



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 12(90)

Декабрь 2021

Часть 2

Содержание	
Химические науки	5
Неорганическая химия	5
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn (II), Ni (II) И Cu (II) С ГЛУТАРОВОЙ И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	5
Газиева Азиза Суннатовна	
Шабилалов Азатджан Ахматович	
Фатхуллаева Муяссар	
Пулатова Гулноза Убайдуллаевна	
Чиннибекова Назира Калмахановна	
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Ni(II) И Zn(II) КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДА БЕНЗОИЛУКСУСА	14
Садуллаева Гулмира Гайбулла кизи	
Джумаева Махфуза Каюмовна	
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ	18
Садуллаева Сожида Азамат кизи	
Раззокова Сурайё Раззоковна	
Кадирова Шахноза Абдухалиловна	
Нефтехимия	22
СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОТОРНЫХ МАСЕЛ	22
Абдуганиев Бахтиёр Ёрмахаматович	
Имомова Мукамал Ёрмухаматовна	
Турдибоев АъзамжонХасанбой угли	
Органическая химия	26
АЛКАЛОИДЫ Colchicum kesselringii	26
Аликулов Рустам Валиевич	
Атамуратова Дилором Маматмуминовна	
Тураев Хайит Худайназарович	
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ σ -ФЕРРОЦЕНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТИЛЕНДИМОЧЕВИНОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА	31
Аскарлов Ибрагим Рахманович	
Хожиматов Махсадбек Муйдинович	
Мадрахимов Гайратжан Нематжанович	
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С Н-БУТАНОЛОМ	36
Нумонов Мухаммадражаб Адхамжон угли	
Юсупов Қудратилло Мадаминжон угли	
Физическая химия	39
ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА ПРОПАРГИЛПРОИЗВОДНЫХ ХИНАЗОЛОНОВ-4	39
Музаффаров Адил Ахмадбекович	
Хожиматова Шахноза Рахматалиевна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНОВУЮ КИСЛОТУ И АММИАК	42
Абдурахманов Улугбек Курганбаевич	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИЗИНА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	46
Турсунова Гулноза Хамзаевна	
Каримов Хусниддин Рустамович	
Ферапонтов Николай Борисович	
Троров Хамза Турсунович	

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn (II), Ni (II) И Cu (II) С ГЛУТАРОВОЙ
И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ***Газиева Азиза Суннатовна**ст. преп.**Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: aziza_analitik@mail.ru**Шабилалов Азатджан Ахматович**д-р хим. наук, профессор**Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**Фатхуллаева Муяссар**канд. хим. наук, доцент**Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**Пулатова Гулноза Убайдуллаевна**ассистент**Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент**Чиннибекова Назира Калмахановна**ст. преп.**Ташкентского фармацевтического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***COORDINATION COMPOUNDS OF Zn (II), Ni (II) AND Cu (II) WITH GLUTARIC
AND 3-PYRIDINE MONOCARBOXYLIC ACIDS***Aziza Gazieva**Senior lecturer**of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent**Azatjan Shabilalov**doc. chem. Sciences, Professor**of Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent**Muyassar Fatkhullaeva**Cand. chem. Sciences, Associate Professor**of Tashkent Pharmaceutical Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Gulnoza Pulatova

assistant

*of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Nazira Chinnibekova

senior lecturer

*of the Tashkent Pharmaceutical Institute,
 Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения Zn (II), Ni (II) и Cu (II) с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами. Изучены элементный состав и некоторые физико-химические свойства полученных комплексов. Методами ИК-спектроскопии, ЭСДО и дериватографического анализа установлено, что в комплексах лиганды координируются к металлу через атом кислорода карбоксильной группы.

ABSTRACT

The coordination compounds of Zn (II), Ni (II) and Cu (II) with glutaric and 3-pyridinmonocarboxylic acids were synthesized, the element composition and physico-chemical properties were studied. Using IR spectroscopy, ESDO and derivatographic analysis, it was found that ligands in complexes are coordinated to the metal through the oxygen atom of the carboxyl group.

Ключевые слова: глутаровая кислота, 3-пиридинмонокарбоновая кислота, ИК-спектроскопия, дериватографический анализ.

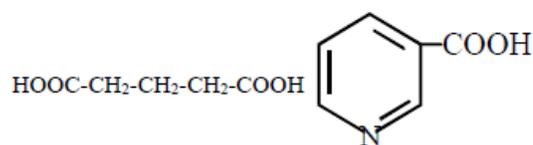
Keywords: glutaric acid, 3-pyridinmonocarboxylic acid, IR-spectroscopy, derivatographic analysis.

Среди многообразия макро- и микроэлементов, которые содержат биологические объекты, немаловажное значение имеют кобальт, никель и медь. Биологическая роль микроэлементов изучена еще не в достаточной степени [1]. Но имеющиеся сведения позволяют утверждать, что они необходимы ферментным системам живых организмов. Экспериментальные исследования на живых организмах показали, что недостаток никеля приводит к резкой задержке роста и развития, анемиям за счет снижения уровня гемоглобина в крови. Никель усиливает антидиуретическое действие гипофиза. Никель активно способствует обмену витаминов. Под его влиянием происходит всасывание аскорбиновой кислоты и витамина В₁₂. Элемент регулирует поступление и усвоение кальция в организме. Никель активно участвует в окислительно-восстановительных реакциях, способствует также активному снабжению клеток кислородом. Процессы тканевого дыхания и жирового обмена клеток невозможны без никеля [2]. Медь является жизненно важным микроэлементом, который участвует в регуляции окислительно-восстановительных процессов. Она является катализатором ряда клеточных процессов, в особенности углеводного обмена, усиливает водный, газовый и минеральный обмен, входит в состав медьсодержащих ферментов и энзимов, участвует в кроветворении (эритропоэз, синтез гема), стимулирует работу желез внутренней секреции, обладает инсулиноподобным действием, обладает нейрофизиологическим действием, влияет на чувствительность хеморецепторов кровеносных сосудов и внутренних органов, повышает проницаемость мембран митохондрий, регулирует рост и развитие организма [3].

В организме цинк является вторым по распространенности микроэлементом после железа, к которому

привязано около 10% белков. Цинк принимает участие во всех видах обмена, входит в состав 7200 ферментов, ему принадлежит важная роль в синтезе белка и нуклеиновых кислот, он необходим для стабилизации структуры ДНК, РНК и рибосом, играет важную роль в процессе трансляции, роста и деления клеток, участвует в стабилизации и проницаемости клеточных и внутриклеточных мембран, процессах мембранного транспорта, оказывает значительное влияние на иммунную систему и процессы апоптоза, остеогенез, гемопоэз, клеточное дыхание, рост, формирование мозга и его нейротрансмиттерную функцию, выступая в качестве нейромодулятора и нейромедиатора, репродукцию и развитие плода [4,5]. На основании вышесказанного нами был осуществлен целенаправленный синтез координационных соединений Zn (II), Ni (II) и Cu (II), обладающих малой токсичностью и высокой биологической активностью с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами.

Материалы и методы. Исходными веществами для синтеза комплексных соединений являлись азотнокислая соль кобальта, никеля и меди, едкий натр, глутаровая кислота (ГЛК) марки «ч» и 3-пиридинмонокарбоновая кислота (3-ПМК) марки «фармакопейный».



Глутаровая кислота 3-пиридинмонокарбоновая кислота (3-ПМК)

Анализ выделенных соединений на содержание в них цинка, никеля (II) и меди (II) проводили комплексонометрическим методом. Азот определяли по микрометоду Дюма, а содержание воды – гравиметрически. Температуру плавления комплексных соединений определяли в закрытых капиллярах.

Индивидуальность выделенных комплексов изучена сравнением рентгенограммы исходного вещества и комплексного соединения, которые получали на дифрактометре Дрон-УМ-1 с Cu-анткатодом. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре IRTracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$; разрешение - 4 см^{-1} ; чувствительность соотношение сигнал/шум - 60.000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду). Термическое исследование проводили на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОН» (Венгрия).

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) записывали на приборе Hitachi-SP 330 (Япония) в области $5000\text{-}50000 \text{ см}^{-1}$, спектрохимические параметры вычисляли по методике [7].

Экспериментальная часть. Синтез комплексных соединений $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом: 0,006 моля глутаровой кислоты и 0,006 моля 3-пиридинмонокарбоновой кислоты растворили в 0,012 моля едкого натра в 15 мл воды. К образовавшемуся прозрачному раствору по каплям при перемешивании добавили раствор 0,006 моля азотнокислых солей металлов в 5 мл воды. Образовавшийся осадок промыли водой, спиртом и эфиром.

Результаты и их обсуждение. Для установления чистоты и индивидуальности полученных комплексов сняты их рентгенограммы. Рентгенограммы лигандов резко отличаются от таковых синтезированных комплексов, что подтверждает их индивидуальность и чистоту (рис.1,2.).

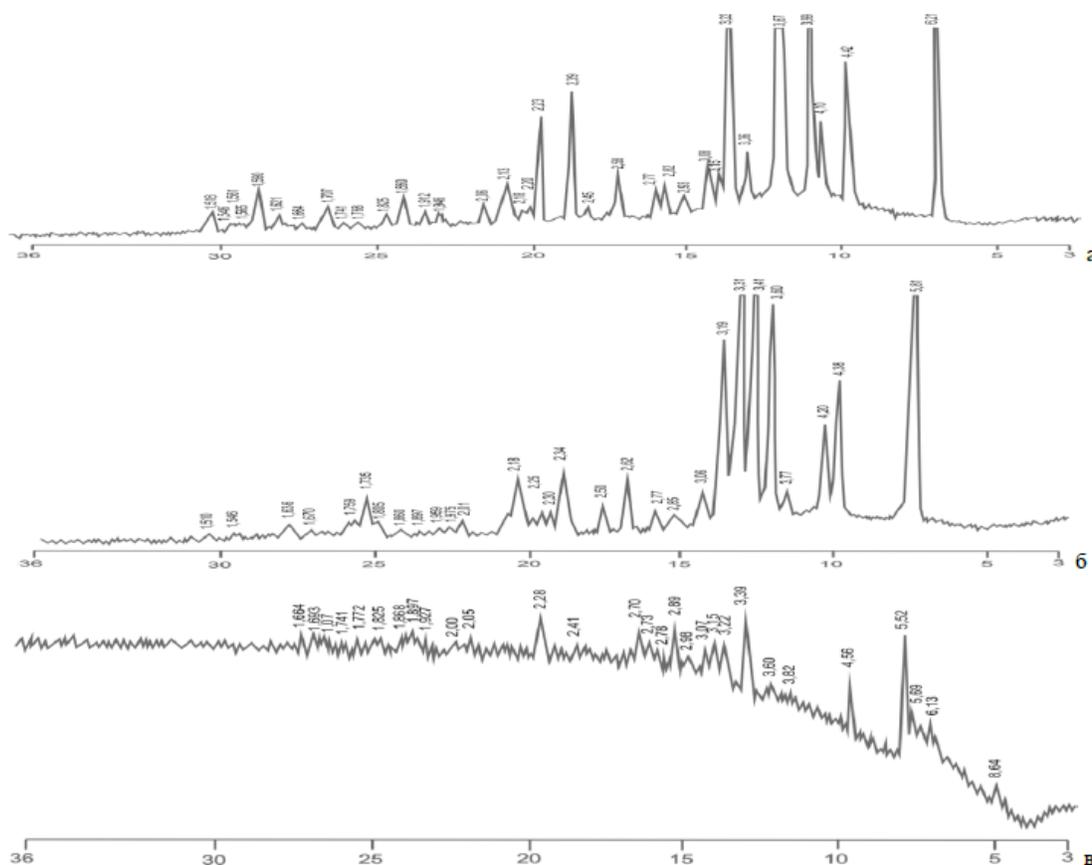


Рисунок 1. Рентгенограммы ГЛК (а), 3-ПМК (б), $\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})$ (в)

1264, 1235 и 1162 cm^{-1} отнесены, соответственно, к ножничным и веерным колебаниям CH_2 .

В ИК спектре поглощения 3-пиридиномонокрбонной кислоты наблюдаются широкие полосы в области 2400-3400 cm^{-1} и полосы при 1710, 1323 и 1184 cm^{-1} , характерные для ассоциированных кислот. Полосы при 1596, 1546 и 1037 cm^{-1} следует отнести к валентным и деформационным колебаниям пиридинового кольца.

В спектрах смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и 3-пиридиномонокрбонной кислотами, так же, как и в спектре $\text{Na}(3\text{-ПМК}\cdot\text{H})$, полосы, характерные для ассоциированных кислот исчезают и появляются интенсивные полосы при 1635-1610 и 1401-1381 cm^{-1} , отнесенные к $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$ соответственно. Это, очевидно, свидетельствует о замещении водорода карбоксильной группы лиганда в комплексах на металл.

Карбоксилатогруппа в комплексах может выполнять как монодентатную, так и бидентатную функцию [6]. Значение $\Delta\nu(\text{COO}) = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}) - \nu_{\text{с}}(\text{COO})$ в комплексах находится в интервале 254-219 cm^{-1} . Они близки значению $\Delta\nu(\text{COO})$ безводных никотинатов кобальта, никеля, меди, которые находятся в интервале 230-215 cm^{-1} . Учитывая то, что в этих соединениях карбоксилатогруппы проявляют бидентатность, можно допустить подобную координацию их и в изучаемых соединениях.

В комплексах пиридиновый атом азота 3-пиридиномонокрбонной кислоты протонирован за счет миграции атома водорода депротонированного карбоксила и в координации не участвует. Свидетельством этому является наличие интенсивной полосы в спектрах комплексов около 1560 cm^{-1} , характерная для иона пиридиния, отнесенная к $\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$, а также высокочастотное смещение полосы плоских деформационных колебаний кольца $\delta(\text{кольца})$ на 31-25 cm^{-1} по сравнению такового спектра $\text{Na}(3\text{-ПМК}\cdot\text{H})$.

В соединениях $\text{Ni}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ как показал анализ электронных спектров, металлы имеют октаэдрическое окружение (табл.3). Так, в спектре ЭСДО $\text{Ni}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы при 10600, 16520, 26000 и 11700 cm^{-1} , которые можно отнести к переходам ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ и ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$ (табл. 4). В спектре ЭСДО $\text{Cu}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеется полоса при 14300 cm^{-1} отнесенная к переходу ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ [7, 8].

Смешаннолигандные комплексы $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и Zn имеют близкий состав и схожие ИК спектры. Можно полагать, что комплекс цинка также имеет октаэдрическое строение. В пользу такого суждения служат и данные дериватографического изучения соединений, судя по которым молекулы воды в них удаляются при одном эндозэффекте и являются внешнесферными [9, 10].

Таблица 3.

Энергия электронных переходов и спектроскопические параметры кристаллического поля в приближении кубической симметрии комплексов никеля (II) и меди (II)

Соединение	Электронный переход, cm^{-1}				Dq, cm^{-1}	B, cm^{-1}	C, cm^{-1}	F ₂ , cm^{-1}	F ₄ , cm^{-1}	β	β° , %	γ	Рассчитанная энергия	
	$\rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	$\rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$									E ₂	E ₃
$[\text{Ni}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})]\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	10600	16520	26000	11700	1060	712	3002	1107	79	0.69	32.56	4.21	16482	25994

Соединение	Электронный переход, cm^{-1} ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$	Dq, cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{ГЛК}\cdot 2\text{H})(3\text{-ПМК})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14300	1430

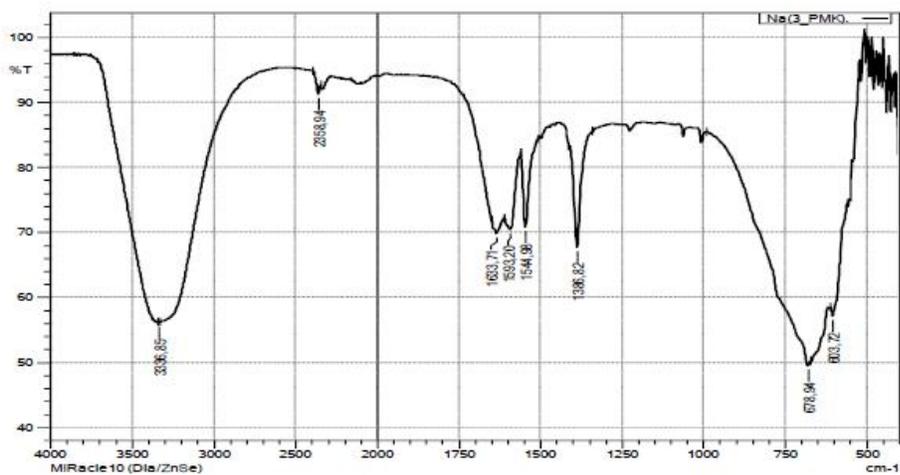
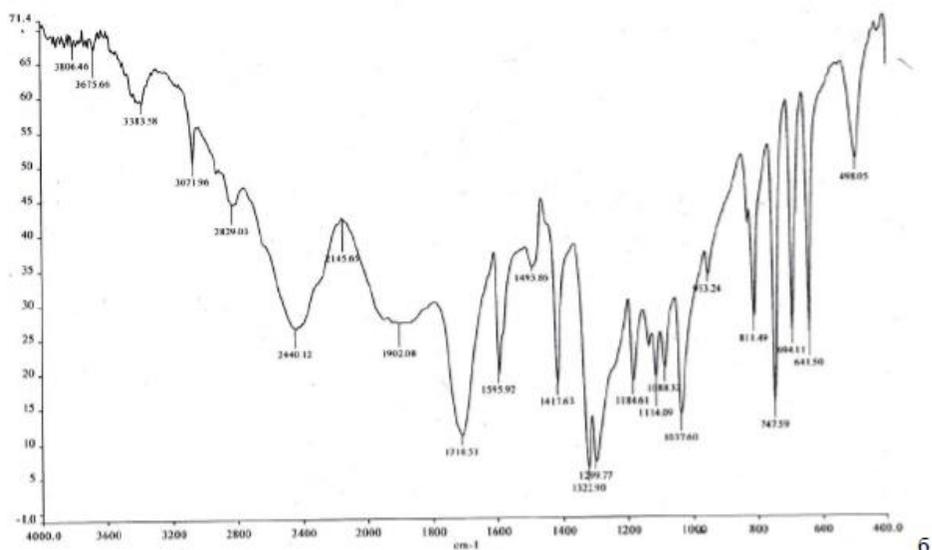
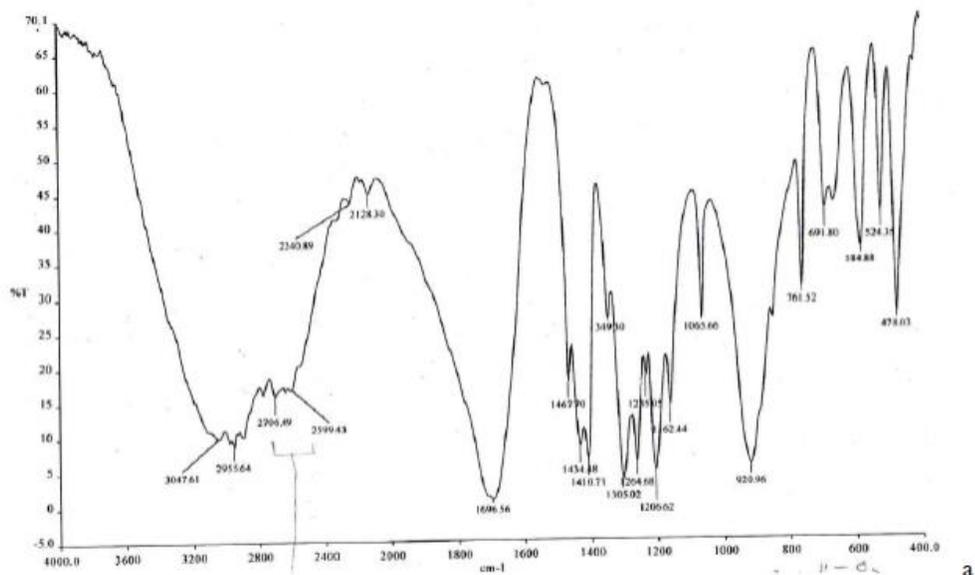


Рисунок 3. ИК спектры Г.Л.К. (а), 3-ПМК(б), Na(3-ПМК-Н) (в)

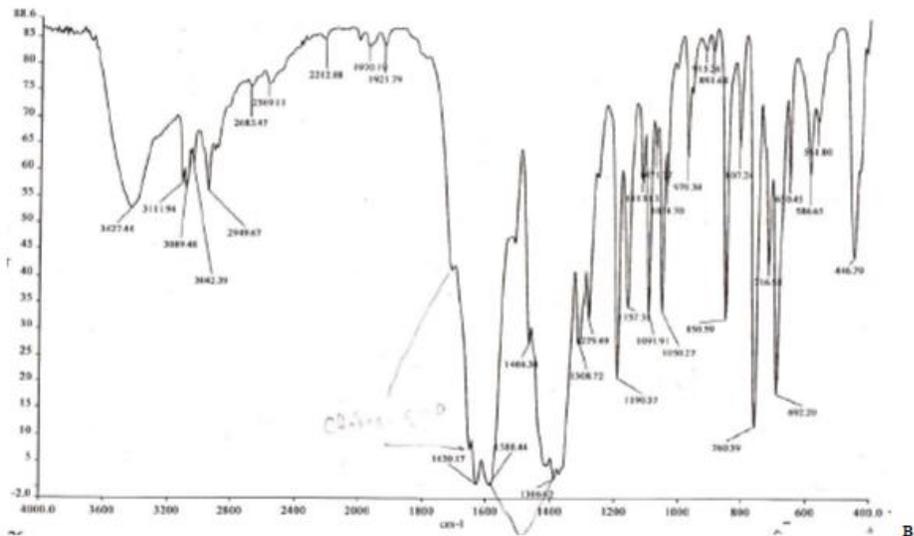
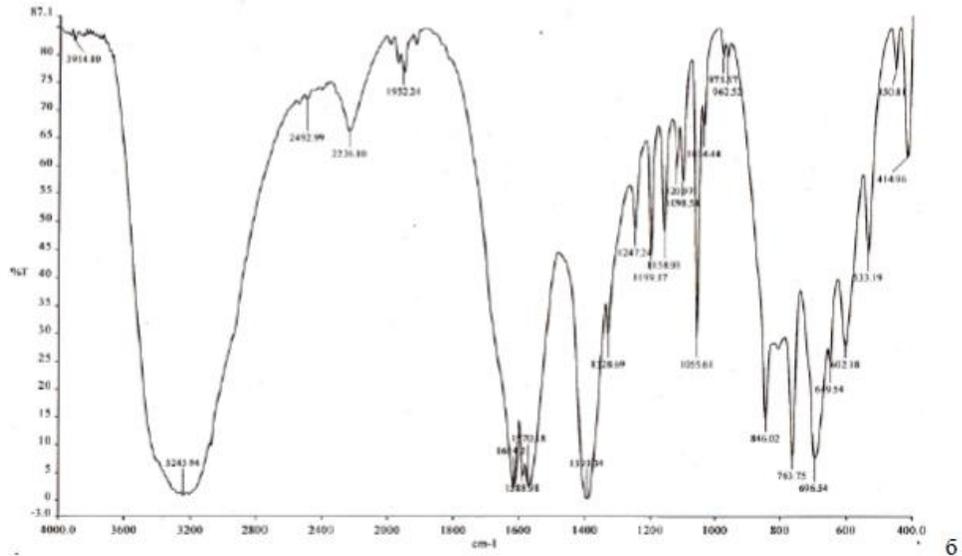
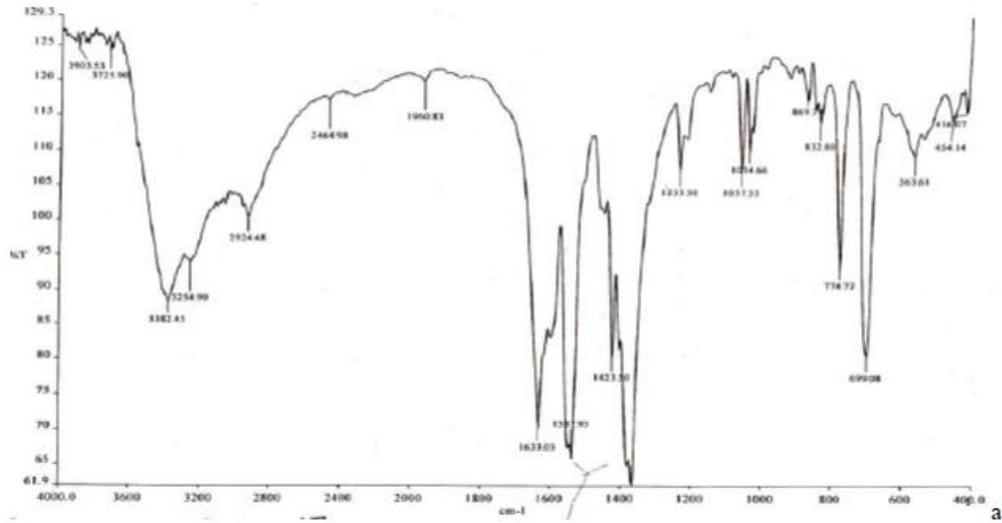


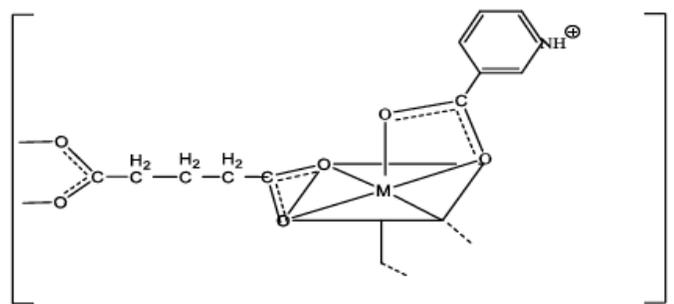
Рисунок 4. ИК спектры Zn(ГЛК-2Н)(3-ПМК) (а),
Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O (б), Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H₂O (в)

Таблица 4.

Частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения ИК спектров глutarовой, 3-пиридинмонокарбоновой кислот и их смешаннолигандных комплексов с 3d-металлами

Вещество	$\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$	$\nu(\text{кольца})$	$\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$	$\delta(\text{кольца})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
3-ПМК	-	1710	1596 1546п	-	1037	-
Na(3-ПМК-Н)	-	1633 1386	1593 1544	-	1025	-
Zn(ГЛК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1633 1385	перек 1470	1537	1057	454
Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1614 1393	1588	1570	1055	450
Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H ₂ O	2600-3400	1630 1386	1588	1570	1050	446

На основании выше приведенного, рассматриваемым комплексам можно приписать, наиболее вероятное, следующее полимерное строение:



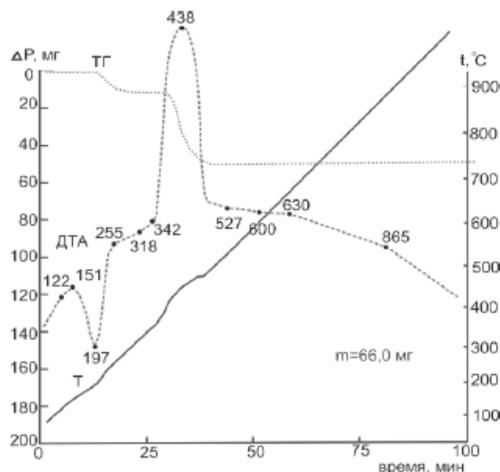
Строение комплексных соединений

Окружение металла в комплексных соединениях хорошо согласуется наличием в их ИК спектрах полосы $\nu(\text{M}-\text{O})$.

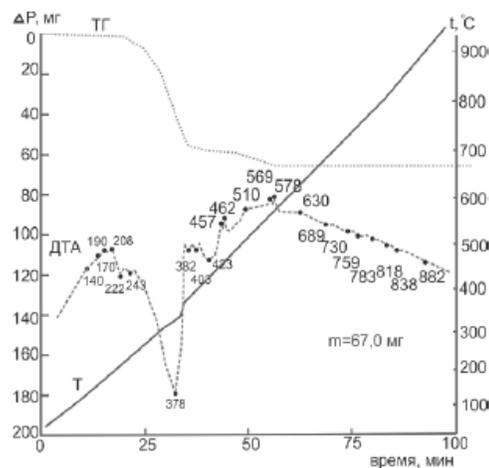
Кривая нагревания соединения Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O имеет эндотермические эффекты при 122, 197, 342°C и экзотермические эффекты при 151, 255, 318, 763, 438, 527, 600, 630, 865°C. Первый эндотермический эффект соответствует удалению 3,5 молекул внешнесферной воды.

На кривой ДТА дериватограммы Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H₂O отмечены три эндотермических эффекта при 140, 190, 208°C и множество экзотермических эффектов. Появление первого эндотермического эффекта согласуется с удалением трех молекул воды.

По данным дериватографического изучения соединений молекулы воды в них удаляются при одном эндозффекте и являются внешнесферными.



а



б

Рисунок 5. Дериватограммы Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O (а), Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H₂O (б)

Заключение. Таким образом, глутаровая и 3-пиридинмонокарбоновая кислоты хорошо совместимы в координационной сфере Ni (II), Cu (II) и Zn. В образуемых смешаннолигандных комплексах лиганды координированы бидентатно. При этом гетероатом азота 3-пиридинмонокарбоновой кислоты

протонирован за счет миграции атома водорода карбоксильной группы и находится в комплексах в цвиттер-ионной форме.

Список литературы:

1. Руководства по применению витаминов и микроэлементов во врачебной практике. ООО «Арнебия» Часть. I. 2019 г. стр.82-83.
2. Алиева А.К., Кубалова Л.М. Биологическая роль химических элементов в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева//Современные наукоемкие технологии. 2014, №7-2, С. 83.
3. Чистяков Ю.В. Основы бионеорганической химии. – М.: Химия, КолоС, 2007. – 539с.
4. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: ОНИКС XXI век – Мир, 2004. – С. 8,139.
5. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в неврологии. – М.: ГЭОТАР – Наука, 2006. – С.11-85.
6. Шабилалов А.А., Борисова Н.Н., Азизов М.А. Координационные соединения хрома (III) с 3-пиридинмонокарбоновой кислотой// Коорд.химия – 1986. – 12 том - №5-с.631-635.
7. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -Москва: Мир, 1987.-Т.2.-С. 82-115.
8. Драго Р.Д. Физические методы в неорганической химии. - Москва: Мир, 1981.-Т.2.- 456 с.
9. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллова М. Координационные соединения ацетилацетоната меди (II) с хинальдиновой кислотой // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 7 (49). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6100>.
10. A.S. Gazieva, M.Fathullaeva, S.V. Kolesnik, U.A. Umarov Synthesis of biologically active substances based on coordination compounds of copper (II) with acetylacetone and salicylic acid// International Journal of Psychosocial Rehabilitation. 2020. Volume 24 - Issue 8– p. 6504-6511. URL: <https://www.psychosocial.com/article-category/issue-8/>