карбамидных систем. Изд-во «Илим». Фрунзе.1980. 91с.
2. Р.Рыскулбекова., К.Сулайманкулов, К.Ногоев. Комплексообразование в водных системах из мочевины и бромида магния. / Материалы научной конференции, посвященной 100-летию периодического закона Д.И.Менделеева. Фрунзе.1970.38с.