КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ VO (II) И NI (II) ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ И НИКОТИНАМИДОМ

Гулноза Убайдуллаевна Пулатова
Ташкентский фармацевтический институт, Старший преподаватель кафедры аналитической химии
https://orcid.org/0009-0008-2185-7173

Муяссар Фатхуллаева
Ташкентский фармацевтический институт, Заведующий кафедрой аналитической химии, кандидат химических наук, профессор
https://orcid.org/0000-0002-7138-0501
E-mail: fatxullayeva0108@gmail.com

Азиза Суннатовна Газиева
Ташкентский фармацевтический институт, Доцент кафедры аналитической химии, PhD
https://orcid.org/0009-0007-9811-0935

Элёр Бахтиер угли Абдуллаев
Ташкентский фармацевтический институт, Студент 5 курса факультета клинической фармации
https://orcid.org/0009-0005-4221-6197

Бобур Икром угли Сафокулов
Ташкентский фармацевтический институт, Студент 4 курса факультета клинической фармации
https://orcid.org/0009-0007-4726-6147

Мадина Ринатовна Шамсутдинова
Ташкентский фармацевтический институт, Студентка 3 курса факультета клинической фармации
https://orcid.org/0009-0006-9193-7510

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.522

Ключевые слова:
Глутаровая кислота, никотинамид, ИК-спектроскопия, дериватография

Аннотация

Синтезированы смешаннолигандные координационные соединения VO (II) и Ni (II) с глутаровой кислотой и никотинамидом. Изучены элементный состав и некоторые физико-химические свойства полученных комплексов. Для установления чистоты и индивидуальности соединений получены рентгенограммы исходных веществ и их комплексов. Резкое различие рентгенограмм комплексов и лигандов указывает на их индивидуальности и чистоту. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа установлено, что глутаровая кислота координируется к металлу депротонированной форме тетрадентатно через атомы кислорода карбоксильной группы, а никотинамид с участием карбонильного атома кислорода. Предположено полимерное строение комплексов.

Как цитировать

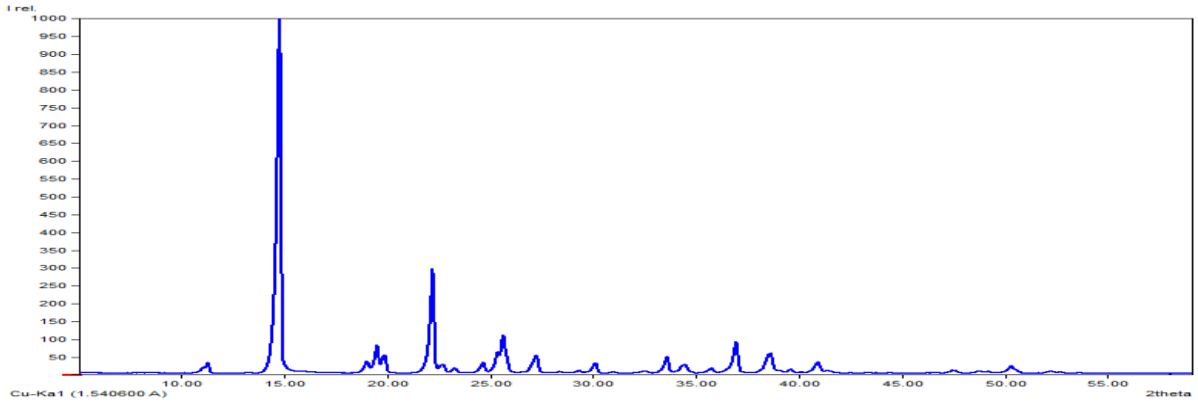
Пулатова, Г. У., Фатхуллаева, М., Газиева, А. С., Абдуллаев, Э. Б. у., Сафокулов, Б. И. у., & Шамсутдинова, М. Р. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ VO (II) И Ni (II) ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ И НИКОТИНАМИДОМ. Журнал химии товаров и народной медицины, 4(4), 14-37. (2025). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss4.2025.522

Введение. Поддержание содержания микроэлементов в тканях на физиологическом уровне необходимо для внутренней среды организма. Это обусловлено тем, что в организме микроэлементы находятся преимущественно в виде координационных соединений, которые, как правило, обладают большой биологической усвояемостью, терапевтической эффективностью и безопасностью [2,3,5]. В организме человека ванадий участвует в регуляции обмена глюкозы, в регуляции обмена холестерина, ингибитор и, возможно, регулятор Na^+-K^+-АТФ-азы, рибонуклеазы и других ферментов, участвует в регуляции сердечно-сосудистой деятельности, в метаболизме тканей костей и зубов, усиливает связывание гемоглобина с кислородом, катализирует окисление фосфолипидов изолированными ферментами печени, оказывает действие на некоторые функции глаз, печени, почек, миокарда, нервной системы. Однако, неорганические соли металлов токсичны, поэтому большое внимание уделяется координационным соединениям металлов с биолигандами, так как связанный металл обладает меньшей токсичностью и большей биологической активностью [1,4].

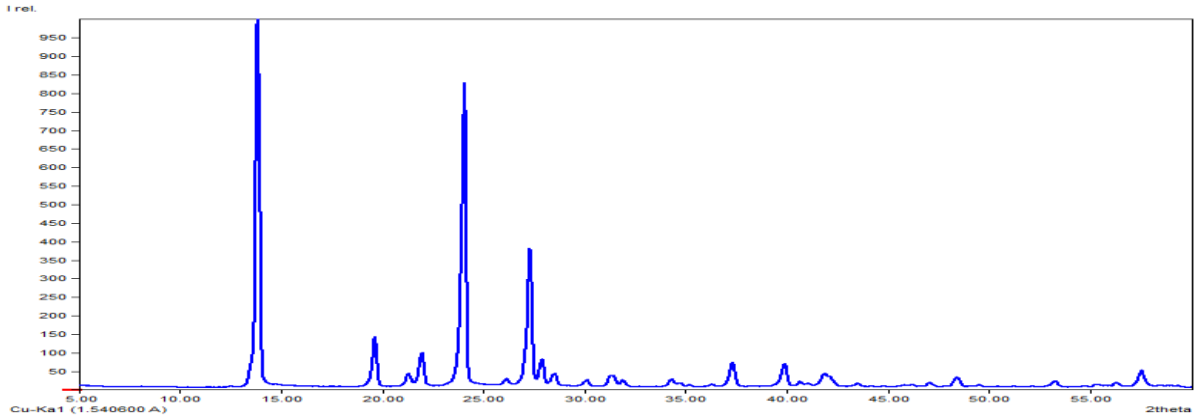
На основании вышеизложенного нами был осуществлен целенаправленный синтез смешаннолигандных координационных соединений VO (II) и Ni (II), обладающих малой токсичностью и высокой биологической активностью с глутаровой кислотой и никотинамидом.

Результаты исследования. С целью установления чистоты и индивидуальности синтезированных комплексов были получены рентгенограммы. Рентгенограммы лигандов и синтезированных комплексов резко отличимы, что свидетельствует об их индивидуальности и чистоте (рис.1).

Методом элементного анализа установлен состав синтезированных соединений. Далее было изучено их физико-химические свойства. (таб. 1,2) Также изучена микроструктура комплексов и элементный состав соответствует с атомно-адсорбционном методом (рис. 2).



а



б

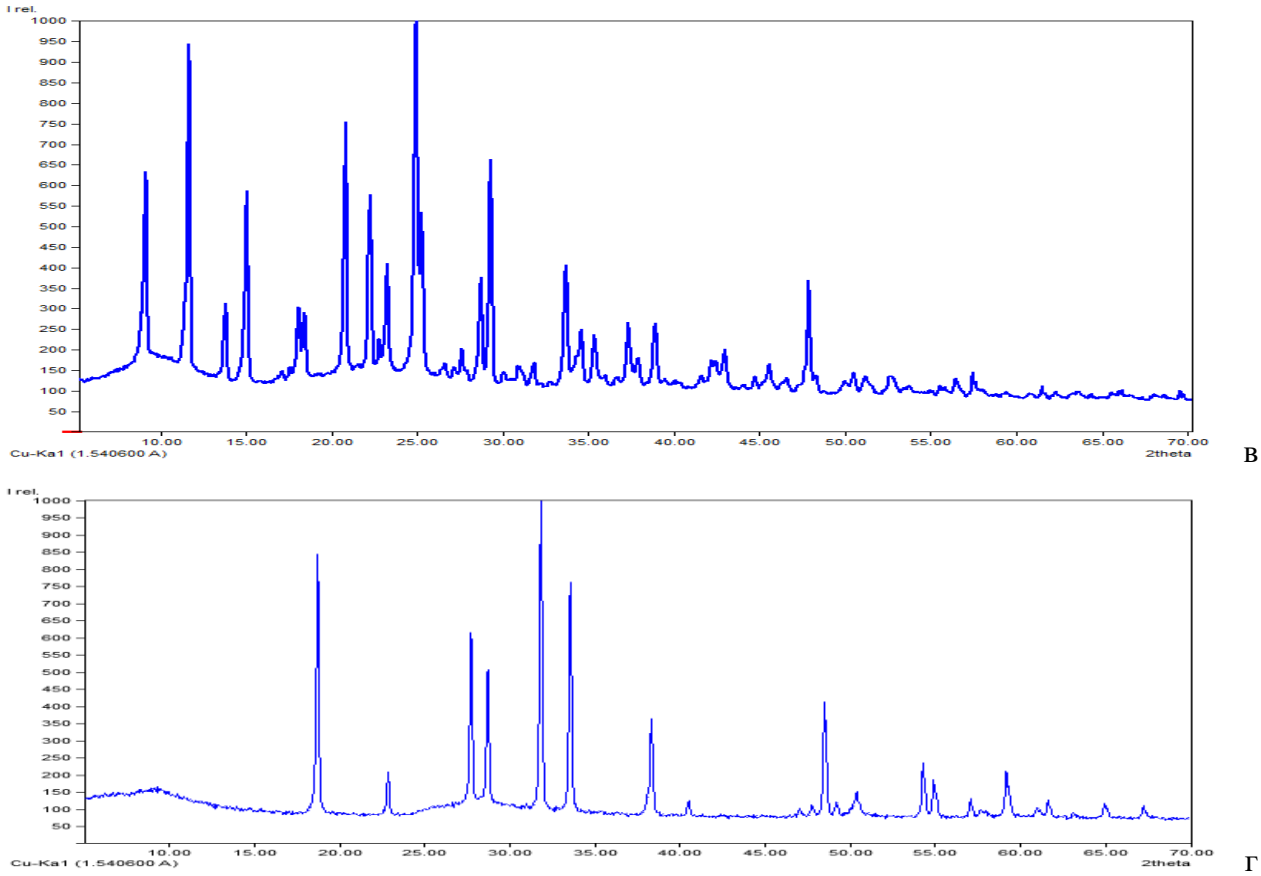


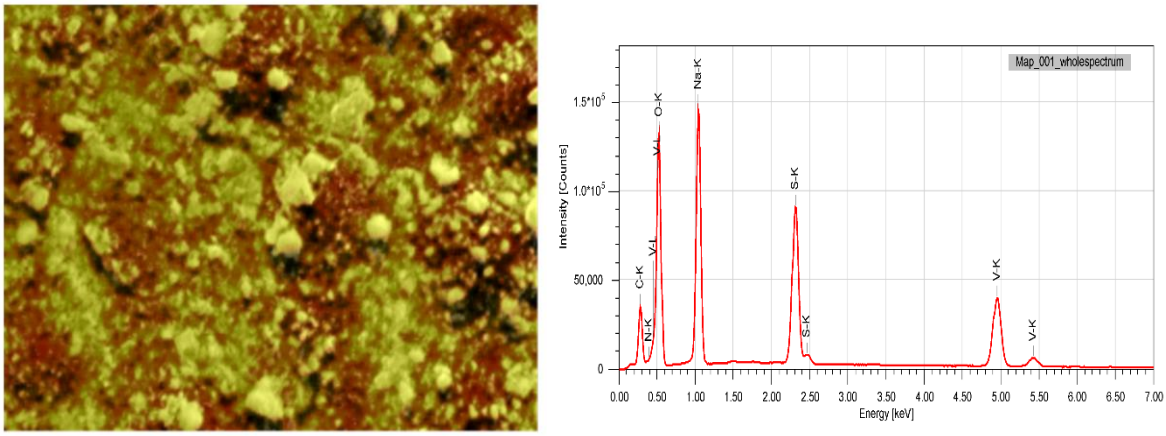
Рис. 1. Рентгенограммы никотинамида (а), глутаровой кислоты (б), комплексных соединений Ni(ГЛК-2H)(АНК)$_2$·H$_2$O (в) и VO(ГЛК-2H)(АНК)$_2$ (г)

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексных соединений

Соединение	Найдено, %			Вычислено, %		
	M	N	H_2O	M	N	H_2O
Ni(ГЛК-2H)(АНК)$_2$·H$_2$O	13,18	12,57	4,04	13,10	12,49	4,02
VO(ГЛК-2H)(АНК)$_2$	11,62	6,39	-	11,56	6,36	-

Таблица 2. Физико-химические свойства комплексных соединений

Соединение	Тпл. ^{0}C	Цвет	Выход %	Растворимость, г/100г воды
Ni(ГЛК-2H)(АНК)$_2$·H$_2$O	238	голубой	71	Не растворяется
VO(ГЛК-2H)(АНК)$_2$	229	болотный	82	Не растворяется



а **б**

Рис. 2. Микроструктура (а) и энерго-дисперсионный спектр (б) комплексного соединения VO(ГЛК-2H)(АНК)$_2$

Для изучения способа координации глутаровой кислоты и никотинамида, а также строения синтезированных комплексных соединений применены методы ИК-спектроскопии и дериватографического исследования.

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

В ИК спектре поглашения никотинамида наблюдаются широкие полосы с максимумами при 3350 и 3145 см$^{-1}$ и плечо при 3075 см$^{-1}$, которое можно отнести к $υ_{as}(NH_2)$, $υ_s$ (NH_2) и υ(CH), соответственно. Интенсивную полосу при 1678 см$^{-1}$ следует отнести к преимущественно υ(CO), а поглощение при 1618 см$^{-1}$ вызвано δ (NH_2). В спектре разбавленного раствора никотинамида в бензоле полосы $υ_{as}(NH_2)$ и υ (CO) найдены при 3510 и 1710 см$^{-1}$, соответственно [6]. Это подтверждает участие амино и карбонильной групп в образовании сильных водородных связей. Полосы при 1596, 1577 и 1488 см$^{-1}$ вызваны валентными колебаниями гетероциклического кольца, а полоса при 1343 см$^{-1}$ ответственные к υ (CN). Последующие полосы спектра лиганда при 1424, 1395, 1257, 1156 и 1127 см$^{-1}$ можно отнести к δ (CCH). Полоса δ (NH_2) проявляется при 1093 см$^{-1}$, а полосы деформационных колебаний пиридинового кольца – при 1030 и 974 см$^{-1}$.

В спектре смешаннолигандных комплексов Ni(II) и VO(II) с глутаровой кислотой и никотинамидом полосы характерные для ассоцированных кислот исчезают и появляется интенсивные полосы при 1581, 1562 и 1331, 1320 см$^{-1}$ отнесенные к υas(COO) и υs(COO), соответственно. Это подтверждает замещение водорода карбоксильных групп лиганда в комплексах на металл (табл. 3).

В комплексах карбоксилат группа выполняет две функции: монодентатная и бидентантная [7]. Значение Δυ(COO)= $υ_{as}$(COO) - υs(COO) в комплексах находятся в интервале 250-242 см$^{-1}$. Они практически равны к значению Δυ(COO) таковых спектров смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновыми кислотами. Учитывая то, что в этих соединениях глутаровая кислота проявляет тетрадентатность, можно допустить подобную координацию лиганда и в изучаемых соединениях.

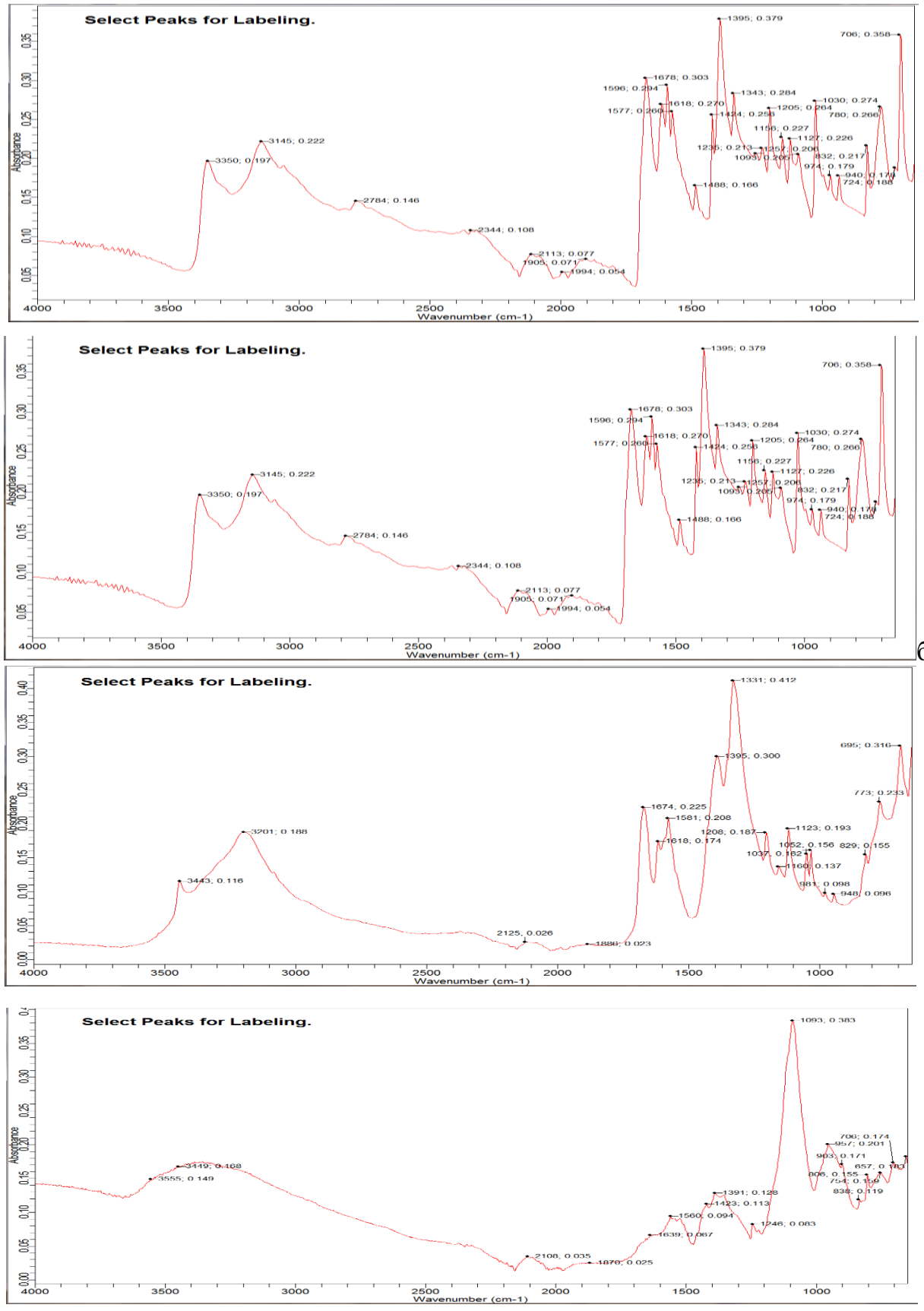


Рис. 3. ИК спектры глутаровой кислоты (а), никотинамида (б), комплексных соединений $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$ (в) и $VO(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2$ (г)

Таблица 3. Частоты $см^{-1}$ некоторых полос поглащения ИК спектров глутаровой кислоты, амида никотиновой кислоты и их смещаннолигандных комплексов с VO(II) и Ni(II).

Соединение	$\upsilon_{as}(NH_2)$ $\upsilon_s(NH_2)$	$\upsilon(C{=}O)$ $\upsilon_{as}(COO)$ υ_s (COO)	$\delta(NH_2)$	$\upsilon_{кольцо}$	$\delta_{кольцо}$	$\Delta\delta_{кольцо}$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
АНК	3350 3145	1678	1618	1596 1577	1030 974	-
$VO(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2$	3449	1639 1560,1391	1629	1560	1097 957	+67 -17
$Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2\cdot H_2O$	3443 3201	1674 1581,1331	1618	1581 1560	1037 948	+7 -29

Никотинамид, в принципе, может координироваться к металлу посредствам пиридинового атома азота, а также с участием атома азота и кислорода амидной группы. Однако, как правило, наблюдается монодентатная координация амидной группы не через атом азота, а через атом кислорода. Такая особенность амидов объясняется тем, что состояние электронных облаков связей, образуемых атомами азота в этой группе, близко к sp^2 – гибридизации, поэтому не поделенная пара электронов атома азота имеет в основном p-характер и может вступать в квазисопряжение с π-электронным облаком двойной связи C=O. Таким образом, не поделенная пара электронов атома азота становится более «инертной». В результате донорная способность атома азота амидов понижается и координационная связь образуется за счет не поделенных «вакантных» электронных пар атома кислорода амида.

При переходе от спектра лиганда к спектру соединения Ni(II) полоса $\upsilon_{as}(NH_2)$ в области 3443 $см^{-1}$ притерпевает высокочастотное смещение на 93 $см^{-1}$, а в случае соединения Co(II) частота данной полосы остается без изменения. Полоса $\delta(NH_2)$ проявляется в области 1629, 1618 $см^{-1}$. Эти изменения свидетельствуют об отсутствии участия NH_2 группы амида в координации лиганда к металлу.

В спектре разбавленного раствора никотинамида в бензоле полоса валентных колебаний C=O проявляются при 1710 $см^{-1}$, а таковые в спектрах комплексов при 1689 и 1674 $см^{-1}$. Низкочастотное смещение полосы $\upsilon(C{=}O)$ на 21-36 $см^{-1}$, с большой вероятностью свидетельствует об участии амидной группы в координации лиганда через карбонильный атом кислорода.

Полосы валентных колебаний кольцо, зачастую, перекрываются полосами деформационных колебаний NH_2 группы и по ним судит об участии в координации гетероатома азота кольцо не всегда удается. Полосы плоских деформационных колебаний пиридинового кольца при координации смещаются на высокочастотную область. Однако, изменения данных частот в спектрах комплексов не характерно для участия пиридинового атома азота в координации (табл.3).

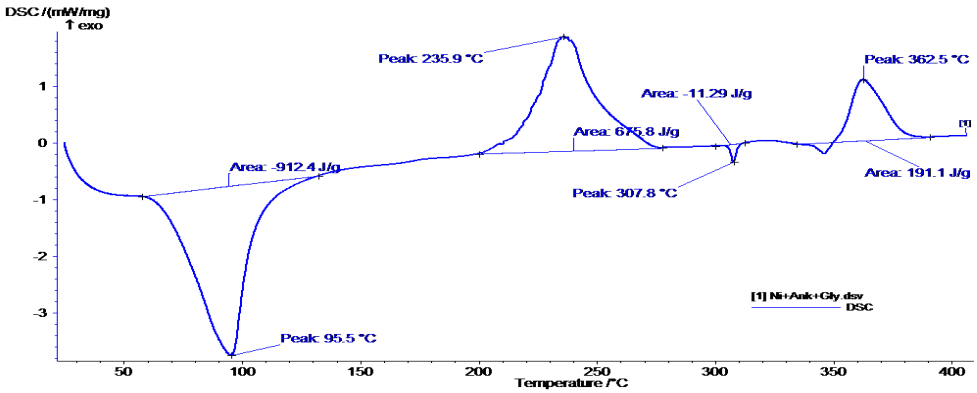


Рис. 4. Дериватограмма комплексного соединения $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$

На кривой отраженный в графике ДТА комплекса $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$ (рис.4) присутствуют эндотермические эффекты при 95,5, 307,8°С. При начальном эндоэффекте потеря массы достигает ~10% , что подтверждает удаление некоординированной молекулы воды. Лиганд разлагается при эндоэффекте 307,8°С . По завершению термолиза общее уменьшение массы в комплексе достигает 86%, что указывает образованию оксидов металла. По результатам дериватографического анализа комплекса, молекула воды теряется при одном эндоэффекте, что утверждает её внешносферность. На основании вышеизложенного можно заключить, что в синтезированных смешаннолигандных комплексных соединениях состава $VO(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2$ и $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$ депротонированная глутаровая кислота проявляет тетрадентатность и координируется к металлу через атомы кислорода карбоксильной группы, а никотинамид – монодентатно с участием карбонильного атома кислорода. Молекула воды в комплексе $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$ внешнесферный. Подобная координация лигандов, вероятно, осуществляется при полимерном строении комплексов. Возможность такого строения комплексов подтверждается и ранее установленным нами полимерным строением родственных смещаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и пиридинмонокарбоновыми кислотами.

Экспериментальная часть. Для синтеза комплексных соединений были использованы азотнокислые соли металлов, гидроксид натрия, глутаровая кислота (ГЛК) и никотинамид (АНК) марки «ч».

Индивидуальность выделенных комплексов изучено сравнением рентгенограммы исходного вещества и комплексного соединения, которые получали на порошковой дифрактометре XRD-6100. Термический анализ комплексов проводили на термоанализаторе NETZSCH STA-409 PG в диапазоне температур – 400ºС.

Количественное определение металла проводили в атомно-адсорбционном спектрофотометре АА-7000 (Shimadzu, Япония). Азот определяли микрометодом Дюма.

Анализ микроструктуры проведен на электронном микроскопе JSM-IT200 (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (SEM-EDX)

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре «Cary 630» в диапазоне 400-4000см$^{-1}$ (Ftir Agilent Technologies, USA) 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).

Синтез комплексных соединений $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$ и $VO(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2$ (где знаком «-Н» обозначен депротонированный лиганд) проводили следующим образом: 0,004 моля глутаровой кислоты

растворили в 5 мл водного раствора содержащего 0,008 моля едкого натра. К нему прилили 0,004 молярного раствора азотнокислой соли металлов. Образовавшийся прозрачный раствор при перемешивании добавляли к 50 мл этанолного раствора 0,008 моля никотинамида. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 суток. Выпавший осадок отделяли, промывали эфиром.

Вывод. Синтезированы новые смешаннолигандные координационные соединения состава $VO(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2$ и $Ni(ГЛК\text{-}2H)(АНК)_2 \cdot H_2O$. Установлено, что в комплексах депротонированная глутаровая кислота проявляет тетрадентатность и координируется к металлу через атомы кислорода карбоксильной группы, а никотинамид – монодентатно с участием карбонильного атома кислорода. Предположено полимерное строение выделенных комплексных соединений.

Литературы

1. Aureliano M. et al. Biological Consequences of Vanadium Effects on Formation of Reactive Oxygen Species and Lipid Peroxidation // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – Vol. 24. №6. – P. 5382. https://doi.org/10.3390/ijms24065382.
2. Berger M.M., Amrein K., Barazzoni R. et al. The science of micronutrients in clinical practice e Report on the ESPEN symposium // Clin. Nutr. 43. – 2024. – P. 268-283. https://doi.org/10.1016/j.clnu.2023.12.006.
3. Molnár J., Pal M. Macroelements and Microelements: The role of minerals in Human Nutrition // Ingredients & Addit. – 2024. - Vol. 10. №11. - P. 46-47. https://doi.org/10.1016/J.JTEMIN.2023.100076.
4. Ścibior A. et al. CNS-Related Effects Caused by Vanadium at Realistic Exposure Levels in Humans: A Comprehensive Overview Supplemented with Selected Animal Studies // Int. J. Mol. Sci. – 2023. – Vol. 24. №10. - P. 9004. https://doi.org/10.3390/ijms24109004.
5. Sidorova K. et al. Ecological and physiological feature of some microelements and their concentration in vegetable products // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.-2020.-P. 941. https://doi.org/10.1088/1757-899X/941/1/012013
6. Драго Р.Д. Физические методы в неорганической химии.- М.: Мир, 1981.-Т.2.-456 с.
7. Шабилалов А.А., Фатхуллаева М., Пулатова Г.У., Чиннибекова Н.К. Координационные соединения Zn (II), Ni (II) и Cu (II) с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновыми кислотами // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.- 2021. Т. 12, - №90. - С. 5-14.