

УДК 541.49:546.302:546.76

Ортікова В.В., викл.; Чундак С.Ю., д.х.н., проф.; Бузаш В.М., к.х.н., доц.

## КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З ЙОД-ЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ЙОДВМІЩУЮЧІ ПРЕПАРАТИ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

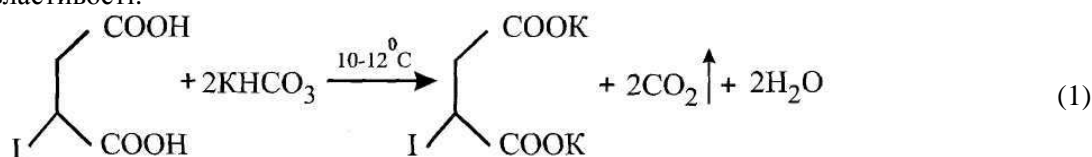
В Україні приблизно третина населення проживає на територіях, ендемічних по йоду. Наявні спроби виправити це становище за рахунок використання йодвміщуючих морепродуктів не забезпечені в достатній кількості вітчизняною сировиною і не в змозі кардинально вирішити цієї проблеми. Це негативно відбивається на здоров'ї українців, адже систематична нестача йоду в організмі людини призводить до різкого зниження інтелекту, а також до появи цілого ряду розладів в роботі ендокринної системи [1-3].

Тому пошук нових ефективних шляхів постачання людському організму йодвміщуючих препаратів на сьогодні є дуже актуальним. Служити цьому можуть і координаційні сполуки 3d-металів з йод-янтарною кислотою як потенційні йодвміщуючі препарати.

Метою дослідження є розробка способу одержання йодвміщуючого йод-сукцинат-іона та координаційних сполук 3d-металів Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) на його основі.

У зв'язку з цим були сформульовані основні завдання дослідження: здійснити аналіз літературних даних відносно ролі і функції сполук йоду в людському організмі; розробити способи синтезу йод-янтарної (йод-сукцинатної) кислоти та координаційних сполук Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) з йод-сукцинатом калію; встановити склад отриманих координаційних сполук; вивчити хімічну будову координаційних поліедрів методами

ІЧ-спектроскопії та їх фізико-хімічні властивості.



### Результати та їх обговорення

Позаяк в літературі є дані про те, що іони 3d-перехідних металів сприяють кращому засвоєнню йоду в організмі людини [4], то на наш погляд було б дуже зручним мати в одній молекулі координаційної сполуки одночасно і йод, і іон перехідного металу.

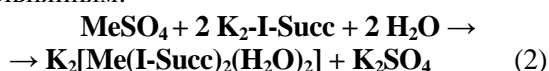
Суть способу одержання йод-янтарної кислоти полягає в наступному: проводять взаємодію червоного Фосфору з елементарним йодом в середовищі CCl<sub>4</sub>. Отриманий PI<sub>3</sub> не обов'язково виділяти в індивідуальному стані. З метою одержання HI, PI<sub>3</sub> гідролізують водою. Наявність CCl<sub>4</sub> в якості розчинника дозволяє проводити процес гідролізу з такою швидкістю, яка б забезпечувала процес хемосорбції HI спиртовим розчином малеїнової кислоти без суттєвих втрат газоподібного HI.

Після завершення процесу гідройодування більшу частину етанолу відганяють під вакуумом, який створюється за допомогою водоструминного насоса (Р<sub>залишковий</sub> = 25-50 мм.рт.ст.), а насичений спиртовий розчин йод-янтарної кислоти залишають на кристалізацію при кімнатній температурі протягом ночі. Відфільтрований кінцевий продукт висушують до сталої маси у вакуум-ексикаторі.

Для переведення йод-янтарної кислоти (H<sub>2</sub>-I-Succ) у її калієву сіль K<sub>2</sub>-I-Succ, H<sub>2</sub>-I-Succ обробляють на холоді водним розчином KHCO<sub>3</sub> до припинення виділення бульбашок CO<sub>2</sub>:

Можливим є також варіант обробки насиченого водного розчину  $H_2$ -I-Succ на холоді подрібненим кристалічним  $KHCO_3$ . При цьому, з метою запобігання гідролізу зв'язку C-I, процес одержання  $K_2$ -I-Succ слід вести при температурі не вище  $10-12^\circ C$ . Отриманий продукт  $K_2$ -I-Succ викристалізовують із розчину, висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси.

Координаційні сполуки 3d-металів з йод-сукцинатом калію одержали за рівнянням:



Наважку, що відповідає 0,01 моль кристалогідратів сульфатів Mn(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) розчиняють у 10 мл холодної води. Утворений розчин додають до розчину, що містить 0,02 моля калію йод-сукцинату у 15 мл холодної води. Реакційну суміш добре перемішують за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хв, після чого залишають на кристалізацію на протязі 2-х годин.

Утворений кристалічний продукт відокремлюють шляхом фільтрування, осад на фільтрі послідовно промивають трьома невеликими порціями холодної води та етилового спирту (95 % об.) і висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси зразків.

### Результати елементного аналізу синтезованих продуктів

Елементний аналіз на вміст 3d-перехідного металу здійснювали комплексонометричним методом [5] після попереднього руйнування комплексів сумішшю концентрованих  $HNO_3 + H_2SO_4$  по методу Спака.

Вміст Карбону та Гідрогену визначали на автоматичному аналізаторі фірми Carlo Erba (Італія). Вміст Йоду визначали згідно стандартизованої методики [6]. Вихід отриманих продуктів, забарвлення та результати елементного аналізу приведені в таблиці 1.

**Таблиця 1.** Фізико-хімічні властивості, вихід та результати елементного аналізу синтезованих координаційних сполук 3d-металів з йод-сукцинатом калію

Сполука		$K_2[Mn(I-Succ)_2(H_2O)_2]$	$K_2[Co(I-Succ)_2(H_2O)_2]$	$K_2[Ni(I-Succ)_2(H_2O)_2]$	$K_2[Cu(I-Succ)_2(H_2O)_2]$	$K_2[Zn(I-Succ)_2(H_2O)_2]$
Забарвлення		Біле	рожеве	салатове	синє	Біле
Мг, г/моль		653,12	657,10	656,88	661,72	663,54
Знайдено, %	C	14,62; 14,67	14,53; 14,56	14,57; 14,65	14,46; 14,51	14,41; 14,44
	H	1,55; 1,53	1,54; 1,52	1,54; 1,52	1,49; 1,53	1,54; 1,51
	I	38,74; 38,71	38,52; 38,53	38,49; 38,53	38,17; 38,29	38,17; 38,19
	Me	8,33; 8,37	8,93; 8,94	8,86; 8,89	9,57; 9,57	9,81; 9,87
Брутто-формула		$C_8H_{10}MnI_2$ $K_2O_{10}$	$C_8H_{10}CoI_2$ $K_2O_{10}$	$C_8H_{10}NiI_2$ $K_2O_{10}$	$C_8H_{10}CuI_2$ $K_2O_{10}$	$C_8H_{10}ZnI_2$ $K_2O_{10}$
Обчислено, %	C	14,71	14,62	14,63	14,52	14,48
	H	1,54	1,53	1,53	1,52	1,52
	I	38,86	38,63	38,64	38,36	38,25
	Me	8,41	8,97	8,94	9,60	9,85
Вихід, %		92,3	94,1	98,2	98,6	98,2

Як видно з приведених даних в таблиці 1, молярне співвідношення Me:I-Succ:

$H_2O = 1:2:2$ . Таким чином, загальній формулі отриманих координаційних сполук відповідає

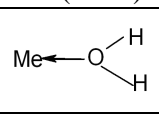
такий запис:  $K_2[Me(I-Succ)_2(H_2O)_2]$ , де  $Me(II)=Mn(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) Co(II)$ .

### Результати ІЧ-спектроскопічного дослідження координаційних сполук

ІЧ-спектри отриманих координаційних сполук реєстрували на спектро-

фотометрі UR-20 з використанням методики пресування зразків в таблетках із KBr в інтервалі частот  $4000-400\text{cm}^{-1}$ . Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних та координаційних сполук приведено в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах координаційних сполук на основі  $K_2\text{-I-Succ}$

№ п/п	Віднесення смуг поглинання	$K_2\text{-I-Succ}$	$K_2[Me(I-Succ)_2(H_2O)_2]$					
			Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
1	$\nu$ (ОН)коорд. $H_2O$	-	3470 3386	3326 3311	3521 3400	3600 3480	3410 3360	
2	$\nu$ ( $CH_2$ ) <sub>as</sub>	2943	2942	2943	2943	2942	2943	
3	$\nu$ ( $CH_2$ ) <sub>s</sub>	2868	2866	2868	2875	2874	2875	
4	$\delta$ (НОН)коорд.	-	1676	1685	1684	1678	1683	
5	$\nu$ (COO) <sub>as</sub>	1580	1591	1598	1564	1587	1581	
6	$\nu$ (COO) <sub>s</sub>	1420	1419	1420	1389	1402	1399	
7	$\Delta \nu$ (COO)	160	172	178	175	185	182	
8		М'ягнікові	-	911	892	889	885	928
		В'яльні	-	793	797	797	793	799
		Трансляційні	-	687	689	688	671	684
9	$\nu$ (C-I)	547	546	549	545	546	544	

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук дозволяє отримати важливу інформацію. По-перше, в ході синтезів координаційних сполук не виявлено втрати лігандом йоду, внаслідок можливих гідролітичних процесів. По-друге, ІЧ-спектроскопія дозволяє встановити електронно-донорні атоми йод-сукцинат-іона, його дентатність та спосіб його координації, а також хімічну будову координаційних поліедрів. По-третє, ІЧ-спектроскопія з достатнім ступенем імовірності дозволяє судити про місцезнаходження води. Це можливе завдяки тому, що ІЧ-спектральна картина координованих і некоординованих молекул води відмінна [7, 8]. Знаючи склад і будову координаційних поліедрів, порівняно легко можна спрогнозувати властивості синтезованих координаційних сполук, а також можливу їх хімічну поведінку в процесі нагрівання.

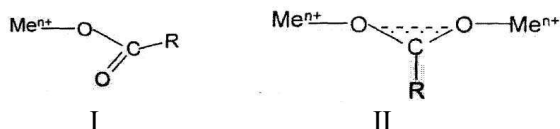
Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів вихідного продукту - малеїнової кислоти та продукту гідройодування йод-янтарної кислоти дозволив встановити, що в ІЧ-спектрі  $H_2\text{-I-Succ}$  та  $K_2\text{-I-Succ}$  відсутні смуги коливань (валентних та

деформаційних), пов'язаних з наявністю подвійного зв'язку ( $\nu$  ( $>C=C<$ ),  $\nu$  ( $=CH$ ),  $\delta$  ( $=C-H$ ) неплоске,  $\delta$  ( $HCC=$ ) плоске). Натомість у спектрі  $H_2\text{-I-Succ}$  з'явилися смуги поглинання, які є характерні для  $\nu(CH_2)_{as}$  та  $\nu(CH_2)_s$ . У довгохвильовій частині ІЧ-спектрів в  $H_2\text{-I-Succ}$  та  $K_2\text{-I-Succ}$  в області  $547\text{cm}^{-1}$  виявлено смуги, характерні для валентного коливання  $\nu(C-I)$  [9]. Таким чином, нами отримано достатньо аргументовані докази успішного протікання процесу гідройодування малеїнової кислоти із утворенням при цьому йод-янтарної кислоти.

Аналіз ІЧ-спектрів показує, що в спектрах координаційних сполук спостерігається довгохвильове зміщення смуг поглинання валентних коливань  $\nu$  (ОН), від  $3600\text{cm}^{-1}$  до  $3580-3326\text{cm}^{-1}$  (для координаційних сполук), а також короткохвильове зміщення смуг поглинання, що відповідають деформаційному коливанню  $\nu$  (НОН). Наявність у області  $911-683\text{cm}^{-1}$  трьох смуг коливання, які згідно літературних даних [10, 11] кваліфікуються як м'ягнікові, в'яльні та

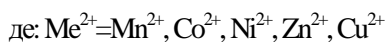
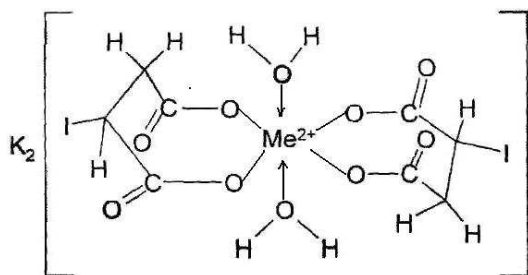
трансляційні теж підтверджує координацію центральним атомом перехідного металу молекул води.

В координації йод-сукцинат-іона беруть участь атоми Оксигену карбоксильних груп. При цьому можуть реалізуватись декілька структур: монодентатна карбоксильна (I) та бідентатна карбоксильна (II) група:



Про координацію карбоксильних груп йод-сукцинат-іона свідчить зміщення у високочастотну область ІЧ-спектру смуги валентного антисиметричного коливання  $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ , а в низькочастотну область  $\nu(\text{COO})_{\text{s}}$ . На підставі різниці між частотами валентних антисиметричних та симетричних коливань карбоксилу можна судити про монодентатний характер координації останнього [10-12].

Таким чином, враховуючи те, що йод-сукцинат-іон виступає в ролі бідентатного ліганду та з урахуванням співвідношення  $\text{Me} : \text{I-Succ} : \text{H}_2\text{O} = 1:2:2$ , можна допустити транс-координацію лігандів, що передається схемою:



Спосіб координації карбоксильних груп йод-сукцинат-іона добре узгоджується з відомими літературними даними [10-12].

На підставі запропонованої будови координаційних поліедрів синтезованих сполук можна зробити прогноз у термічній поведінці останніх: в процесі термічно індукованих перетвореннях першими будуть відщеплюватись координовані молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ; на термічну

стійкість (відщеплення координованих молекул води) впливатиме природа центрального атома.

З використанням формули, приведеної в [10], нами розраховано відносний ступінь ковалентності зв'язку метал-карбоксил. Результати розрахунку відносного ступеня ковалентності зв'язку приведено в таблиці 3.

**Таблиця 3.** Залежність ВСКЗ Ме-карбоксил від радіусу металу

$r_{\text{Me}^{2+}}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
	0,80	0,72	0,80	0,74	0,73
Нм	0,080	0,072	0,08	0,074	0,073

Як видно з приведених в таблиці 3 даних, із зменшенням радіусу  $\text{Me}^{2+}$ , відносний ступінь ковалентності зв'язку Ме-карбоксил має тенденцію до зростання.

## Висновки

1. Розроблено спосіб одержання йод-янтарної кислоти шляхом гідродування малеїнової кислоти, а з неї - йод-сукцинату калію.

2. Синтезовано координаційні сполуки складу  $\text{K}_2[\text{Me}(\text{I-Succ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , де  $\text{Me}(\text{II}) = \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$  та  $\text{Cu}(\text{II})$ . Склад координаційних сполук встановлено методами елементного аналізу на вміст С, Н, І, Ме.

3. Методами ІЧ-спектроскопії доказано дентатність та спосіб координації ліганду і молекул води центральними атомами перехідних металів.

4. На підставі різниці в частотах антисиметричних та симетричних валентних коливань координованих монодентатно карбоксильних груп виконано розрахунки відносного ступеню ковалентності зв'язку метал-карбоксил. Встановлено, що відносний ступінь ковалентності зв'язку метал-карбоксил має тенденцію до зростання із зменшенням радіусу центрального атома.

## Список використаних джерел

1. Назаров В.П. Использование концентрата эламина для производства продуктов повышенной биологической ценности //

Матеріали науково-практичної конференції «Харчові добавки, інгредієнти, БАДи: їх властивості у виробництві продуктів і напоїв». – К., 2003. – С. 43-44.

2. Туряница И.М., Фабри З.Й., Пашенко А.Е. и др. Йодно-тиреоидный статус организма в условиях природного йодного дефицита. – Ужгород, 1996. – 145 с.

3. Корзун В.Н., Парац А.М., Колесников М.К., Глинка З.І. Йододефіцитні захворювання: нові погляди на етіологію, патологію та профілактику // Мат-ли міжнар. наук.-практ. конф «Довкілля і здоров'я людини» (Ужгород, 19 квітня 2008 р.). – Ужгород: УжНУ «Говерла», 2008. – С. 115-120.

4. Лізогуб В.О., Равінський В.І. Біогель «Ламідан» - лікування і профілактика йододефіцитних станів // Матеріали міжнарод.наук.-практ. конф. «Довкілля і здоров'я людини». – Ужгород, 17-19 квітня 2008 р. – С. 130-134.

5. Бюллер К., Пирсон Д. Органические синтезы. 4.1. – М.: Мир, 1975. – С. 374-468.

6. Методы контроля. Химические факторы определения йода в воде. Методические указания МУК 4.1.1090-02.

7. Sartory G., Furlani C., Damiani A.D. Vibrational frequencies of water in complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V. 8. – P. 119-125.

8. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1973. – 176 с.

9. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – С. 18-20.

10. Пасьшский А.А., Идрисов Т.И., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Реакции бис-карбоксилатов марганца и кобальта с замещенными лигандами // Коорд. Химия. – 1975. – т. 1. – С. 799-803.

11. Пасьшский А.А., Идрисов Т.И., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Эффекты триметил-ацетатных группировок в аддуктах пивалата кобальта с пиридиновыми лигандами // Коорд. химия. – 1975. – т. 1. – С. 1059-1060.

12. Nakamoto K., Morimoto J., Martell A.E. Infrared spectra of aqueous Solution // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 4528-4532.

Стаття надійшла до редакції: 30.05.2013

## COORDINATING CONNECTIONS 3D-METALS FROM BY IODINE-SUCCINIC ACID AS POTENTIAL PREPARATIONS

**Orticova V.V., Chundak S.Yu., Buzash V.M.**

Coordinating connections of 3d-metals (Mn(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)) are synthesized with iodine-succinic acid. The features of structure of coordinating connections are discussed on the basis of information of element analysis and spectroscopy.