

DOI: 10.32743/UniChem.2022.98.8.14114

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ VO (II), Ni (II) И Co (II)
С ГЛУТАРОВОЙ И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ****Газиева Азиза Суннатовна**

старший преподаватель
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

**SYNTHESIS AND STUDY OF COORDINATING COMPOUNDS OF VO (II), Ni (II) AND Co (II)
WITH GLUTARIC AND 3-PYRIDINEMONOCARBOXYLIC 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

АННОТАЦИЯ

Синтезированы координационные соединения VO (II), Ni (II) и Co (II) с глутаровой и 3-пиридинмонокарбонной 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 VO (II), Ni (II) and Co (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.

Микроэлементы, которые содержат биологические объекты необходимы ферментным системам живых организмов. Биологическая роль микроэлементов изучена еще не в достаточной степени [1]. Но имеющиеся сведения позволяют утверждать, что они 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]. Концентрация кобальта происходит преимущественно в печени, лимфатических узлах, костных и мышечных тканях, поджелудочной, щитовидной железах, почках и надпочечниках. Этот микроэлемент выполняет или принимает участие во многих жизнеобеспечивающих функциях, таких как, предотвращение раздражительности, утомления путем регулирования некоторых процессов нервной системы; нормализация обмена веществ совместно с витамином С, В₅ и фолиевой кислотой; участие вместе с железом и медью в гемопоэзе; стимуляция роста костной ткани; синтез дезоксирибонуклеиновой и рибонуклеиновой кислот; синтез цианокобаламина (витамина В₁₂); нормализация функционирования поджелудочной железы; участие в образовании гормонов щитовидной железы; подавление патоморфологических склеротических проявлений; повышение иммунитета; повышение ферментной активности; борьба со злокачественными образованиями и другие [3].

Кето-производное глутаровой кислоты – α -кетоглутаровая кислота (α -кетоглутарат) является важным биологическим соединением. Это кетокислота образуется при дезаминировании глутамата, и является одним из промежуточных продуктов цикла Кребса.

3-пиридинмонокарбоновая кислота витаминное, гиполипидемическое и специфическое противопеллагрическое средство. В организме 3-пиридинмонокарбоновая кислота превращается в никотинамид, который входит в состав коферментов дегидрогеназ – (НАД и НАДФ), переносящих водород, участвует в метаболизме жиров, белков, аминокислот, пуринов,

тканевом дыхании, углеводов – гликолизе и гликогенолизе, процессах биосинтеза.

Нормализует концентрацию липопротеинов крови; в больших дозах (3–4 г/сут) снижает концентрацию общего холестерина, ЛПНП, уменьшает индекс холестерин/фосфолипиды, повышает содержание ЛПВП, обладающих антиатерогенным эффектом. Гипохолестеринемический эффект проявляется через несколько дней, снижение триглицеридов – через несколько часов после приема. Расширяет мелкие кровеносные сосуды (в том числе головного мозга), улучшает микроциркуляцию, оказывает слабое антикоагулянтное действие, повышая фибринолитическую активность крови. Обладает дезинтоксикационными свойствами [4]. На основании вышеизложенного нами был осуществлен целенаправленный синтез координационных соединений VO (II), Ni (II) и Co (II), обладающих малой токсичностью и высокой биологической активностью с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами.

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

Анализ выделенных соединений на содержание в них металла проводили комплексонометрическим методом. Азот определяли по микрометоду Дюма, а содержание воды – гравиметрически. Температуру плавления комплексных соединений определяли в закрытых капиллярах.

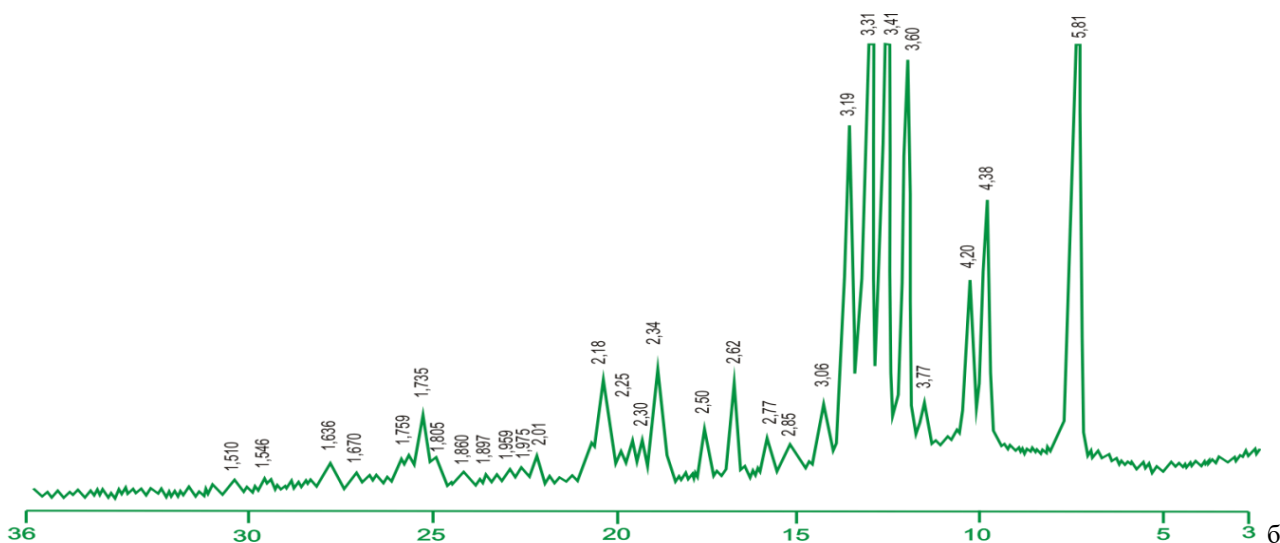
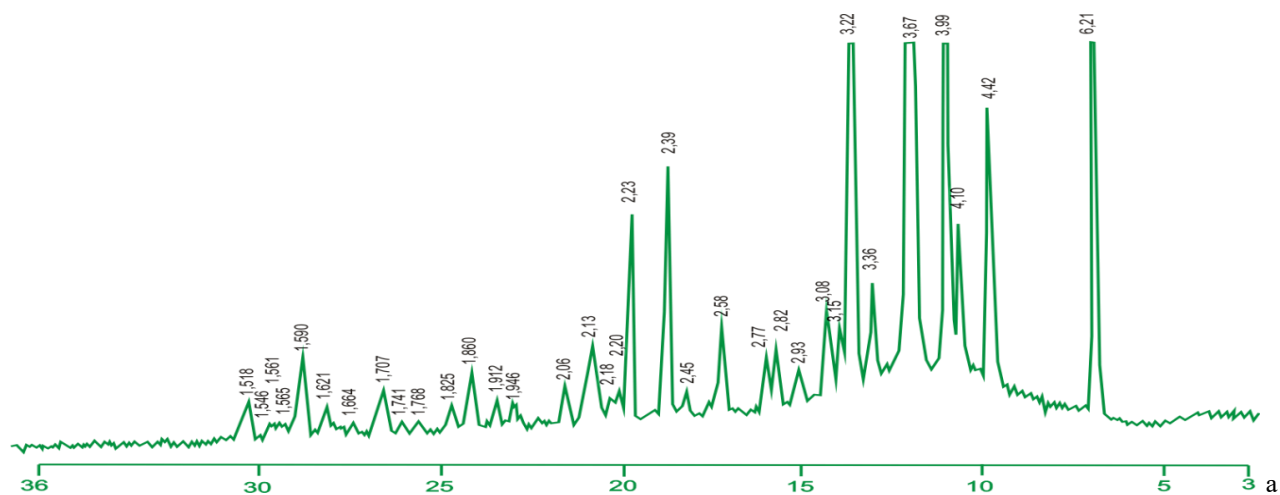
Индивидуальность выделенных комплексов изучена сравнением рентгенограммы исходного вещества и комплексного соединения, которые получали на дифрактометре Дрон-УМ-1 с Cu-антикатодом. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре IRTracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷400 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 5000-50000 см⁻¹, спектрохимические параметры вычисляли по методике [5].

Экспериментальная часть. Синтез комплексных соединений $\text{VO}(\text{ГЛК}-2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ГЛК}-2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{ГЛК}-2\text{H})(3\text{-ПМК})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 [6].

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).



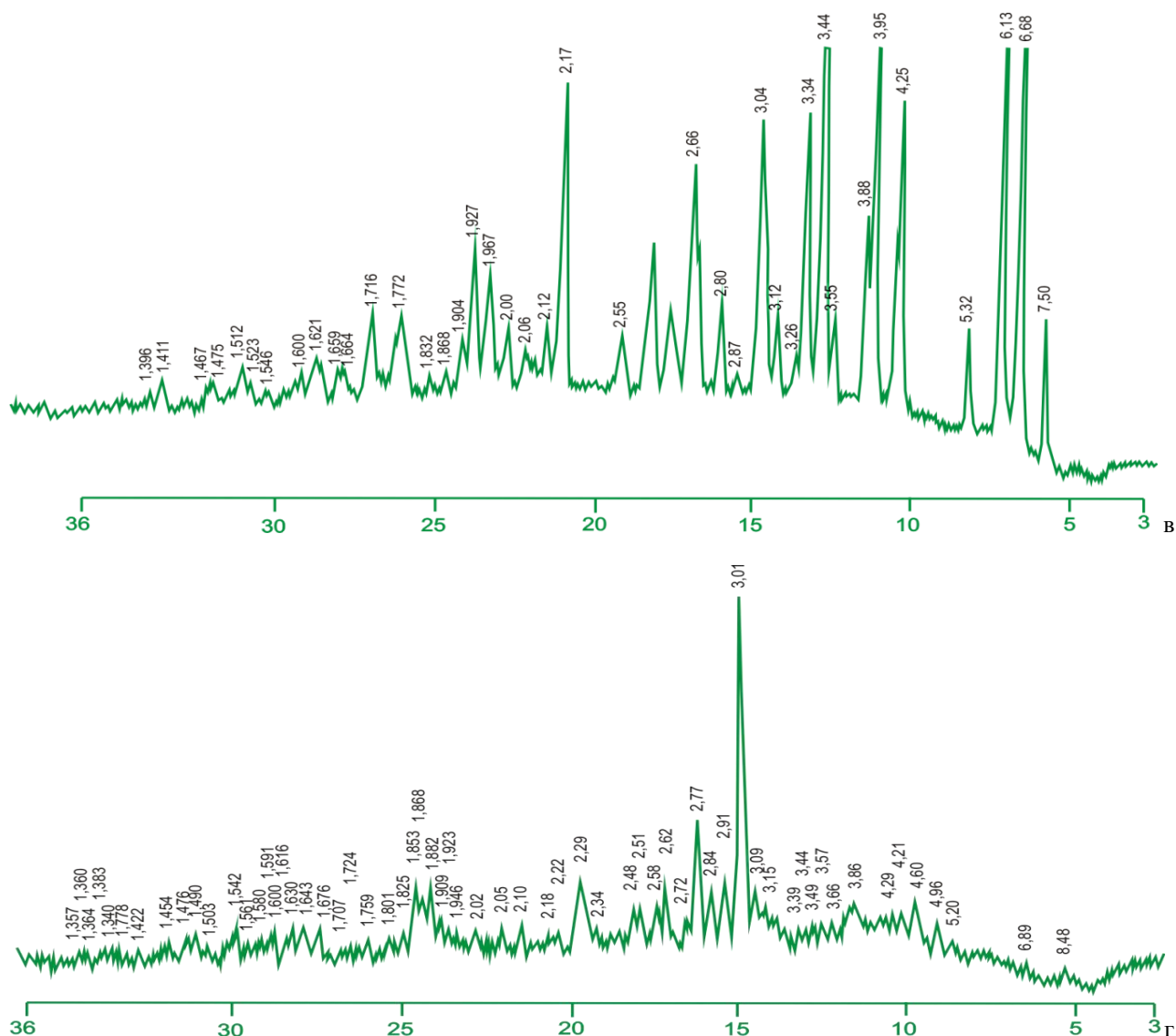


Рисунок 1. Рентгенограммы ГЛК (а), 3-ПМК (б), Ni(ГЛК-2H)(3-ПМК)·3,5H₂O (в), VO(ГЛК-2H)(3-ПМК)·H₂O (г)

Состав выделенных соединений установлен элементным анализом и также изучены их некоторые физико-химические свойства (табл. 1,2.)

Таблица 1.

Результаты элементного анализа комплексных соединений

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	М	N	H ₂ O	М	N	H ₂ O
VO(ГЛК-2H)(3-ПМК)·H ₂ O	17,73	4,25	10,92	17,78	4,24	10,89
Ni(ГЛК-2H)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	15,80	3,70	16,67	15,89	3,73	16,77
Co(ГЛК-2H)(3-ПМК)·2H ₂ O	16,99	4,04	10,38	16,93	4,02	10,34

Таблица 2.

Физико-химические свойства комплексных соединений

Соединение	Цвет	Т.пл, °С	Растворимость, г/100г воды
VO(ГЛК-2H)(3-ПМК)·H ₂ O	Болотный	272	не раст.
Ni(ГЛК-2H)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	Светло-голубой	262	не раст.
Co(ГЛК-2H)(3-ПМК)·2H ₂ O	Розовый	245	не раст.

Для установления способа координации глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновых кислот, а также в известной степени, строения синтезированных комплексных соединений изучены их ИК спектры. На рисунках 2,3 приведены ИК спектры лигандов и их комплексных соединений с металлами, а частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения в них в таблице 4.

В ИК спектре глутаровой кислоты наблюдается группа полос, наиболее высокочастотную из них при 3047 см^{-1} можно отнести к $\nu(\text{OH})$, а остальные полосы при $2955, 2706$ и 2600 см^{-1} к асимметричным и симметричным $\nu(\text{CH}_2)$. Интенсивную полосу при 1696 см^{-1} следует отнести к $\nu(\text{C}=\text{O})$, полосу при 1410 см^{-1} – преимущественно к $\delta(\text{OH})$, полосу при 1206 см^{-1} – к $\nu(\text{C}-\text{O})$. Полосы при $1434, 1349, 1305, 1264, 1235$ и 1162 см^{-1} отнесены, соответственно, к ножничным и верным колебаниям CH_2 .

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

В спектрах смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами, так же, как и в спектре $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$, полосы, характерные для ассоциированных кислот исчезают и появляются интенсивные полосы при $1635-1610$ и $1401-1381 \text{ см}^{-1}$, 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 $254-219 \text{ см}^{-1}$. Они близки значению $\Delta\nu(\text{COO})$ безводных никотинатов

кобальта, никеля, меди, которые находятся в интервале $230-215 \text{ см}^{-1}$. Учитывая то, что в этих соединениях карбоксилатогруппы проявляют бидентатность, можно допустить подобную координацию их и в изучаемых соединениях.

В комплексах пиридиновый атом азота 3-пиридинмонокарбоновой 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 см^{-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 $31-25 \text{ см}^{-1}$ по сравнению такого спектра $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$ [7,8].

В соединениях $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ как показал анализ электронных спектров, металлы имеют октаэдрическое окружение (табл.3). Так, в спектре ЭСДО комплекса $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются полосы при $6100, 15000$ и 19000 см^{-1} , которые можно идентифицировать как полосы перехода с основного уровня ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ на ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ уровни. В спектре ЭСДО $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются полосы при $10600, 16520, 26000$ и 11700 см^{-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) [5, 9].

Для ИК спектра соединения $\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(\text{3-ПМК}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерна интенсивная полоса $\nu(\text{V}=\text{O})$ при 968 см^{-1} , соответствующая шести координационному состоянию атома ванадия (IV) в комплексе. В спектре ЭСДО комплекса наблюдаются полосы при 6170 и 17330 см^{-1} , отнесенные к переходу ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ и ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.

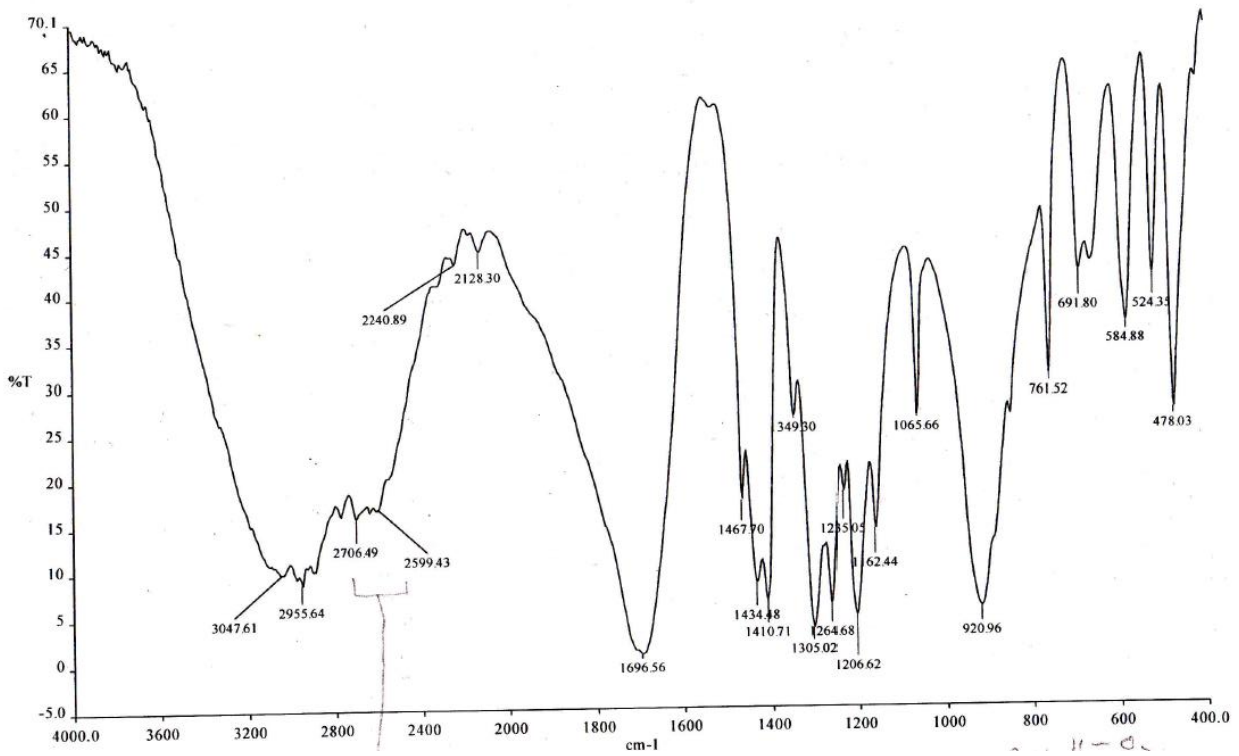
Таблица 3.

Энергия электронных переходов и спектроскопические параметры кристаллического поля в приближении кубической симметрии синтезированных комплексов

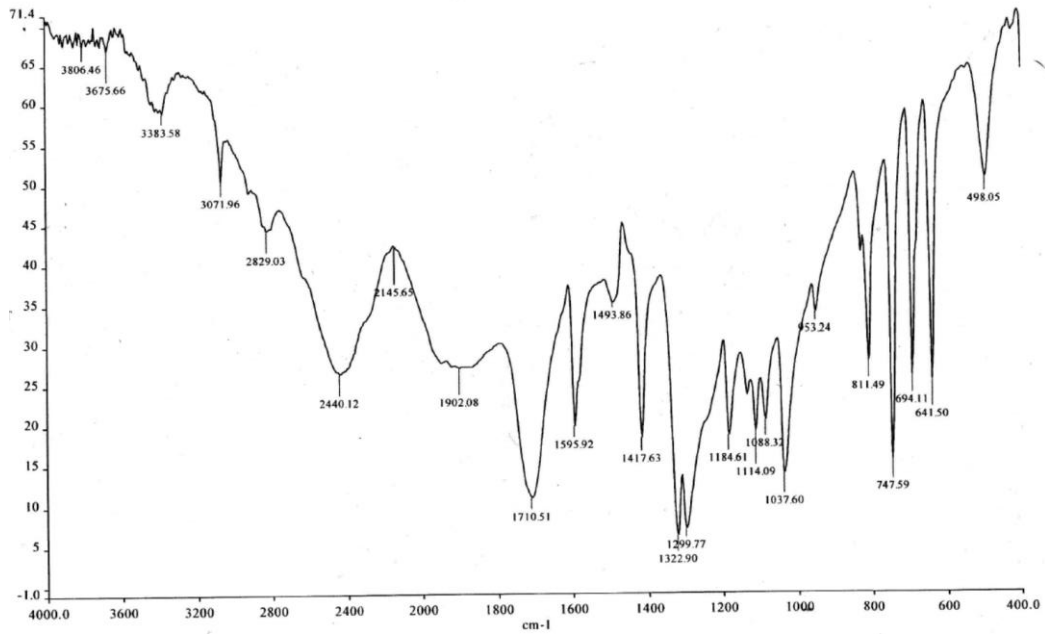
Соединение	Электронный переход, $\text{см}^{-1} {}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow$				Dq, см^{-1}	B, см^{-1}	C, см^{-1}	F ₂ , см^{-1}	F ₄ , см^{-1}	β	β° , %	γ	Рассчитанная энергия, см^{-1}	
	$\rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$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

Соединение	Электронный переход, cm^{-1} ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow$			$Dq. \text{cm}^{-1}$	$B. \text{cm}^{-1}$	$F_2. \text{cm}^{-1}$	$F_4. \text{cm}^{-1}$	β	Рассчитанная энергия, cm^{-1}	
	$\rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$						E_2	E_3
$\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6100	15000	19000	890	953	1866	186	0.91	14985	19012

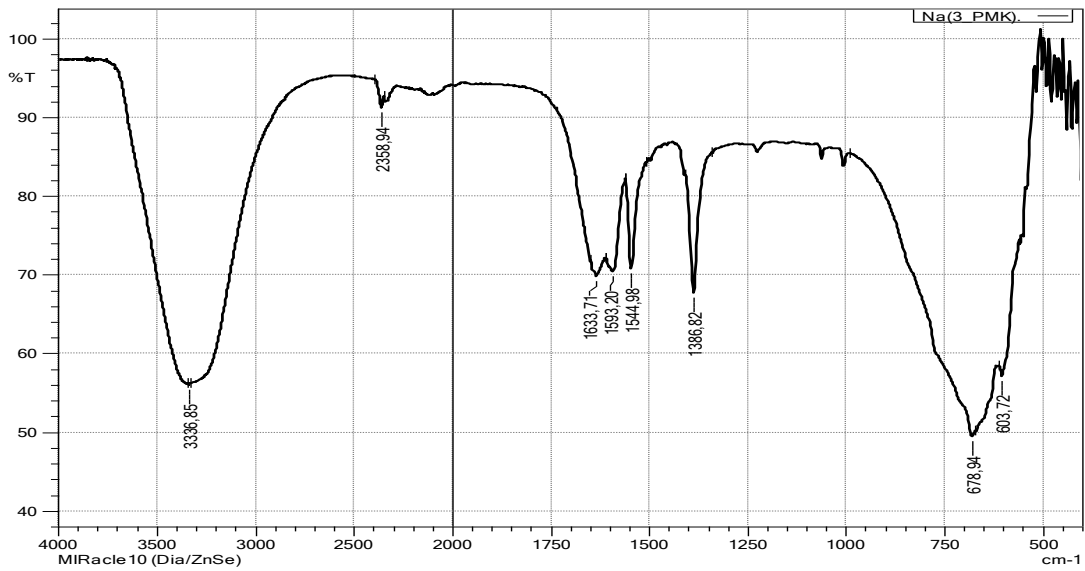
Соединение	Электронный переход, cm^{-1} ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow$		$Dq. \text{cm}^{-1}$	$B. \text{cm}^{-1}$	$F_2. \text{cm}^{-1}$	$F_4. \text{cm}^{-1}$	B	$\beta^\circ. \%$	Рассчитанная энергия ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$
	$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	$\rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$							
$\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	6170	17330	353	861	1722	172	0.83	16.41	3515



a

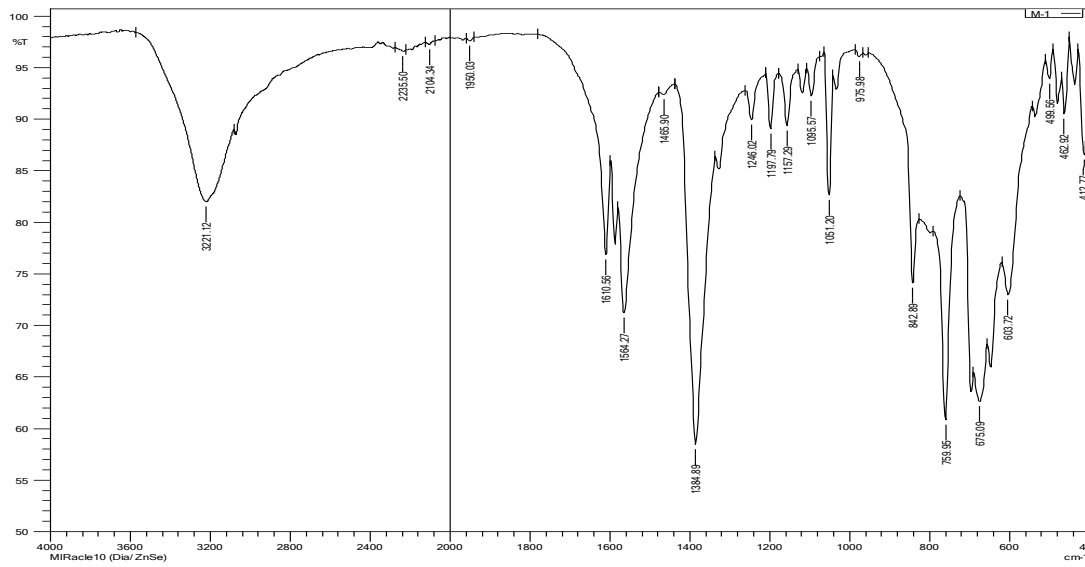


б

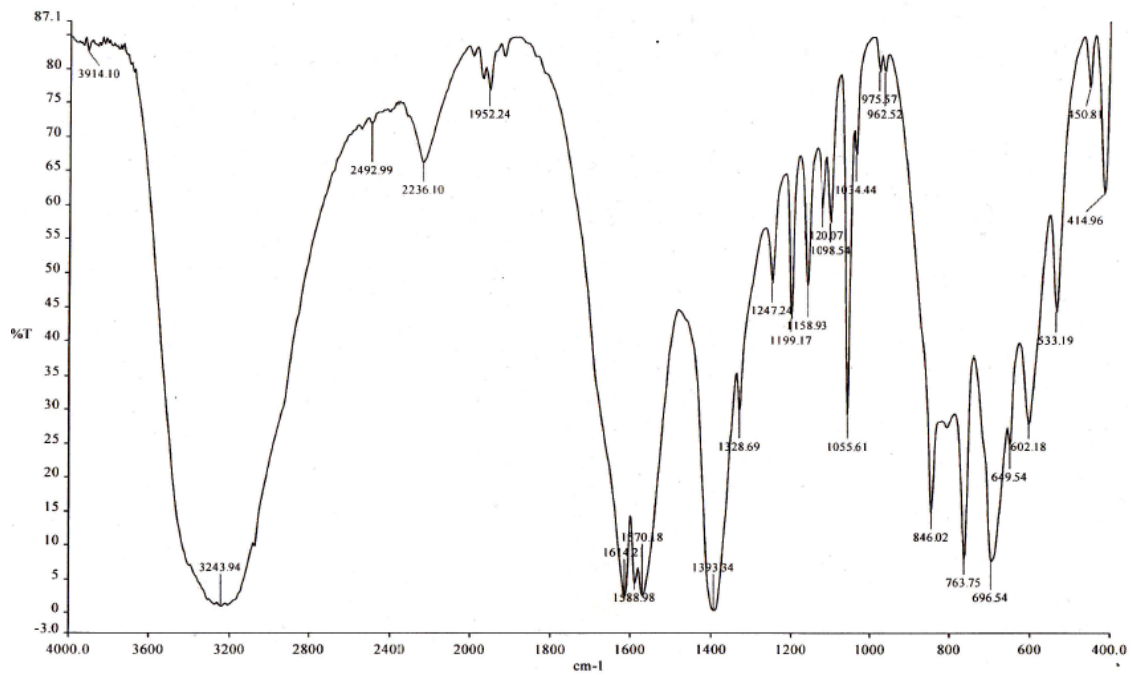


в

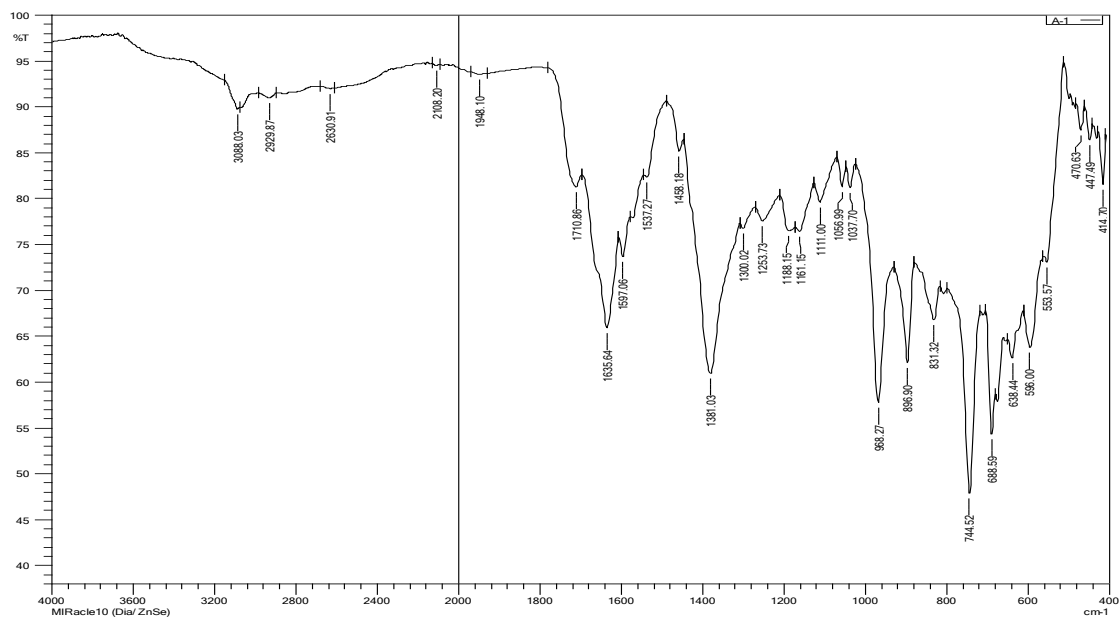
Рисунок 2. ИК спектры ГЛК (а), 3-ПМК(б), Na(3-ПМК-Н) (в)



а



6

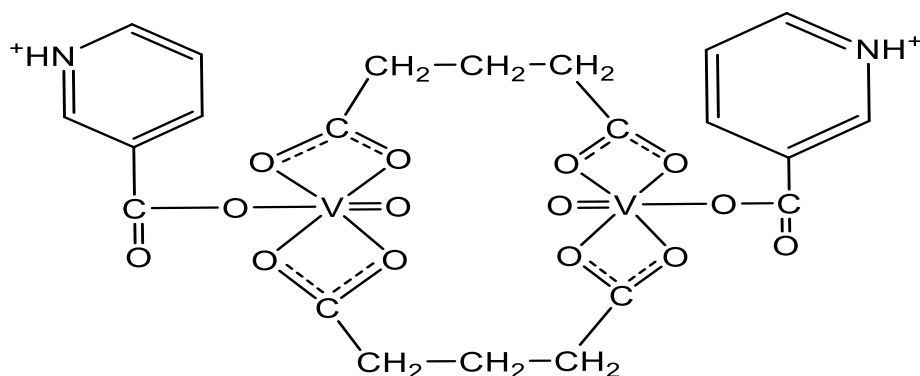


B

Рисунок 3. ИК спектры $\text{Co}(\text{ГЛК-2H})(3\text{-ПМК})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{Ni}(\text{ГЛК-2H})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{VO}(\text{ГЛК-2H})(3\text{-ПМК})\cdot \text{H}_2\text{O}$ (в)

Резюмируя выше приведенные результаты, можно заключить, что в соединении ванадила (II) глутаровая кислота, координирована к металлу-комплексообразователю атомами кислорода двух карбоксилатогруппы. Подобная координация лигандов,

в принципе может осуществляться, как при димерном, так и полимерном строении комплекса. В свете проведенных исследований, одну из наиболее вероятных структур можно представить следующем образом:



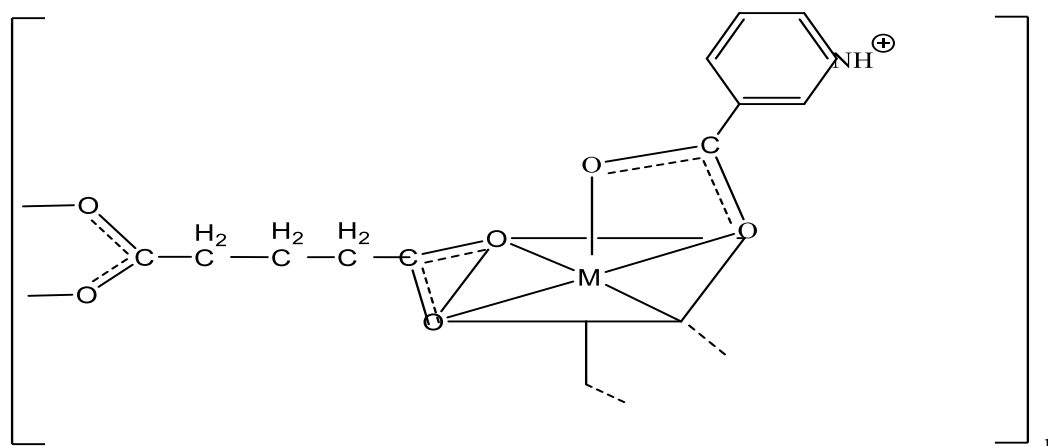
Окружение ванадия в соединении хорошо согласуется наличием в его ИК спектре полосы $\nu(\text{V-O})$ при 470 см^{-1} .

Таблица 4.

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

Вещество	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu(\text{C=O})$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{кольца})$	$\delta(\text{NH}^+)$	$\delta(\text{кольца})$	$\nu(\text{M-O})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
3-ПМК	-	1710	1596 1546п	-	1037	-
Na(3-ПМК-H)	-	1633 1386	1593 1544	-	1025	-
VO(ГЛК-2H)(3-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1635 1381	1597	1570	1056	470
Ni(ГЛК-2H)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1614 1393	1588	1570	1055	450
Co(ГЛК-2H)(3-ПМК)·2H ₂ O	2600-3400	1610 1384	1585	1564	1051	462

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 $\nu(\text{M-O})$.

На кривой ДТА комплекса $\text{Co}(\text{ГЛК-2H})(3\text{-ПМК}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.4) имеются эндотермические эффекты при 92, 191, 262, 589, 662, 763, 850, 888°C. Потеря массы при первом эндотермическом эффекте составляет

~10% и соответствует удалению двух некоординированных молекул воды. В комплексе при 380°C разлагаются лиганды. И к концу термоллиза общая убыль массы в комплексе составляет 86%, что подтверждает образование окиси металлов.

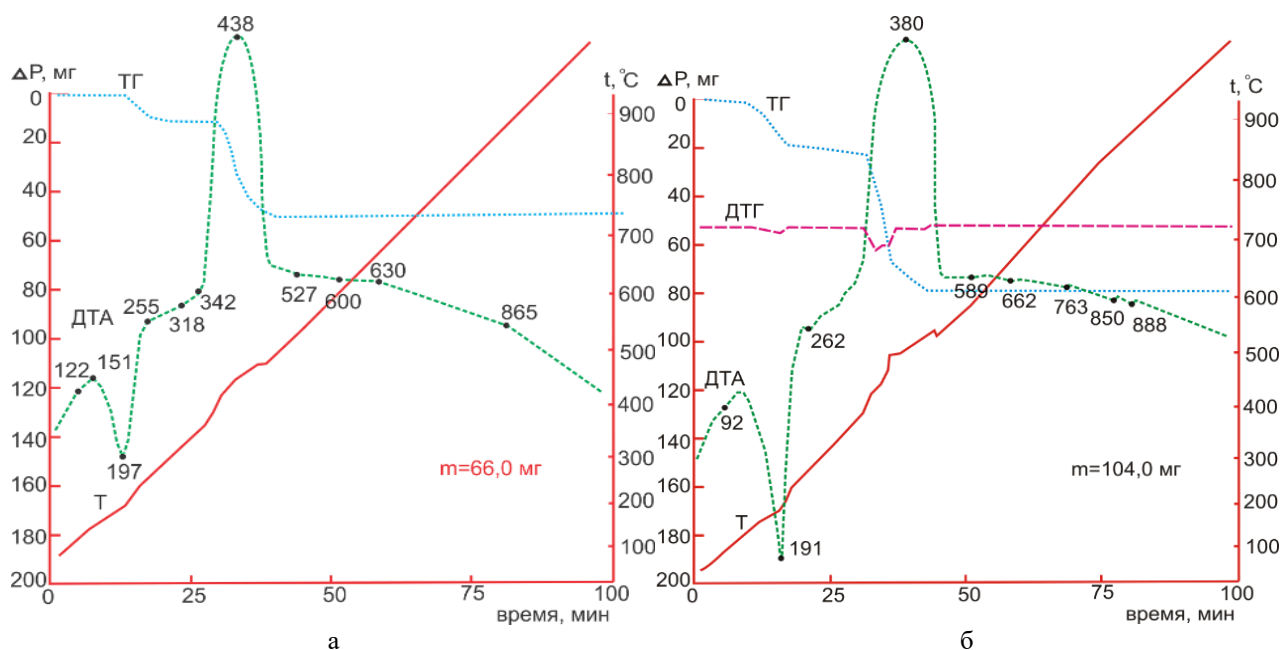


Рисунок 4. Дериватограммы Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5Н₂О (а), Co(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·2Н₂О (б)

Кривая нагревания соединения Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5Н₂О имеет эндотермические эффекты при 122, 197, 342°С и экзотермические эффекты при 151, 255, 318, 763, 438, 527, 600, 630, 865°С. Первый эндотермический эффект соответствует удалению 3,5 молекул внешнесферной воды.

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

Заключение. Таким образом, глутаровая и 3-пиридинмонокарбоновая кислоты хорошо совместимы в координационной сфере VO (II), Ni (II) и Co (II). 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. Da Li, et al. Chronic niacin overload may be involved in the increased prevalence of obesity in US children // World J Gastroenterol. – 2010. – 21 мая. – С. 2378–2387. – doi:10.3748/wjg.v16.i19.2378.
5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений.-Москва: Мир, 1987.-Т.2.-С. 82-115.
6. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Zn (II), Ni (II) И Cu (II) С ГЛУТАРОВОЙ И 3-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Газиева А.С. [и др.]. 2021. 12(90). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12688> (дата обращения: 23.03.2022).
7. 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.
8. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Координационные соединения ацетилацетоната меди (II) с хинаяльдиновой кислотой // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2018. № 7 (49). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/6100> (дата обращения: 23.03.2022).
9. Драго Р.Д. Физические методы в неорганической химии.- Москва: Мир, 1981.-Т.2.-456 с.