
ХИМИЯ

УДК 54-386

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ КОМЕНОВОЙ КИСЛОТЫ С Cu(II)

Джабраилова Л.Х., Исаева Э.Л.*

Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

*elina6868@mail.ru

Синтезирован комплекс коменовой кислоты с Cu(II) состава $[Cu(H_2O)_2HA]Cl \cdot 2H_2O$. Исследован полученный комплекс различными физико-химическими методами анализа. Произведён квантовомеханический расчёт, с помощью которого подтверждено димерное строение комплекса.

Ключевые слова: коменовая кислота, биогенные металлы, комплексы включения, комплексы коменовой кислоты с биогенными металлами.

ON THE STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND OF COMENIC ACID WITH Cu(II)

Dzhabrailova L.Kh., Isaeva E.L.

Chechen State University

A complex of comenic acid with Cu(II) composition $[Cu(H_2O)_2HA]Cl \cdot 2H_2O$. The resulting complex was investigated by various physico-chemical methods of analysis. A quantum mechanical calculation was performed, with the help of which the dimeric structure of the complex was confirmed.

Keywords: comenic acid, biogenic metals, inclusion complexes, comenic acid complexes with biogenic metals.

Введение

Химия комплексных соединений биогенных элементов бесспорно является одним из наиболее многообещающих направлений современной координационной химии. Это связано с тем многообразием уникальных свойств, которыми могут обладать получаемые комплексы [1].

Прежде всего, интерес к такого рода системам, проявляет фарминдустрия, так как это позволит сделать новые шаги в прикладном направлении, а именно, в создании новых лекарственных препаратов для дальнейшего использования в медицине [2, 3].

Авторами объектом изучения выбрана коменовая кислота и ее комплексы с «металлами жизни». На данный момент сведений о коменовой кислоте мало, поэтому она интенсивно изучается учёными-биохимиками. Несомненно, изучение пространственного и электронного строения комплекса коменовой кислоты с ионами меди двухвалентной позволит оптимизировать его структуру и получить новые данные о трансформации комплекса в биологических системах. В перспективе это позволит создавать новые лекарственные препараты для использования в медицине.

Авторами изучена геометрия комплекса коеновой кислоты с Cu(II) в растворе и твёрдом состоянии с помощью термогравиметрических и спектроскопических методов анализа, а также на основании квантовомеханических расчетов.

Эксперимент

Комплекс коеновой кислоты с двухвалентной медью получен по известной методике [4].

Данные ИК-спектра коеновой кислоты, полученные учеными-химиками ранее [5], свидетельствуют о том, что в твердом состоянии она представляет собой димер.

Для водного раствора коеновой кислоты наблюдается ряд равновесий.

Результаты и обсуждение

Диссоциация коеновой кислоты в водном растворе, как представителя группы окси-кето-карбоновых кислот, протекает ступенчато (I-III) (рис. 1):

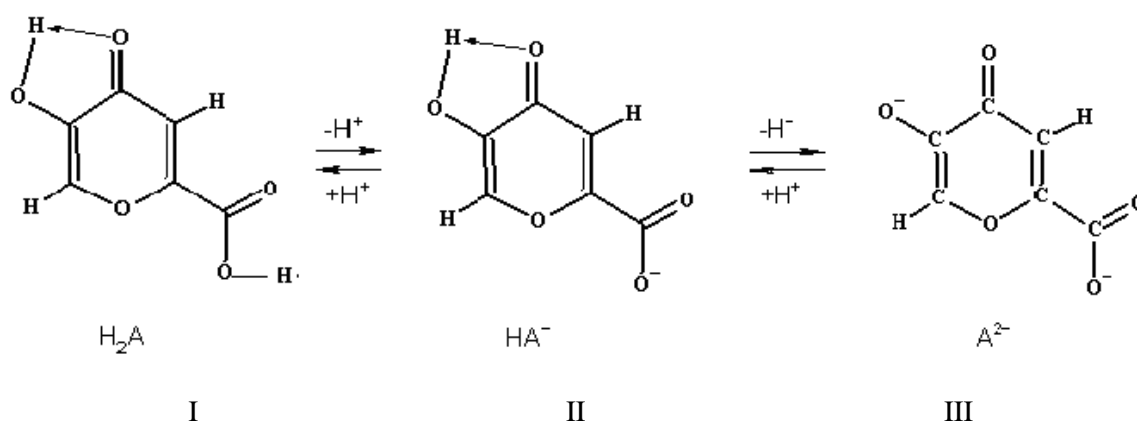
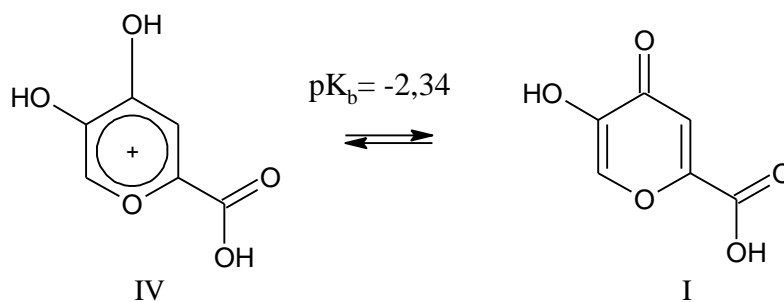
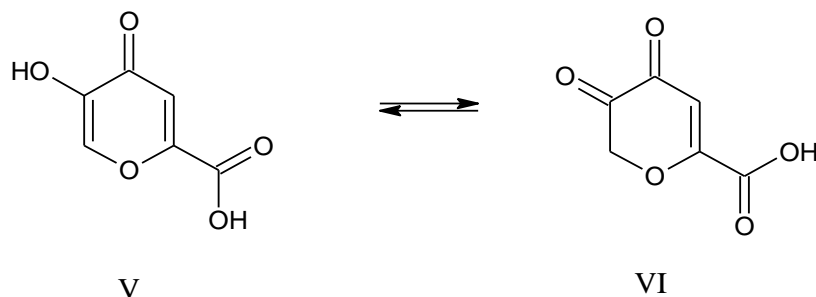


Рис. 1. Диссоциация коеновой кислоты в водном растворе.

Для трех ступеней диссоциации характерны следующие характеристики: $pK_1=1,4-2,4$ и $pK_2=7,4-7,8$ [4, 6]. Это говорит о том, что характер комплексообразования коеновой кислоты с ионами металлов будет зависеть от pH среды. При этом надо учесть, что равновесие I-III будет смещено вправо в связи с большей устойчивостью депротонированного комплекса.



Однако коеновая кислота также может подвергаться следующему таутомерному превращению:



Расчёт констант равновесия и сопоставление их с литературными данными свидетельствует о полном смещении равновесия в сторону формы I (V).

Термогравиметрическим методом анализа (рис. 2 и 3) обнаружено, что при температуре до 107°C происходит испарение сорбированной воды, а при 107°C – двухступенчатое отщепление молекул координированной воды, входящей в состав комплекса. Пиролиз комплекса происходит в диапазоне $328\text{--}348^\circ\text{C}$ и сопровождается экзоэффектами. Это позволило предположить димерное строение исследуемого комплекса, что в дальнейших исследованиях было подтверждено.

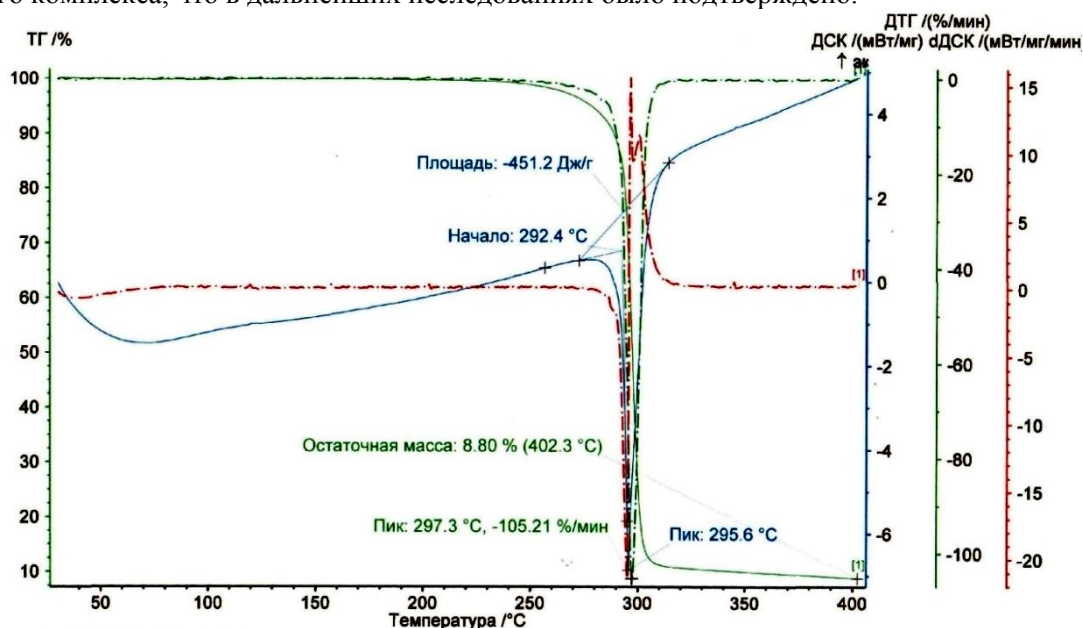


Рис. 2. Кривые термического анализа коеновой кислоты со скоростью подъема температуры 10 K/мин

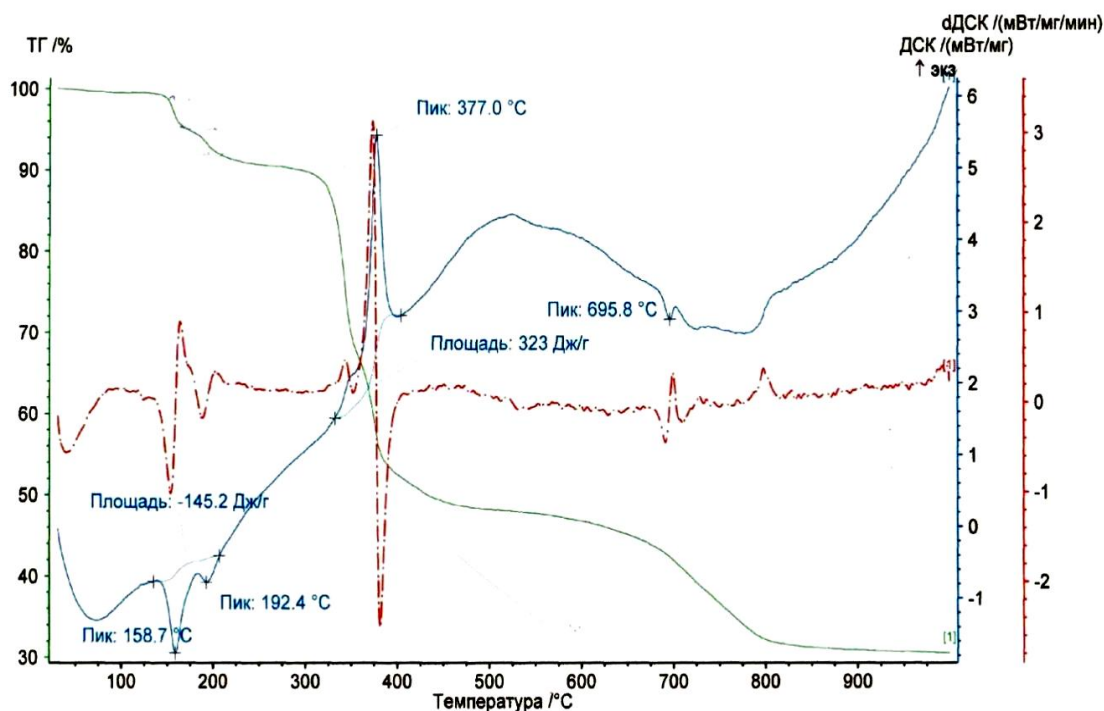


Рис. 3. Кривые термического анализа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{NA}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ИК-спектроскопические методы анализа (рис. 4 и 5) дали следующие результаты: в ИК-спектре коеновой кислоты наблюдаются характерные полосы поглощения в области $3300\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ ($-\text{OH}$) и 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Можно предположить, что гидроксильная группа образует внутримолекулярную водородную связь с кетогруппой; образование димера подтверждается наличием полос поглощения при 2050 и 2600 см^{-1} .

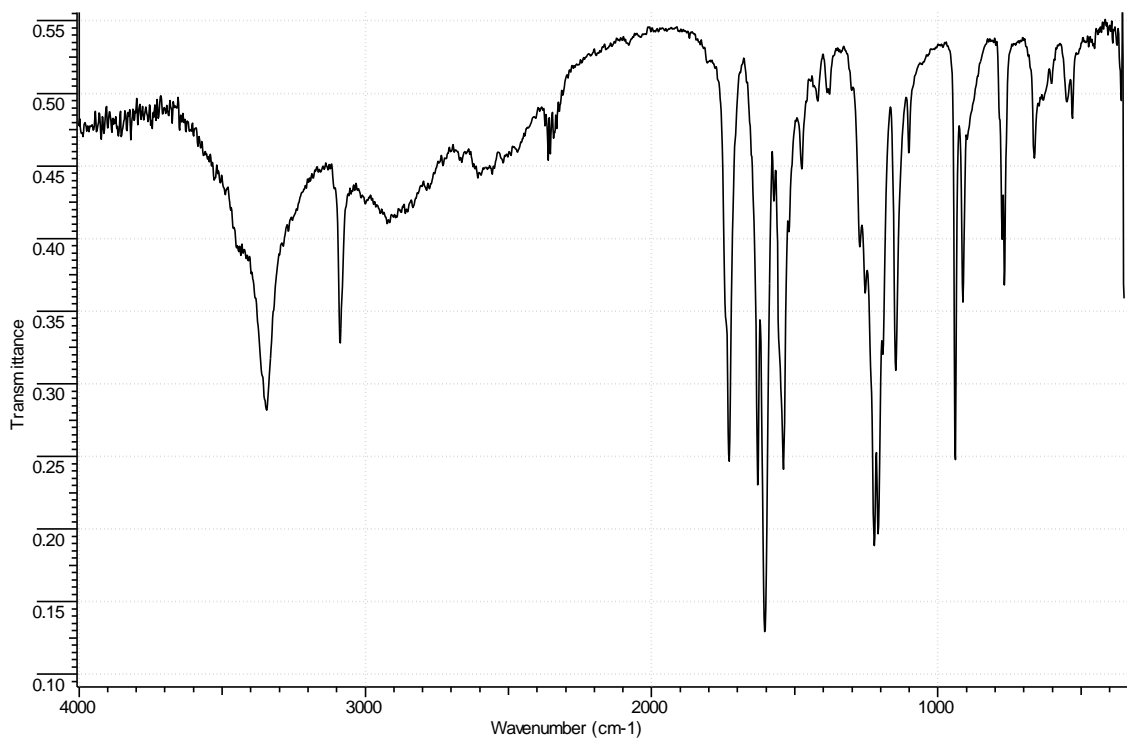


Рис. 4. ИК спектр коеновой кислоты

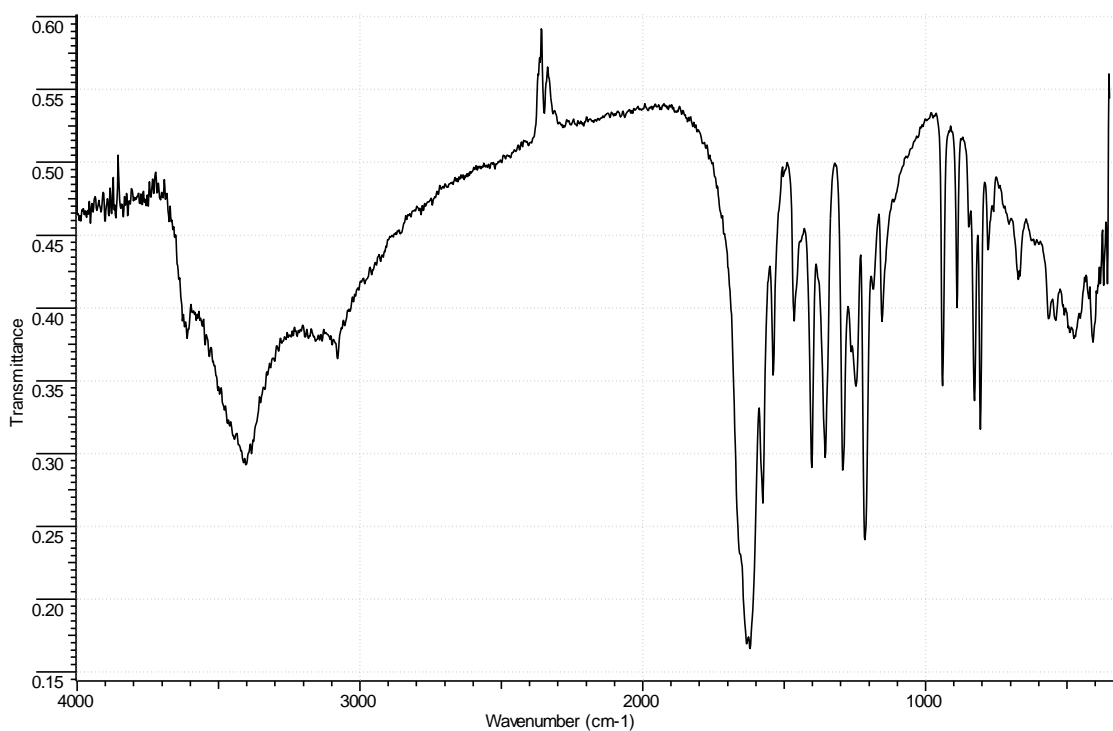


Рис. 5. ИК спектр [Cu(H₂O)₂HA]Cl·2H₂O

Анализ полос поглощения различных функциональных групп позволил предположить следующую структуру комплекса, приведенную на рис. 6.

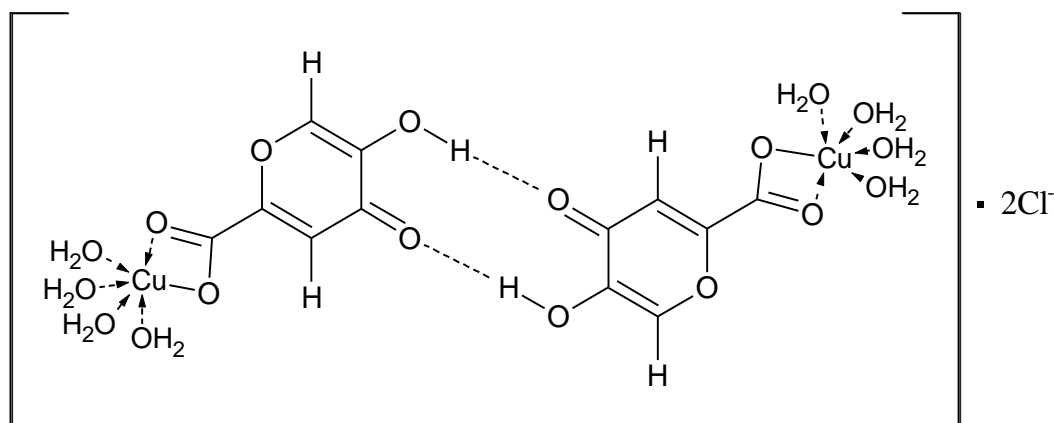


Рис. 6. Предположительная структура комплекса меди с коленовой кислотой

Квантовохимические расчёты, выполненные с использованием полуэмпирических программ MNDO/PM3 на программном комплексе HyperChem, позволили авторам подтвердить димерное строение комплекса. В ходе квантовохимических расчетов молекула оптимизировалась таким образом, чтобы ионизировалась только карбоксильная группа, то есть анион коленовой кислоты считался однозарядным (HA⁻). Это обуславливалось основным интересом к области pH 3-7, где реализуется данная форма в растворе [7]. Расчет энергий комплексообразования показывает, что учет дополнительных поправок к величинам энергий сольватированных молекул отражается в уменьшении на ~ 6 ккал/моль абсолютных величин энергий образования комплексов. При переходе от газовой фазы к сольватированной, абсолютные величины энергетических эффектов образования комплекса уменьшаются.

Выводы

1. В рамках поставленных задач исследования был изучен комплекс Cu(II) с коленовой кислотой.
2. По данным ИК-спектров (400-4000 см⁻¹) сделано предположение о димерном строении комплекса [Cu(H₂O)₂HA]Cl·2H₂O. Методом квантовомеханического расчёта подтверждено пространственное строение комплекса.

Библиография

1. Неорганическая биохимия / под ред. Эйхгорна Г. М.: Мир, 1979. Т. 1. 712 с.
2. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976. 144 с.
3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: ЛКИ, 2008. 240 с.
4. Шурыгин А.Я. Препарат Бализ. Краснодар: КубГУ, 2001. 416 с.
5. Шамсутдинова М.Х., Ильхаева З.С., Хасаева А.И. Комплексообразование и строение комплекса «металла жизни» меди (II) с биолигандом коленовой кислотой // Знание. 2018. № 12-1 (64). С. 134–138.
6. Казаков В.Н., Панова Т.И. Панова Л.Е. Стресс у крыс с морфийной зависимостью: антистрессорные свойства коленовой кислоты // Нейрофизиология. 2003. Т. 35, № 5. С. 425–430.
7. Рогачевский И.В., Плахова В.Б. Квантовохимическое исследование равновесной геометрии и электронного строения ряда производных пирина // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, № 11. С. 1904–1918.