

УДК 541.49.+546.302.+546.76.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З 5-ЙОД-БІЦИКЛО[2.2.1.]-ГЕПТАН-ЦИС-2,3-ДИКАРБОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ЙОДВМІЩУЮЧІ БАД

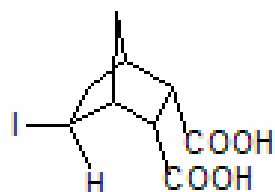
Ортікова В.В., Чундак С.Ю., Бузаш В.М.

Ужгородський національний університет. 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

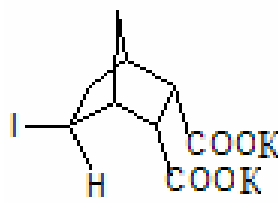
На сьогоднішній день понад 15 млн. жителів України страждають від нестачі йоду в продуктах харчування. Це дуже негативно відбивається на здоров'ї українців, адже систематична нестача йоду в організмі людини призводить до різкого зниження інтелекту, аж до розвитку дебільності та кретинізму, а також до появи цілого ряду розладів в роботі ендокринної системи. Тому пошук нових ефективних шляхів постачання людського організму йод-заміщеними органічними та координаційними сполуками на сьогодні є

дуже актуальним [1].

Мета роботи полягає у розробці експериментальних підходів для синтезу йод-заміщеної дикарбонкової кислоти ряду біцикло[2.2.1.]гептану: 5-йод-біцикло[2.2.1.]-гептан-2,3-цис-дикарбонова кислота (I-H₂L), а також калійову сіль якої було використано для синтезу координаційних сполук 3d-металів (Mn(II), Co(II); Ni(II); Cu(II); Zn(II)) з I-H₂L, 5-йод-біцикло[2.2.1.]-гептан-ендо-2,3-цис-дикарбоксилат калію (I-K₂L).



I-H₂L



I-K₂L

Експериментальна частина.

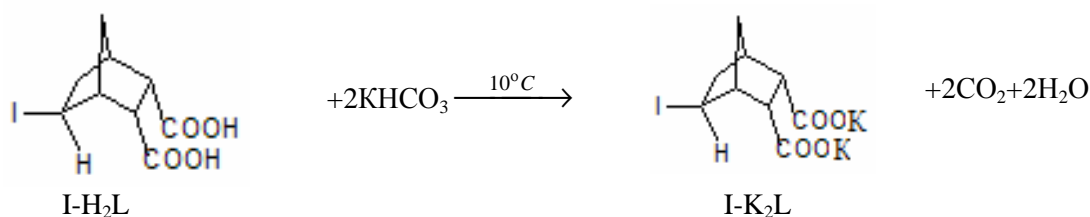
Одержання біцикло[2.2.1.]-гепт-5-йод-ендо-2,3-цис-дикарбонкової кислоти проводили шляхом гідройодування біцикло[2.2.1.]-гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонкової кислоти. Гідрогенйодид отримували реакцією гідролізу Фосфор(III) йодиду згідно методики [2, 3].

Отримано 5-йод-біцикло[2.2.1.]-гептан-ендо-2,3-цис-дикарбонкової кислоти (I-H₂L) 92 % від теоретичного.

Знайдено % : С - 34,88; 34,89; Н - 3,58; 3,59; І - 40,84; 40,87.

Для брутто - формули: C₅₇H₁₁IО₄ обчислено %: С - 34,86; Н - 3,58; І - 40,84;

5-йод-біцикло[2.2.1.]-гептан-ендо-2,3-цис-дикарбоксилат калію (I-K₂L) одержують шляхом взаємодії на холоді I-H₂L з водним розчином КНСО₃.



Загальний вихід I-K₂L складає 93,0 % від теоретичного.

Знайдено %: С - 28,04; 28,89; Н - 2,35; 2,36; І - 32,64; 32,69.

Для брутто - формули: C₉H₉IO₄ обчислено %: С - 27,98; Н - 2,35; І - 32,85;

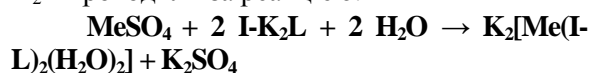
Елементний аналіз синтезованих вихідних і координаційних сполук на С і Н здійснювали за допомогою автоматичного аналізатора фірми Carlo Erba.

Вміст йоду визначали методом вольтамперометрії [4].

Інфрачервоні спектри вищезгаданих сполук реєстрували на спектрофотометрі UR-20 з використанням методики пресування зразків у таблетках КВг в інтервалі частот від 4000 до 400 см⁻¹.

Загальна методика синтезу координаційних сполук.

Координаційні сполуки 3d-металів з I-K₂L проводили за реакцією:



Для цього наважку 0,01 моля

кристалогідрату сульфату 3d-перехідного металу (2,77 г MnSO₄•7H₂O; 2,81 г CoSO₄•7H₂O; 2,81 г NiSO₄•7H₂O; 2,50 г CuSO₄•7H₂O; 2,88 г ZnSO₄•7H₂O) розчиняють у 10-15 см³ холодної води. Одержаний розчин солі перехідного металу повільно додають до розчину що містить 0,02 моля (7,726 г) I-K₂L у 20-25 см³ холодної води. Реакційну суміш інтенсивно перемішують магнітною мішалкою у колбі без доступу повітря на протязі 30 хв. Після чого реакційну суміш залишають на кристалізацію. Утворений при цьому осад шляхом фільтрування відокремлюють від маточного розчину. Осад на фільтрі послідовно промивають невеликими порціями холодної води та етанолу. Отриманий продукт висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси зразків. Вихід, дані експериментного аналізу та колір синтезованих координаційних сполук приведені у табл. 1.

Елементний аналіз на вміст перехідного металу здійснювали комплексонометричним методом [5].

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості та дані елементного аналізу синтезованих координаційних сполук

№ п / п	Сполука	Мг, г/моль	Забарвлення	вихід %	знайдено, %				брутто-формула	обчислено, %			
					С	Н	І	Me		С	Н	І	Me
1	K ₂ [Mn(I-L) ₂ (H ₂ O) ₂]	785,315	біле	92	27,54 27,55	2,82 2,83	32,18 32,21	7,01 7,03	MnC ₁₈ H ₂₂ I ₂ K ₂ O ₁₀	27,53	2,82	32,32	6,90
2	K ₂ [Co(I-L) ₂ (H ₂ O) ₂]	789,310	рожеве	87	27,43 27,45	2,80 2,82	31,97 31,99	7,50 7,53	CoC ₁₈ H ₂₂ I ₂ K ₂ O ₁₀	27,39	2,81	32,16	7,47
3	K ₂ [Ni(I-L) ₂ (H ₂ O) ₂]	789,087	салатове	89	27,42 24,44	2,79 2,82	31,96 31,98	7,49 7,51	NiC ₁₈ H ₂₂ I ₂ K ₂ O ₁₀	27,39	2,81	32,16	7,40
4	K ₂ [Cu(I-L) ₂ (H ₂ O) ₂]	793,917	синє	93	27,25 27,26	2,80 2,81	31,81 31,85	8,03 8,05	CuC ₁₈ H ₂₂ I ₂ K ₂ O ₁₀	27,23	2,79	31,97	8,00
5	K ₂ [Zn(I-L) ₂ (H ₂ O) ₂]	795,747	біле	95	27,19 27,21	2,79 2,80	31,71 31,75	8,23 8,25	ZnC ₁₈ H ₂₂ I ₂ K ₂ O ₁₀	27,17	2,78	31,89	8,23

Результати досліджень синтезованих координаційних сполук.

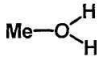
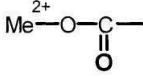
Як свідчать дані елементного аналізу, приведені в табл. 1. співвідношення Me²⁺: I - L₂: H₂O = 1:2:2. Це дозволяє приписати одержаним координаційним сполукам загальну формулу K₂[Me(I-L)₂(H₂O)₂].

Співвідношення Me²⁺: I - L₂⁻ = 1:2, очевидно, вказує на те, що третій біциклічний йодований дикарбоксилат-йон через просторові утруднення не може увійти у внутрішню координаційну сферу комплексу, як це має місце в аналогічних, але не йодованих лігандах, описаних в [6].

Результати ІЧ-спектроскопічного дослідження отриманих координаційних сполук. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-

спектрах вихідних та координаційних сполук приведено в табл. 2.

Таблиця 2. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних та синтезованих координаційних сполук $K_2[Me(I-L)_2(H_2O)_2]$

Віднесення смуг поглинання, cm^{-1} I	I- K ₂ L	Метал					
		Mn (II)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)	Zn (II)	
ν_{OH}	-	3463; 3402	3312	3336	3369	3365	
$\Delta\nu_{OH}$	-	198	288	264	231	235	
$\nu_{(COO)as}$	1557	1579	1574	1578	1589	1573	
$\nu_{(COO)s}$	1458	1461	1445	1440	1433	1433	
$\Delta\nu_{(COO)}$	99	118	129	138	152	140	
$\delta_{(OH)} \text{ коорд.}$	-	1752	1742	1752	1733	1747	
	Маятні	-	884	883	878	856	847
	Віальні	-	721	724	721	725	712
	Трансляційні	-	690	685	681	693	694
Відносний ступінь ковалентності зв'язку 	0,00	9,54	15,07	19,60	26,63	20,60	
$\nu_{(C-I)}$	549	547	546	544	542	543	

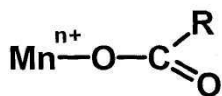
Як видно з даних табл. 2, координація молекул води центральними атомами 3d-перехідних металів підтверджується наступними ІЧ-спектральними даними:

1) Довгохвильовим зміщенням смуги валентного коливання $\nu(OH)$ від 3600 cm^{-1} (у випадку рідкої води) до $3463 \div 3336 \text{ cm}^{-1}$.

2) Короткохвильове зміщення смуги деформаційного коливання $\delta(OH)$ від 1620 cm^{-1} (у випадку рідкої води) до $1752-1733 \text{ cm}^{-1}$ - для координаційних сполук;

3) Поява в ІЧ-спектрах координаційних сполук смуг поглинання, притаманних тільки координованим молекулам води:

- Маятниковим - в області $884 - 847 \text{ cm}^{-1}$
- Віальних - в області $712 - 725 \text{ cm}^{-1}$
- Трансляційних - в області $681 - 693 \text{ cm}^{-1}$



Монодентантна координація карбоксилат-іона

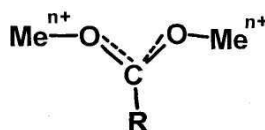
Ці дані добре узгоджуються із результатами одержаними в роботі [6].

Про координацію I-L²⁻ свідчить:

1) Короткохвильове зміщення смуги валентного коливання $\nu(COO)as$ по відношенню до $\nu(COO)as$ для I-K₂L;

2) Довгохвильове зміщення смуги валентного коливання $\nu(COO)s$ по відношенню до $\nu(COO)s$ у випадку I-K₂L.

Про монодентантну координацію карбоксильних груп I-L²⁻ свідчить $\Delta\nu(COO)as = \nu(COO)as - \nu(COO)s$ значення якого перебуває для синтезованих координаційних сполук в межах від 118 cm^{-1} до 152 cm^{-1} , що добре узгоджується з даними приведеними в літературі [7]:



Бідентантна координація карбоксилат-іона

Таким чином на підставі ІЧ-спектроскопії можна зробити висновок про монодентатну координацію кожного з карбоксилів I-L²⁺.

ІЧ-спектроскопічні дані дозволять виконати розрахунки відносного ступеню ковалентності зв'язку метал-карбоксил [8] за формулою:

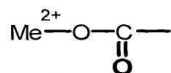
$$\text{ВСКЗ} \quad \text{Me} \overset{2+}{\text{O}} - \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \quad = \frac{\Delta \nu^{\text{коорд.сп}}(\text{COOH}) - \Delta \nu^{\text{іон.сп}}(\text{COO})}{\Delta \nu^{\text{еф}}(\text{COO}) - \Delta \nu^{\text{іон.сп}}(\text{COO})} \cdot 100\%$$

$$\text{Де:} \quad \Delta \nu^{\text{коорд.сп}}(\text{COO}) = \nu^{\text{коорд.сп}}(\text{COO})_{\text{ас}} - \nu^{\text{коорд.сп}}(\text{COO})_{\text{с}}$$

$$\Delta \nu^{\text{еф}}(\text{COO}) = \nu^{\text{еф}}(\text{COO})_{\text{ас}} - \nu^{\text{еф}}(\text{COO})_{\text{с}}$$

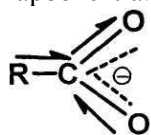
$$\nu^{\text{іон.сп}}(\text{COO}) = \nu^{\text{іон.сп}}(\text{COO})_{\text{ас}} - \nu^{\text{іон.сп}}(\text{COO})_{\text{с}}$$

Результати обчислень ВСКЗ

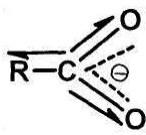


приведені в табл. 2.

Отримані нами результати розрахунків ВСКЗ дозволяють зробити висновок, що із зростанням поляризуєної дії центрального атома перехідного металу (а вона обернено-пропорційна від величини R_{Me²⁺} зростає різниця між частотами валентних антисиметричних та симетричних коливань карбоксилу.

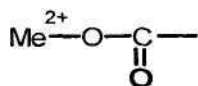


$\nu_{(\text{COO})\text{ас}}$



$\nu_{(\text{COO})\text{с}}$

А це означає, що чим менший $r_{\text{Me}^{2+}}$, тим більшим буде значення ВСКЗ



Наявність йоду у складі використаного нами ліганду підтверджена, крім даних хімічного аналізу, й ІЧ-спектроскопічно. Так, у ІЧ-спектрах H₂L, K₂L [7] є наявні смуги поглинання $\nu(=CH)$ в області 3065-3085 см⁻¹. Дана смуга $\nu(=CH)$ зникає в ІЧ-спектрах після проведення процесу гідройодування H₂L. Крім того, у ІЧ-спектрі продукту гідройодування - I-H₂L та в синтезованих координаційних сполуках K₂[Me(I-L)₂(H₂O)₂], а також у I-K₂L нами в області 549-542 см⁻¹ ідентифіковано смуги поглинання, які слід на підставі літературних даних [9] віднести до валентного коливання $\nu(C-I)$.

Таким чином, на підставі отриманих нами експериментальних даних, пропонується октаедрична будова координаційних поліедрів, що та передається наступною схемою [8]:

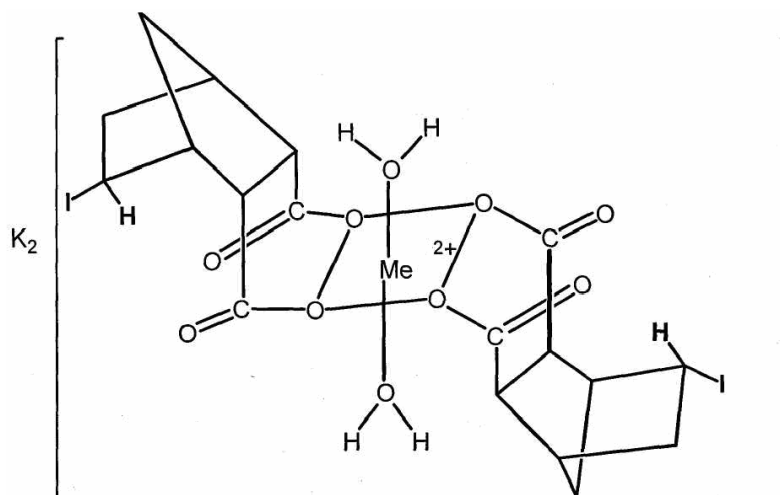


Схема 1. Октаедрична будова координаційних поліедрів.

Розроблені нами способи одержання йод-заміщених $I-H_2L$, $I-K_2L$ та координаційних сполук складу $K_2[Me(I-L)_2(H_2O)_2]$ після проведення відповідних медико-біологічних випробувань і отримання позитивних результатів, можуть бути рекомендованими для виробництва інгредієнтів БАД, що містять у своєму складі йод, ковалентно зв'язаний з атомами Карбону.

Тому синтезовані нами йод-вміщуючі продукти можуть у майбутньому мати переваги перед кухонною сіллю. Окрім того, йодована кухонна сіль протипоказана гіпертонікам, так як призводить до збільшення артеріального тиску крові, що викликає підвищення ризику виникнення інсульту та інфаркту [10].

Окрім того, для промислового одержання йодовміщуючих БАД з використанням досліджених нами сполук проблем з сировиною не буде: відповідний ангідрид біцикло[2.2.1.]гепт-5-ен-ендо-2,3-цис-дикарбонової кислоти одержують у промисловості по реакції Дільса-Альдера, між циклопентадієном та малеїновим ангідридом:

Висновки

1. Розроблено експериментальні підходи для синтезу 5-йод-біцикло[2.2.1.]гептан-ендо-2,3-цис-дикарбонової кислоти ($I-H_2L$) та її калієвої солі $I-K_2L$, а також координаційних сполук складу $K_2[Me(I-$

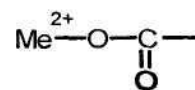
$L)_2(H_2O)_2]$, де Me^{2+} - Mn(II); Co (II); Ni (II); Cu (II); Zn(II).

2. Методами елементного аналізу встановлено, що молярне співвідношення компонентів у синтезованих координаційних сполуках $Me^{2+} : I-L^{2-} : H_2O = 1:2:2$ і відповідає формулі $K_2[Me(I-L)_2(H_2O)_2]$.

3. Методами ІЧ-спектроскопії підтверджено приєднання HI по місцю подвійного зв'язку в молекулі біцикло[2.2.1.]гептан-ендо-2,3-цис-дикарбонової кислоти. При цьому смуги валентних коливань в ІЧ-спектрах $I-H_2L$ $\nu(=CH)$ та в $\nu(C=C)$ відсутні, натомість виявлено смугу коливань, що характерно для валентного коливання $\nu(C-I)$.

4. Встановлено, що дентатність біциклічного дикарбоксилат-іона $I-L^{2-}$ рівна 2, причому кожен із карбоксилів координується центральними атомами монодентатно.

5. ІЧ-спектроскопічним методом розраховано відносний ступінь ковалентності зв'язку $Me-O-C=O$ та виявлено його залежність від атома



6. Запропоновано октаедричну будову координаційних поліедрів.

7. Доведено, що молекули води в досліджуваних координаційних сполуках входять до внутрішньої координаційної сфери.

Література

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

3. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химии, 1968, -СІ 10-113.

4. Методы контроля. Химические факторы определения йода в воде. Методические указания МУК. 4.1.1090-02. Методика здравоохранения РФ 4 января 2002 г.

5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое тирование. М.: Химия, 1970, -300с.

6. Бузаш В.М. Координаційні сполуки 3d-металів з біфункціональними біциклічними лігандами. Науковий вісник

Ужгородського ун-ту. Серія Хімія, Вип. 4, 1999, с. 57-61.

7. Бузаш В.М. Автореферат канд. дис. Киев, 1979.

8. Бузаш В.М., Гербелеу Н.В. Координаційні сполуки 3d- металів зі змішаними лігандами. Вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія, Вип.4, 1999, с. 43-52.

9. Накамото К.. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, С 411.

10. В. В. Ортікова, В. М. Бузаш, С. Ю. Чудак, М. В. Івегеш, С.М. Іляш, А.В. Савчина, О. М. Матьовка, В. І. Руснак. Дефіцит йоду, інших мікронутрієнтів та шляхи його подолання. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції «Перспективні напрямки рішення екологічних проблем та захист населення в умовах екологічного пресингу» (25-29 вересня 2006 р. м. Ялта), с. 41-42.

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH 4-METHYL-4- IODINE-CIS-PENTAHYDROPHALATE ACID 5-IODINE-BICYCLO[2.2.1]- HEPTAN-CIS-ENDO-2.3-DICARBOXYLIC ACID

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

Synthesis of 5-iodine-bicyclo[2.2.1]-heptan-cis-endo-2.3-dicarboxylic acid, 5-iodine-bicyclo[2.2.1]-heptan-cis-endo-2.3-dicarboxylate potassium has been described and coordination compounds Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) with 5-iodine-bicyclo[2.2.1]-heptan-cis-endo-2.3-dicarboxylic acid.

Composition and structure obtained compounds, involving data of elemental analysis and IR-spectra has been discussed.