

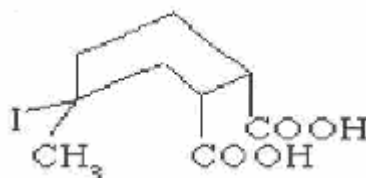
УДК 541.49.+546.302.+546.76.

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З 4-МЕТИЛ-4-ЙОД-ЦИС-ПЕНТАГІДРОФТАЛЕВОЮ КИСЛОТОЮ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ЙОД-ВМИЩУЮЧІ ПРЕПАРАТИ

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

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

Біля 15 млн. населення України проживає в умовах дефіциту Йоду, що негативно відбивається на здоров'ї нації. У людей розвивається ендемічний зоб, спостерігається затримка розумового і фізичного розвитку дітей [1]. Спроби забезпечення населення Землі та громадян України йодвміщуючими продуктами на основі ряду морепродуктів неспроможні кардинально вирішити проблему дефіциту Йоду. У зв'язку з цим, розробка способів одержання біологічно активних добавок до раціону харчування людини, які б містили ковалентно зв'язаний Йод є вкрай актуальною темою досліджень.



I-MH₂ПГФ

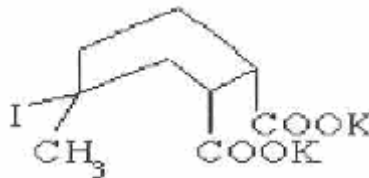
Експериментальна частина.

Синтез вихідних речовин.

4-метил-4-йод-цис-пентагідрофталеву кислоту одержують згідно [3, 4]. Калійову сіль цієї кислоти одержують шляхом взаємодії на холоді I-MH₂ПГФ із водним розчином КНСО₃. Отриманий розчин калійної солі I-MK₂ПГФ концентрують шляхом відгонки води у вакуумі при кімнатній температурі, а концентрований водний розчин I-MK₂ПГФ залишають у герметично закритій колбі на кристалізацію протягом

Мета роботи полягає у розробці експериментальних підходів для синтезу йодвміщуючих органічних сполук з ковалентно зв'язаним Йодом, зокрема, 4-метил-4-йод-цис-пентагідрофталевої кислоти (I-MH₂ПГФ) та її калійової солі (I-MK₂ПГФ), синтезу координаційних сполук 3d-металів з I-MH₂ПГФ.

Розроблений спосіб синтезу йодвміщуючих похідних органічних та координаційних сполук, після його оптимізації, є конкурентноспроможним з відомими засобами, що ґрунтуються на використанні морепродуктів, та таких лікарських препаратів як „Йодомарин” та „Йодказеїн” [2].



I-MK₂ПГФ

ночі. Кристалічний продукт відокремлюють від маточного розчину фільтруванням. Осад на фільтрі промивають послідовно невеликими порціями холодної води, етанолом і висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси.

Повторним концентруванням маточного розчину вилучають решту цільового продукту. Загальний вихід продукту складає 92-96 % від теоретичного.

Знайдено %: С - 27,87; 27,81; Н - 2,86; 2,84; І - 32,43; 32,47;

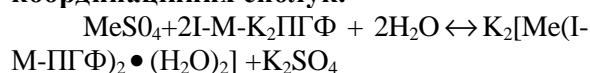
Для брутто формули $C_9H_{11}IK_2O_4$ обчислено %: С - 27,84; Н - 2,85; І - 32,68.

ІЧ-спектри І-МН₂ПГФ та І-МК₂ПГФ реєструвались на спектрофотометрі UR-20 з використанням методики пресування зразків у таблетках KBr, в інтервалі частот від 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹.

Елементний аналіз на вміст С і Н здійснювали за допомогою автоматичного аналізатора С, Н, N фірми Carlo Erba.

Йод у синтезованих продуктах визначали вольт-амперометричним методом [5].

Загальна методика синтезу координаційних сполук.



Наважку кількістю 0,01 моль кристалогідратів сульфатів Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) (2,77г - MnSO₄•7H₂O; 2,81г - CoSO₄•7H₂O; 2,81г - NiSO₄•7H₂O; 2,50г - CuSO₄•5H₂O, 2,87г - ZnSO₄•7H₂O) розчиняють у 10 мл холодної води. Утворений розчин додають до розчину, що містить 0,02 моль (7,77г) І-МК₂ПГФ у

15-20 мл холодної води. Реакційну суміш інтенсивно перемішують протягом 30 хв., після чого залишають на кристалізацію протягом 1,5-2,0 год.

Утворений кристалічний осад відокремлюють від маточника фільтруванням, осад на фільтрі послідовно промивають кілька разів невеликими порціями холодної води та етанолу і висушують у вакуум-ексикаторі до сталої маси.

Елементний аналіз синтезованих координаційних сполук 3d-металів з І-МК₂ПГФ на вміст 3d-перехідного елементу здійснювали комплексонометричним методом [6] після попереднього руйнування комплексів сумішню концентрованих HNO₃ + H₂SO₄ [4].

Вміст карбону та гідрогену визначали на автоматичному аналізаторі фірми Carlo Erba. Вміст Йоду визначали вольтамперометричним методом [5].

Вихід отриманих продуктів, їх забарвлення та результати елементного аналізу приведені в Табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості, вихід та результати елементного аналізу синтезованих координаційних сполук $K_2[Me(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$

№ п / п	Сполука	Мг, г/моль	Забарвлення	вихід %	знайдено, %				брутто-формула	обчислено, %			
					С	Н	I	Me		С	Н	I	Me
1	$K_2[Mn(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$	789,347	біле	93	27,38 27,42	3,30 3,33	31,68 31,74	6,95 6,99	$MnC_{18}H_{26}I_2K_2O_{10}$	27,39	3,32	32,15	6,96
2	$K_2[Co(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$	793,342	рожеве	95	27,28 27,30	3,31 3,32	31,86 31,89	7,44 7,47	$CoC_{18}H_{26}I_2K_2O_{10}$	27,25	3,30	31,99	7,43
3	$K_2[Ni(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$	793,119	салатове	94	27,29 27,31	3,31 3,32	31,84 31,87	7,41 7,43	$NiC_{18}H_{26}I_2K_2O_{10}$	27,26	3,30	32,00	7,40
4	$K_2[Cu(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$	797,999	синє	96	27,02 27,08	3,27 3,29	31,74 31,76	7,83 7,84	$CuC_{18}H_{26}I_2K_2O_{10}$	27,09	3,28	31,81	7,96
5	$K_2[Zn(I-M-ПГФ)_2(H_2O)_2]$	799,779	біле	92	27,05 27,07	3,24 3,29	31,57 31,58	8,16 8,18	$ZnC_{18}H_{26}I_2K_2O_{10}$	27,03	3,27	31,73	8,17

Наш вибір в якості ліганду цис-4-метил-4-йод-пентагідрофталевої кислоти обумовлений кількома причинами:

1) Велика кількість карбонових та дикарбонових кислот потрапляє в людський організм разом із рослинною їжею. Ці карбонові та дикарбонові кислоти, у більшості випадків, не виявляють помітної за винятком HCOOH (форміатна) та HOOC-COOH (оксалатна) токсичності до теплокровних організмів. Тому очікується, що і їх йод-похідні будуть теж малотоксичними.

2) Вихідна сполука цис-4-метил-1,2,3,6-тетрагідрофталева кислота є цілком доступною. Вона або її ангідрид широко застосовується в якості мономера у виробництві полімерних матеріалів (епоксидних смол та інших).

3) Порівняно низька вартість вихідних сполук як крупносерійного продукту.

Склад синтезованих продуктів.

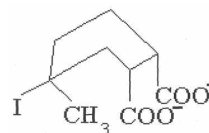
Як свідчать дані елементного аналізу, реакція гідройодування вихідної цис-метил-1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти пройшли успішно. Дещо занижений

вміст йоду в продукті гідрйодування, очевидно, слід віднести на рахунок підвищеної леткості молекул I_2 .

Із Табл. 1. слідує, що молярне співвідношення $Me^{2+} : M-I-ПГФ : H_2O =$



де $Me^{2+} = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ та $Zn(II)$; I-M-ПГФ =



Результати ІЧ-спектроскопічного дослідження синтезованих продуктів

Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних і координаційних сполук приведено в Табл. 2.

Наведені дані свідчать, що при переході від $M-H_2TГФ$ до $M-I-ПГФ$ в ІЧ-спектрі останньої зникають смуги валентного коливання $\nu(=CH)$ в області 3065 cm^{-1} та $\nu(>C=C<)$ - в області 1635 cm^{-1} . Натомість в області 551 cm^{-1} з'являється нова смуга поглинання, характерна, згідно [7], для валентного коливання $\nu(C-I)$, що свідчить про приєднання молекули HI до молекули $M-H_2TГФ$ по місцю подвійного зв'язку.

Зростання в ІЧ-спектрах різниці між частотами валентних

складності виконання аналізу на вміст йоду у йод-вміщуючих сполуках та 1:2:2. Таким чином, загальній формулі отриманих координаційних сполук відповідає така загальна формула:

антисиметричних та симетричних коливань $\nu(COO)_{as}$ та $\nu(COO)_s$ при переході від $M-K_2-ПГФ$ до координаційних сполук $K_2[Me^{2+}(M-I-ПГФ)_2(H_2O)_2]$ [8]: $\Delta \nu(COO) = \nu(COO)_{as} - \nu(COO)_s$ свідчить про монодентантну координацію кожної із карбоксильних груп дикарбоксилатного ліганду. Цей факт говорить на користь бідентантності, в цілому, використовуваного нами ліганду [8].

По методу, запропонованому в роботі [8] нами розраховано величини відносного ступеня ковалентності зв'язку метал-карбоксил в синтезованих нами координаційних сполуках. Результати розрахунків приведені в Табл. 2.

Таблиця 2. Віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних та координаційних сполук.

№ п/п	Віднесення смуг поглинання по формам коливань	$M-H_2TГФ$	I-MK ₂ ПГФ	Координаційні сполуки					
				Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	
1	$\nu_{(OH)коорд.} H_2O$	-	-	3443	3228	3332	3354	3367	
2	$\nu_{(=CH)}$	3065	-	-	-	-	-	-	
3	$\Delta \nu_{(OH)коорд.} H_2O$	-	-	157	272	268	246	233	
4	$\delta_{(H_2O)коорд.}$	-	-	1647	1658	1664	1684	1676	
5	$\nu_{(COO)as}$	-	1554	1578	1560	1565	1585	1561	
6	$\nu_{(COO)s}$	-	1455	1458	1430	1425	1429	1416	
7	$\Delta \nu_{(COO)}$	-	99	120	130	140	150	145	
8	ВСКЗ Me^{n+} -карбоксил	-	0,00	13,00	19,25	25,47	35,40	28,52	
9	$\nu_{(C-I)}$	-	551	549	547	546	545	546	
10		маятникові	-	-	889	886	884	880	882
		віяльні	-	-	726	725	723	721	730
		трансляційні	-	-	693	688	682	694	690

Розрахунки вели згідно формули [8]:

$$\text{ВСКЗ} \quad \begin{array}{c} 2+ \\ \text{Me}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} = \frac{\Delta \nu_{\text{коорд.сн}}(\text{COOH}) - \Delta \nu_{\text{іон.сн}}(\text{COO})}{\Delta \nu_{\text{ef}}(\text{COO}) - \Delta \nu_{\text{іон.сн}}(\text{COO})} \cdot 100\%$$

Де:

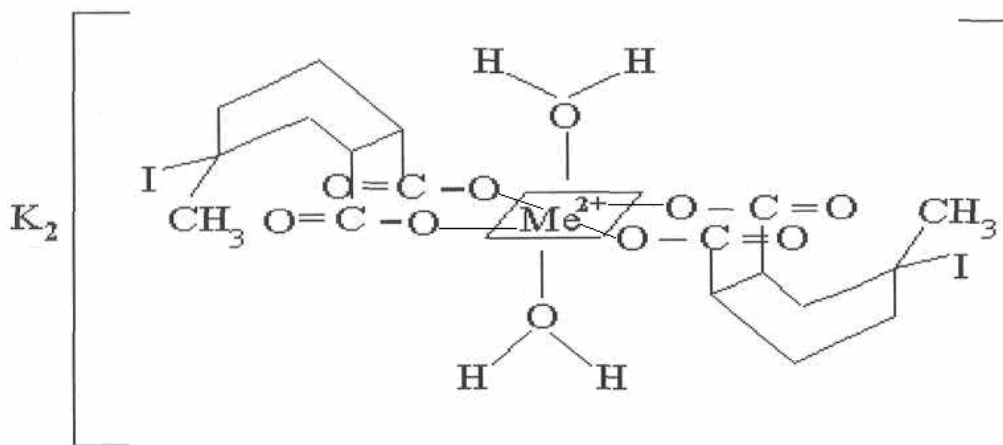
$$\Delta \nu_{(COO)}^{коорд. сп} = \nu_{(COO)ас}^{коорд. сп} - \nu_{(COO)с}^{коорд. сп}$$

$$\Delta \nu_{(COO)}^{еф} = \nu_{(COO)ас}^{еф} - \nu_{(COO)с}^{еф}$$

$$\nu_{(COO)}^{іон. спол.} = \nu_{(COO)ас}^{іон. спол.} - \nu_{(COO)с}^{іон. спол.}$$

Як це слідує із даних, приведених в Табл. 2 ВСКЗ Ме-карбоксил суттєво залежить від природи центрального атома, зокрема від величини його радіуса. Із зростанням радіуса центрального атома, ВСКЗ-Ме-карбоксил закономірно зменшується.

Подібна картина спостерігається і для багатьох змішано-лігандних координаційних сполук, один із лігандів яких - дикарбонова кислота [8].



Нам здається, що такий підхід до ліквідації йодного дефіциту в Україні дозволить в осяжному майбутньому уникнути нашій державі, в першу чергу, інтелектуальної деградації, а також цілого ряду патологій пов'язаних із дефіцитом Йоду.

Висновки

1. Розроблено методику гідрйодування цис-4-метил-1,2,3,6-тетрагідрофталевої кислоти - М-Н₂ТГФ.

2. Синтезовано координаційні сполуки загальної формули: $K_2[Me^{2+}(M-I-ПГФ)_2$

Про координацію молекул води центральними атомами у відповідних координаційних сполук служать три ознаки:

1) довгохвильове зміщення смуги валентного коливання $\nu(OH)$ при переході від ІЧ-спектру рідкої води ($\nu(OH)=3600\text{ см}^{-1}$) до ІЧ-спектру досліджу вальних координаційних сполук ($\nu(OH)=3443\text{ см}^{-1} - 3328\text{ см}^{-1}$) (Табл. 2);

2) короткохвильове зміщення $\delta(H_2O)$ від 1620 см^{-1} , для рідкої H_2O , до $1647-1684\text{ см}^{-1}$, для координаційних сполук;

3) поява у ІЧ-спектрах координаційних сполук в області: $889-880\text{ см}^{-1}$ маятникових; $731-721\text{ см}^{-1}$ віяльних та $694-682\text{ см}^{-1}$ - трансляційних коливань, які є високохарактеристичними формами коливань саме для координуваних молекул води [9, 10].

Таким чином на підставі аналізу ІЧ-спектроскопічних даних можна запропонувати наступну хімічну будову координаційних поліедрів для синтезованих нами координаційних сполук:

$(H_2O)_2$, де $Me^{2+} = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ та $Zn(II)$; М-І-ПГФ = 4-метил-4-йод-цис-пентагідрофталаат.

3. Методами елементного аналізу на вміст С, Н, І та Me^{2+} ($Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ та $Zn(II)$) встановлено, що співвідношення $Me^{2+} : M-I-ПГФ : H_2O = 1:2:2$.

4. Методами ІЧ-спектроскопії встановлено, що електронодонорними атомами досліджуваної дикарбонової кислоти є атоми Оксигену карбоксилат-іона. При цьому дентантність даного ліганду становить 2.

5. ІЧ-спектроскопічним методом розраховано величини відносного ступеню ковалентності зв'язку метал-карбоксил. При цьому виявлено, що на величину ВСКЗ Ме-карбоксил суттєво впливає величина радіуса центрального атома.

6. На підставі ІЧ-спектроскопічних даних доведено, що молекули води, які входять до складу координаційних сполук, координуються відповідними центральними атомами.

7. На підставі сукупності отриманих експериментальних даних запропоновано гексакоординаційну будову поліедрів для синтезованих нами координаційних сполук.

Література

1. Назаров В.П. Использование концентрата эламина для производства продуктов повышенной биологической ценности // Матеріали науково-практичної конференції «Харчові добавки, інгедієнти, БАДи: їх властивості у виробництві продуктів і напоїв».- К., 2003. - с. 43-44.
2. Кравченко В.І., Трачук Л.А., Турчин В.І., Лузанчук І.А. та ін. // Доповіді Національної Академії наук України. // Споживання йодованих продуктів та стан йодної небезпечності населення України. // 2005, с.188.
3. Бюллер К., Пирсон Д. Органические синтезы. 4.1. М.: Мир, 1975, С. 374 -468.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия 1968, 110-131 с.
5. Методы контроля. Химические факторы определения йода в воде. Методические указания МУК. 4.1.1090-02. Методика здравоохранения РФ 4 января 2002 г.
6. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексонометрическое титрование: Химия, 1970, 342 с.
7. Л. Беллами. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул: М.: Мир, 1971, 28 с.
8. Бузаш В.М., Гербелеу Н.В. Координаційні сполуки 3d-металів зі змішаними лігандами. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. Вип. 4, 1999, 43-52 с.
9. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
10. А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, 176 с.

COORDINATION COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH 4-METHYL-4- IODINE-CIS-PENTAHYDROPHthalate ACID

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

Synthesis of 4-methyl-4-iodine-cis-pentahydrophthalic acid, 4-methyl-4-iodine-cis-pentahydrophthalate and coordination compounds (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) with 4-methyl-4-iodine-cis-pentahydrophthalate - acid has been described.

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