

УДК 541.49:546.47/56/73:547.47:547.78

DOI: 10.17223/24135542/2/9

Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова

Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом

На основе синтезированных малатов кобальта(II), меди(II) и цинка $M\text{Malat} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при pH 6,5–8,7 получены имидазолмалаты состава $M\text{Im}_x\text{Malat} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 3$; $n = 0–3$). Проведен химический анализ, анализ ИК спектров солей в сравнении со спектрами лигандов, а также анализ процесса термического разложения солей, что подтверждает образование смешанолигандных солей. Фото- и спектрофотометрически в водном растворе при pH 6,5–7,3 для Co^{2+} , Cu^{2+} установлены составы монолигандных комплексов $[M\text{Im}_2]^{2+}$, $[M\text{Malat}]$, определена устойчивость билигандных имидазолмалатных комплексов $[M\text{ImMalat}]$, $[M\text{Im}_2\text{Malat}]$, получены электронные спектры поглощения растворов, содержащие комплексообразователь и лиганды.

Ключевые слова: смешанолигандные комплексы; получение; устойчивость; донорные атомы; спектры поглощения.

Введение

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включают в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес для теоретической, координационной химии, практической химии, биологии и медицины представляют получение и изучение свойств смешанолигандных комплексов (СЛК) «металлов жизни» (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo и Co) с биологически активными лигандами. Целью работы явилось получение соединений ионов некоторых *d*-металлов (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в виде солей и комплексов в растворе с лигандами, содержащими донорные атомы азота и кислорода, к которым катионы *d*-металлов имеют родство. В качестве кислородсодержащего лиганда взята оксикарбоновая кислота – кислота яблочная, азотсодержащего лиганда – имидазол. Синтезированные билигандные соединения представляют интерес с точки зрения дальнейших испытаний их на противовирусную и антимикробную активность. Изучение комплексообразования яблочной кислоты с ионами металлов (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), входящими в состав биологических объектов, имеет важное и биохимическое значение, поскольку эта кислота является типичным метаболитом, стимулирует обмен веществ, улучшает кровообращение.

Молекула яблочной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ (H_2Mal) содержит два типа функциональных групп – две карбоксильных группы и одну гидроксильную:

HOOC–CHON–CH₂–COON.

Оксикислоты могут координироваться ионами переходных металлов как посредством карбоксильных групп, так и с образованием хелатных циклов с участием атома кислорода α -оксигруппы. В литературе не много сведений о соединениях яблочной кислоты с ионами металлов. Имеются данные об устойчивости моноядерных комплексов *d*-металлов состава 1 : 1, 1 : 2 [1]. Ртуть(II) с яблочной кислотой в растворе образует комплексы HgMal, Hg(OH)Mal[–] и Hg(OH)₂Mal^{2–} ($\lg\beta_i$ равны соответственно 6,28, 16,24 и 25,02) [2]. В процессе комплексообразования ионы ртути вытесняют протоны только карбоксильных групп яблочной кислоты, но не исключается координация и атома кислорода гидроксогруппы. Высокозарядные катионы металлов (Sc³⁺, Ga³⁺, Th⁴⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺) могут вытеснять не только протоны карбоксильных групп оксикислот, но и протон гидроксила [3], в то время как при отсутствии таких ионов диссоциация протона гидроксильной группы яблочной кислоты возможна лишь в сильнощелочной среде ($pK_3 = 14,30$).

Методом ЯМР-спектроскопии экспериментально и квантовохимическими неэмпирическими расчетами *L*-малатных аквакомплексов лантана и иттрия показано наличие внутримолекулярных водородных связей между протоном гидроксогруппы и атомами кислорода карбоксильных групп *L*-яблочной кислоты и межмолекулярных водородных связей между атомами кислорода гидроксильной, карбоксигрупп кислоты и протонами молекул воды первичной гидратной оболочки иона металла [4].

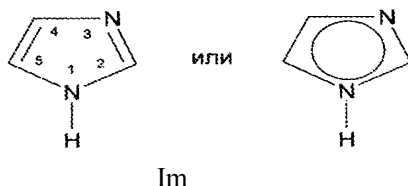
Описан электрохимический метод получения гетерометаллического малата неодима(III) и железа(III) состава NdFe(C₄H₄O₅)₃·5H₂O [5]. Индивидуальность полученного соединения подтверждена ИК-спектроскопическим и термическим методами анализа. В соли полосы поглощения группы C=O яблочной кислоты в области 1700–1750 см^{–1} отсутствуют, а в области 1630–1500 см^{–1} появляются полосы поглощения асимметричных валентных колебаний аниона COO[–].

В работе [6] представлены результаты исследования комплексообразования германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами, в том числе и с яблочной H₃Mal. Синтезирован в твердом виде комплекс (HA)₂[Ge(Mal)₂]·H₂O, где А – никотиновая кислота, никотинамид и др. В соединении комплексный анион связан с протонированными по азоту внешнесферными лигандами.

Авторами работы [7] представлен обзор литературы, относящийся к комплексным соединениям олова(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами. Указывается, что в ИК спектре комплекса оловоорганического соединения с яблочной кислотой отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{C=O})$ (3 416 и 1 731 см^{–1} соответственно), имеющиеся в спектре свободной яблочной кислоты, и появляются полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 1568 см^{–1} и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ 1402 см^{–1}, свидетельствующие о том, что в результате комплексообразования с оловом(IV) произошло депротонирование гидроксильной и двух карбоксильных групп яблочной кислоты. Синтезированное соединение бис(*L*-малато)

оксо-ванадил(IV) $\text{VO}(\text{HMalat})_2$ (брутто-формула $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_{11}\text{V}$) авторы работы [8] рассматривают как перспективное соединение для лечения сахарного диабета. Малаты металлов находят применение для восполнения дефицита микроэлементов в кормах животных и птицы [9], поскольку неорганические соли металлов имеют низкую биодоступность. Усвоение биометалла будет происходить в том случае, если он будет прочно связан с хелатирующим агентом, являющимся участником процессов метаболизма: аминокислотами, многоосновными кислотами (лимонной, глюконовой, яблочной, янтарной), витаминами.

Необходимо отметить усиление синергизма в смешанолигандных комплексах *d*-металлов, содержащих два биоактивных лиганда. В качестве таких лигандов могут выступать карбоновые кислоты, аминокислоты, оксикислоты и гетероциклические соединения, среди которых азолы занимают одно из ведущих мест. Интерес к химии азолов обусловлен чрезвычайно широким диапазоном их реакционной способности и многообразием проявляемой ими биологической активности. Имидазол $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – пятичленный гетероцикл с двумя гетероатомами азота



обладает амфотерными свойствами (по $\text{N}_{(1)}$ – слабая кислота, по $\text{N}_{(3)}$ – основание). Жестко ориентированная в пространстве неподеленная электронная пара пиридинового атома азота $\text{N}_{(3)}$ способна к протонированию ($\lg B_1$ имеет значения в интервале 7–7,7; B_1 – константа протонизации имидазола) и координации иона металла. В литературе нами не обнаружено данных по СЛК с имидазолом и яблочной кислотой. Авторами работы [10] изучена устойчивость в растворе комплексов кадмия, никеля и кобальта(II) с имидазолом, бензимидазолом и анионом лимонной кислоты (H_3Cit) состава $[\text{MCitIm}(\text{benzIm})]^-$.

Экспериментальная часть

В работе объектами исследования являются соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом в виде твердых солей и комплексных соединений в растворе. Для анализа и изучения свойств синтезированных билигандных солей, установления состава и устойчивости СЛК в растворе использованы методы химического, термического, термогравиметрического анализа, рН-потенциометрии, фото- и спектрофотометрии, ИК-спектроскопии.

Исходными соединениями для получения имидазолмалатов служили малаты двухвалентных металлов. Для получения малатов меди(II) и цинка взяли их карбонаты, синтезированные по данным работ [11, 12] соответствен-

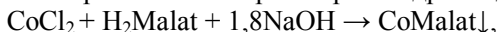
но. В табл. 1 приведены результаты трилонометрического и термического (прокаливание солей при 900°C) анализа синтезированных карбонатов.

Т а б л и ц а 1
Данные титрометрического и термического анализа карбонатов цинка и меди(II)

Формула соли	M ²⁺ , %		ZnO, CuO, %	
	Н	В	Н	В
ZnCO ₃	53,4	52,15	66,4	64,91
(CuOH) ₂ CO ₃ ·H ₂ O	26,2	26,57	67,9	66,54

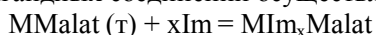
Примечание. Здесь и далее в таблицах: Н – найдено, В – вычислено.

Малаты цинка и меди(II) получены взаимодействием их карбонатов с яблочной кислотой. Для этого навеску карбоната помещали в небольшой объем воды (10 мл), во взвесь вносили навеску кислоты; если карбонат полностью не растворялся, то смесь до полного растворения выдерживали на бане, охлаждали прозрачный раствор и малаты из водного раствора выделяли добавлением ацетона. Синтез малата кобальта(II) проводили из концентрированных водных растворов хлорида кобальта(II) и яблочной кислоты, частично нейтрализованной раствором гидроксида натрия



окончательное значение pH 4,5–5,0 смеси создавали с помощью растворов NaOH или HCl. После кристаллизации соль фильтровали, промывали ледяной водой, сушили на воздухе.

Синтез смешанолигандных соединений осуществляли по реакции



Навеску малата металла помещали в небольшой объем воды (8–10 мл) и вносили рассчитанное количество имидазола, создавая молярное соотношение MMalat : Im, равное 1 : 1, 1 : 2 и т.д. до полного растворения соли или полного перехода исходного малата в новую фазу (pH находился в интервале 6,5–8,7). Выделение осадков имидазолмалатов кобальта и цинка происходило из водных растворов, билигандную соль меди(II) выделяли из водного раствора добавлением ацетона.

Малаты, имидазолмалаты металлов анализировали термическим методом на содержание воды, оксида нагреванием солей в течение 2 ч при 140 и 900°C соответственно. В малатах цинка и меди(II) содержание малат-иона определено по разработанной нами фотометрической методике, основанной на поглощении окрашенного малатного комплекса железа(III) ($c_{\text{Fe}} = 0,014$ моль/л; $c_{\text{Malat}} = 8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda_{\text{эф}} = 440$ нм; $l = 10$ мм; pH = 1,80). Ошибка фотометрического определения аниона яблочной кислоты составила ~2% из-за невысокого коэффициента молярного поглощения малатного комплекса железа(III). В соли CoMalat·3H₂O и билигандных солях термогравиметрически определено содержание воды, малат-иона, имидазола и оксида металла, поскольку удаление воды, разрушение аниона, имидазола и образование соответствующего оксида металла происходит в различных температурных интервалах (табл. 2).

Результаты анализа моно- и билигандных солей помещены в табл. 3. Данные по массовому содержанию в солях оксида и воды являются усредненными по результатам термического и термогравиметрического анализов.

Т а б л и ц а 2
Анализ термограмм солей $\text{CuImMal} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnImMal} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

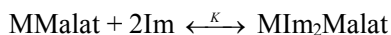
№	Характер эффекта	Температурный интервал, °С	Потеря массы (от нач.), %		Соответствующий процесс
			Н	В	
CulmMalat·2H ₂ O					
1	Группа эндо-эффектов	25–175	11,4	12,01	Потеря воды
2	Группа эндо-эффектов	175–400	43,6	44,07	Потеря малат-иона
3	Экзоэффект	400–575	22,8; 27,1	22,71; 26,54	Потеря имидазола, образование оксида
ZnImMalat·3H ₂ O					
1	Эндоэффект	50–175	17,1	16,89	Потеря воды
2	Экзоэффект	275–375	21,5	21,30	Потеря имидазола
3	Экзоэффект	375–600	41,2; 24,7	41,33; 25,47	Потеря малат-иона, образование оксида

Т а б л и ц а 3
Результаты термического, термогравиметрического, фотометрического анализа моно- и билигандных солей кобальта(II), меди(II) и цинка

Формула соединения	M_xO_y , %		H_2O , %		Malat^{2-} , %		Im , %	
	Н	В	Н	В	Н	В	Н	В
$\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,8	32,76	21,3	22,04	51,6	53,91	–	–
$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	20,7	20,31	0,5	0,00	32,7	33,42	49,1	51,67
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31,8	31,86	20,3	21,63	53,6	52,91	–	–
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,1	26,54	11,5	12,01	43,6	44,07	22,8	22,71
$\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32,7	31,63	19,8	21,47	50,7	52,53	–	–
$\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25,0	25,47	17,0	16,89	41,2	41,33	21,5	21,30

Методом изомольярных серий (pH 6,5–7,3) в бинарных системах $\text{Co}^{2+}(\text{Cu}^{2+})\text{–Im}$ установлено доминирование в растворе имидазолатных комплексов состава 1 : 2 (рис. 1, отсутствие точек до мольной доли лиганда $N_L = 0,3$ связано с выделением осадков в растворе), а в системах $\text{Co}^{2+}(\text{Cu}^{2+})\text{–Malat}^{2-}$ (pH 6,5) – комплексов состава 1 : 1. Метод кривых насыщения в тройных системах $\text{MCl}_2\text{–Na}_2\text{Malat–xIm}$ (pH 6,8) указывает на ступенчатый характер комплексообразования (образуются комплексы MIm_xMalat состава 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 1) и перекрывание областей доминирования этих комплексов.

По данным кривых насыщения систем $\text{MCl}_2\text{–Na}_2\text{Malat–xIm}$ ($\text{M}^{2+}\text{–Co}^{2+}$, Cu^{2+}) рассчитаны константы устойчивости β_{111} и β_{121} СЛК состава MImMalat и MIm_2Malat соответственно по методике, описанной в [13]. Так, для равновесия с участием двух поглощающих при одной длине волны комплексов MMalat и MIm_2Malat



(для удобства заряды опущены), константа равновесия K с константами устойчивости β_1 монолигандного MMalat и β_{121} смешанолигандного MIm_2Malat комплексов связана соотношением $\beta_{121} = K \times \beta_1$. При использовании фотометрических данных для каждой точки кривой насыщения имеем

$$\beta_{121} = \beta_1(\alpha_{\infty} f_{1\text{Im}}) / ((1 - \alpha_{\infty}) \times (c_{1\text{Im}} - 2\alpha_{\infty} c_{\text{M}})^2),$$

где α_{∞} – максимальный выход комплекса MIm_2Malat ; $\alpha_{\infty} = (\varepsilon_i - \varepsilon_0) / (\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)$; $\varepsilon_{\infty} = D_{\infty} / c_{\text{M}}$; $\varepsilon_i = D_i / c_{\text{M}}$; ε – коэффициент молярного поглощения соответствующих частиц MMalat (ε_0); MIm_2Malat (ε_{∞}); $\text{MMalat} + \text{MIm}_2\text{Malat}$ (ε_i); функция протонизации $f_{1\text{Im}} = 1 + B_{1\text{Im}}[\text{H}^+]$; по данным работы [14] $\lg B_{1\text{Im}} = 7,69$. В качестве примера в табл. 4 приведены экспериментальные данные кривой насыщения для расчета констант устойчивости β_{111} и β_{121} комплексов CoImMalat и $\text{CoIm}_2\text{Malat}$, находящихся в узком интервале доминирования.

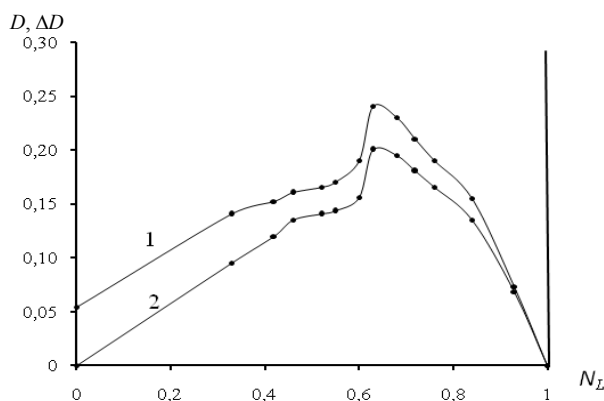


Рис. 1. Зависимость D и ΔD от мольной доли лиганда в изомолярных растворах системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{--Im}$ ($c_{\text{Cu}}^0 = c_{\text{Im}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $I = 0,3$; $\lambda_{\text{эф}} = 670$ нм, $l = 10$ мм; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $\text{pH} = 7,3$)

Таблица 4

Результаты расчета $\lg \beta_{111}$ и $\lg \beta_{121}$ по данным кривой насыщения системы $\text{CoCl}_2\text{--Na}_2\text{Malat--Im}$ ($c_{\text{Co}} = c_{\text{Malat}} = 0,02$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $\text{pH} = 6,8$; $D_{\infty 1} = 0,269$; $D_{\infty 2} = 0,332$; $D_{\text{CoMalat}} = 0,085$; $\lambda_{\text{эф}} = 490$ нм; $l = 10$ мм; $f_{1\text{Im}} = 8,767$; $B_{1\text{Im}} = 4,9 \cdot 10^7$; $\lg \beta_{\text{CoMalat}} = 2,01$; $I = 0,3$)

D_i	ε_i	$\alpha_{\infty i}$	$\alpha_{\infty i} c_{\text{M}}$	$c_{\text{Im}i}$ моль/л	$(c_{\text{Im}i} - \alpha_{\infty i} c_{\text{M}})$	$(c_{\text{Im}i} - 2\alpha_{\infty i} c_{\text{M}})^2$	$\lg \beta_{111}$
0,175	8,75	0,492	$1,082 \cdot 10^{-3}$	0,016	$5,180 \cdot 10^{-3}$	—	5,22
0,187	9,35	0,557	$1,115 \cdot 10^{-2}$	0,018	$6,850 \cdot 10^{-3}$	—	5,22
0,199	9,95	0,623	$1,245 \cdot 10^{-2}$	0,020	$7,550 \cdot 10^{-3}$	—	5,29
0,210	10,50	0,683	$1,366 \cdot 10^{-2}$	0,024	$1,034 \cdot 10^{-2}$	—	5,27
0,290	14,5	0,830	$1,660 \cdot 10^{-2}$	0,052	—	$3,536 \cdot 10^{-4}$	7,93
0,300	15,0	0,870	$1,739 \cdot 10^{-2}$	0,056	—	$4,499 \cdot 10^{-4}$	7,96
0,306	15,3	0,895	$1,790 \cdot 10^{-2}$	0,060	—	$6,150 \cdot 10^{-4}$	7,93
0,312	15,6	0,919	$1,838 \cdot 10^{-2}$	0,064	—	$7,420 \cdot 10^{-4}$	7,97
0,321	16,1	0,955	$1,910 \cdot 10^{-2}$	0,068	—	$8,880 \cdot 10^{-3}$	8,17

Значение констант устойчивости малатных комплексов кобальта(II) и меди(II) ($\lg\beta_{\text{CoMalat}} = 2,01$, $\lg\beta_{\text{CuMalat}} = 3,70$) взяты из [15]. Данные расчета констант устойчивости билигандных комплексов кобальта(II) и меди(II) при ионной силе $I = 0,3$ по данным кривых насыщения приведены в табл. 5, доверительный интервал для $\lg\beta_{\text{iii}}$ не превышает значения 0,30.

Т а б л и ц а 5

Результаты определения устойчивости билигандных комплексов меди(II) и кобальта(II) с имидазолом и малат-анионом в водном растворе ($I = 0,3$)

Состав комплекса	[CoImMalat]	[CoIm ₂ Malat]	[CuImMalat]	[CuIm ₂ Malat]
$\lg\beta_{\text{iii}}$	5,25	7,99	7,85	11,48

Результаты и их обсуждение

Синтез смешанолигандных солей, содержащих в качестве лигандов анион оксикислоты и нейтральные молекулы имидазола, проведен из малатов кобальта(II), меди(II), цинка и имидазола при pH водного раствора 6,5–8,7. Из диаграммы распределения частиц имидазола в зависимости от pH [16] следует, что в указанном интервале pH он находится в виде нейтральной молекулы HIm, имеющей широкую область доминирования (pH 5,5–13,0). Поэтому можно предположить, что в пределах pH 6,5–8,7 пиридиновый атом азота N₍₃₎ нейтральной молекулы HIm участвует в реакциях образования комплексов, так как содержит неподеленную пару электронов на sp^2 -гибридной орбитали атома азота.

Данные термогравиметрического анализа кристаллогидратов билигандных солей подтверждают установленный состав солей другими методами и позволяют предположить механизм их термического распада. Так, термический распад имидазолмалата меди(II) CuImMalat·2H₂O на воздухе протекает в несколько стадий, которые количественно подтверждаются изменением массы соли (см. табл. 2). Эндотермический процесс дегидратации соли с группой эндоэффектов протекает в интервале температур 25–175°C; группа эндоэффектов при 175–400°C соответствует потере малат-иона, и с экзотермическим эффектом в интервале температур 400–575°C происходят полное сгорание имидазола и образование оксида меди(II). В соли цинка потеря малат-иона и имидазола протекает в интервале температур 300–600°C с экзотермическим эффектом.

Для определения функциональных групп, участвующих в комплексообразовании с ионами *d*-металлов, использованы ИК спектры лигандов и смешанолигандных солей. ИК спектр яблочной кислоты характеризуется узкими интенсивными полосами валентных колебаний карбонильной группы C=O в области 1760–1730 см⁻¹. Спектры исходных малатов и СЛК не имеют этой полосы, а содержат интенсивные полосы асимметричных и симметричных валентных колебаний ионизованной карбоксильной группы COO⁻, вовлеченной в координацию с катионом металла (у имидазолмалата

кобальта, например, это полосы при 1602,7 и 1427,2 см⁻¹), что подтверждает вхождение малат-аниона в состав билигандных солей.

Признаком координации имидазола во внутренней сфере комплекса является смещение интенсивных полос деформационных и внеплоскостных колебаний имидазольного кольца при 657,9 и 1 053,9 см⁻¹ в высокочастотную область в ИК спектре комплекса CoIm₃Malat (664,2 и 1 069,7 см⁻¹ соответственно). Смещение полосы поглощения валентных колебаний гетероцикла (связь C=N; 1541,9 см⁻¹ в Im) в ИК спектре соли к 1568,3 см⁻¹ указывает на участие в связи с ионом металла пиридинового атома азота N₍₃₎ [17].

Доминирование в двойных системах MCl₂-Im₃, MCl₂-Malat²⁻ по данным изомерных серий комплексов состава [MIm₂]²⁺, MMalat и комплексов состава 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 1 (M : Im : Malat) – в тройных системах MCl₂-Na₂Malat-Im (M²⁺ – Co²⁺, Cu²⁺), по данным кривых насыщения, косвенно подтверждает тот факт, что при синтезе твердых билигандных соединений могут быть выделены соединения, содержащие от одного до трех и, возможно, до четырех молекул имидазола. В работе [18] синтезированные при различных мольных соотношениях PdCl₂ и имидазола (1 : 2 и 1 : 4) комплексы имеют составы PdIm₂Cl₂·4H₂O и PdIm₃Cl₂.

Как видно из табл. 5, устойчивость СЛК выше по сравнению с устойчивостью однолигандных, что может быть обусловлено разнообразными эффектами взаимного влияния лигандов во внутренней сфере комплекса. Совместимость разных лигандов (L, A) во внутренней сфере комплекса авторы [19] оценивают по величине константы сопорционирования k_d , которая связана с общими константами устойчивости комплексов соотношением $\lg k_d = \lg \beta(\text{MLA}) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{ML}_2) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MA}_2)$. При совместимости лигандов $k_d > 1$, а константа устойчивости СЛК больше среднего арифметического из констант устойчивости монолигандных комплексов. Можно показать, что в комплексе CoImMalat лиганды совместимы, так как $\lg k_d = 5,25 - 0,5 \cdot 4,40 - 0,5 \cdot 4,65 = 0,73$ и $k_d = 5,4$, т.е. $k_d > 1$ ($\lg \beta(\text{CoIm}_2) = 4,40$, $\lg \beta(\text{CoMalat}_2) = 4,65$ по [15]), а $\lg \beta(\text{CoImMalat}) > \frac{1}{2} (\lg \beta(\text{CoIm}_2) + \lg \beta(\text{CoMalat}_2))$.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) одинарных, двойных и тройных систем подтверждают образование СЛК. Значительное смещение максимумов поглощения в системах с моно- и билигандными комплексами по сравнению с исходным водным раствором хлорида меди(II) в коротковолновую область свидетельствует об образовании новых комплексных частиц (рис. 2).

Замещение молекул воды в координационной сфере иона Cu²⁺ на более прочно связываемые лиганды (лучшие доноры электронных пар) увеличивает разность энергий расщепленных *d*-подуровней комплексообразователя, и его *d-d*-полоса поглощения смещается в сторону более коротких длин волн (гипсохромный эффект).

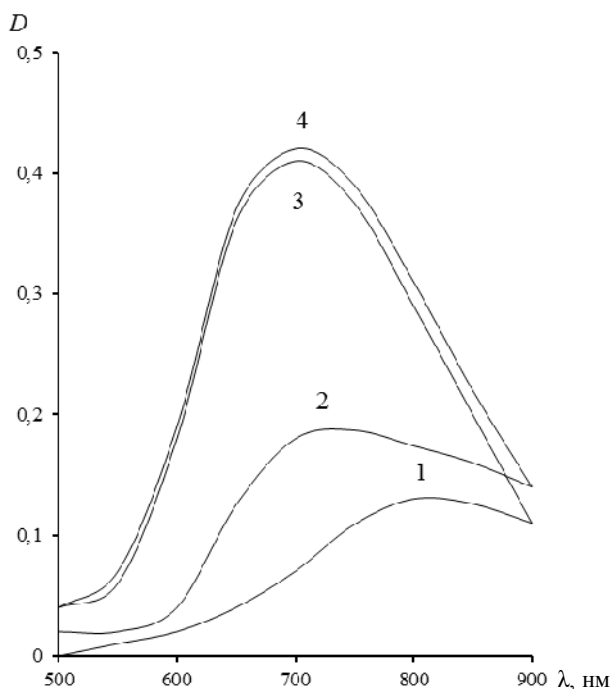


Рис. 2. Зависимость D – λ в системах: 1 – Cu^{2+} – H_2O ($\lambda_{\text{max}} = 824$ нм); 2 – Cu^{2+} – Malat^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 694$ нм); 3 – Cu^{2+} – Im ($\lambda_{\text{max}} = 742$ нм); 4 – Cu^{2+} – Malat^{2-} – Im ($\lambda_{\text{max}} = 688$ нм) при pH 6,7 ($c_i = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

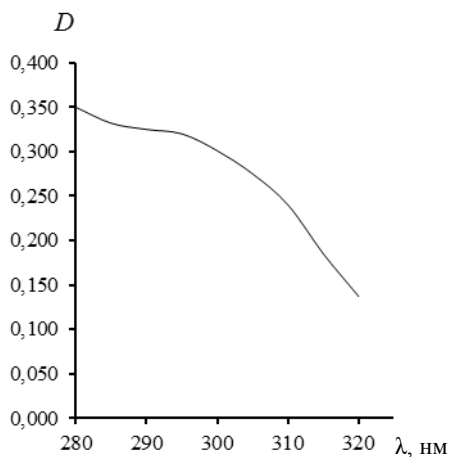


Рис. 3. Электронный спектр поглощения имидазола, $c_{\text{Im}} = 0,12$ моль/л

Из ЭСП имидазола (рис. 3), моно- и билигандных комплексов кобальта с имидазолом и малат-анионом (рис. 4) видно, что низкоинтенсивная полоса поглощения имидазола около 300 нм, которая относится к

$n \rightarrow \pi^*$ -переходу электронов неподеленной пары азота, исчезает при вхождении имидазола в комплекс. Это может служить доказательством участия пиридинового атома азота имидазола в связи с ионом металла.

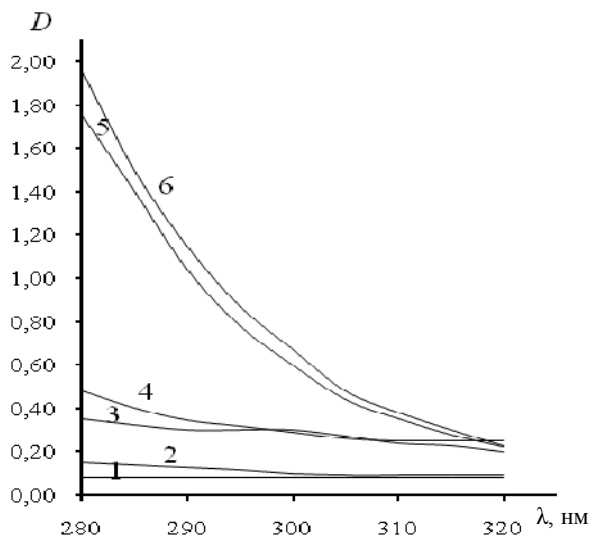


Рис. 4. Электронные спектры поглощения систем: 1 – CoCl_2 ; 2 – Na_2Malat ; 3 – Im ; 4 – $\text{CoCl}_2\text{-Malat}^{2-}$; 5 – $\text{CoCl}_2\text{-Im}$; 6 – $\text{CoCl}_2\text{-Malat}^{2-}\text{-Im}$ ($c_i = 0,06$ моль/л; $c_{\text{Im}} = 0,12$ моль/л; $\text{pH} = 6,8$)

Образование смешанолигандных солей и комплексов в растворе связано со сродством d -катионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} как к донорным атомам азота, так и кислорода выбранных лигандов – имидазола и яблочной кислоты. ИК спектры солей и ЭСП растворов комплексов этот факт подтверждают.

Заключение

1. В интервале pH 6,5–8,7 водного раствора, в котором доминирует нейтральная молекула имидазола HIm , из исходных малатов кобальта(II), меди(II) и цинка состава $\text{MMalat} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получены смешанолигандные имидазолмалаты состава $\text{MIm}_x\text{Malat} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ указанных металлов, образование которых подтверждено химическим, термическим, термогравиметрическим, ИК-спектроскопическим методами.

2. В водном растворе двойных систем методом изолярических серий при pH 6,5–7,3 установлено доминирование комплексов состава MIm_2^{2+} , MMalat ; в тройных системах в том же интервале pH метод кривых насыщения указывает на наличие ступенчатого комплексообразования, рассчитаны константы устойчивости комплексов состава 1 : 1 : 1 MImMalat , 1 : 2 : 1 MIm_2Malat ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+}).

3. На основании ЭСП растворов одинарных, двойных и тройных систем в УФ и видимой частях спектра, ИК спектров синтезированных солей сделан вывод об участии в комплексообразовании пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных групп аниона яблочной кислоты.

Литература

1. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / пер. с англ. О.М. Петрухина, Б.Я. Спивакова. М. : Мир, 1979. 376 с.
2. Корнев В.И., Кардапольцев А.А. Комплексы ртути(II) с яблочной кислотой в водном растворе // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2008. Вып. 2. С. 58–64.
3. Скорик Н.А., Артии А.С. Устойчивость комплексов скандия, галлия, индия и тория с анионами некоторых органических кислот // Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30, № 8. С. 1994–1997.
4. Бузько М.Б. Некоторые особенности комплексообразования ионов РЗЭ цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой в водных растворах : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2006. 19 с.
5. Пат. РФ 2255082 (опубл. 2005). Гетерометаллический малат неодима(III) и железа(III) и способ его получения.
6. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75, № 1. С. 3–9.
7. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. Координаційні сполуки Sn(IV) з гідроксикарбоновими кислотами // Вісник Одеського національного університету. Хімія. 2013. Т. 18, вип. 1 (45). С. 15–31.
8. Городецкий В.К., Точилкин А.И., Беляева Н.Ф. [и др.] Синтез и гипогликемическая активность бис(L-малато)оксованадия(IV) // Биомедицинская химия. 2011. Т. 57, вып. 1. С. 133–137.
9. Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Афанасьев П.И. [и др.] Продуктивность и биохимический статус цыплят-бройлеров при использовании в их диете цитратов и малатов биометаллов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Сер. Естественные науки. 2012. № 21 (140), вып. 21. С. 118–122.
10. Tang P., Li N.C. On the formation of ternary M(II)-citrate-imidazole complexes // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. P. 720–725.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М. : Мир, 1974. 403 с.
12. Практикум по неорганической химии / под ред. А.Ф. Воробьева, С.И. Дракина. М. : Химия, 1984. 248 с.
13. Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф. Комплексообразование в системе медь-α-аланин-пиколиновая кислота // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16, № 3. С. 727–730.
14. Grimmet M.R. Advances in Imidazole Chemistry // Adv. Heterocycl. Chem. 1981. Vol. 27. P. 241–323.
15. Sillén L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. London : Chemical Society, 1964. Part 2.
16. Раджабов У. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования Fe(III), Fe(II) и Cu(II) с некоторыми азолами : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Душанбе, 2011. 41 с.
17. Пат. РФ 2115653 (опубл. 1998). Комплексные соединения замещенных имидазолов, проявляющие антидотную и антигипоксантную активность.

18. Katnani A.D., Papathomas K.I., Drolet D.P., Lees A.J. Thermal decomposition of palladium-imidazole complexes // Journal of Thermal Analysis. 1989. Vol. 35, is. 1. P. 147–152.
19. Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашова Н.В. [и др.] Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе : ИЛИМ, 1971. 181 с.

Авторский коллектив:

Скорик Нина Алексеевна, канд. хим. наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: skorikninaa@mail.ru.

Филиппова Марина Михайловна, студентка 5-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: marina_ya_1990@mail.ru.

Бухольцева Елизавета Иннокентьевна, студентка 5-го курса химического факультета Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: betti.09@mail.ru

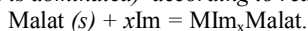
Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 87-100. DOI: 10.17223/24135542/2/9

N.A. Skorik, E.I. Bukhaltseva, M.M. Filippova

Tomsk state university (Tomsk, Russian Federation)

Compounds of cobalt(II), copper(II) and zinc with malic acid and imidazole

Synthesis and investigation of properties of mixed ligand complexes (MLC) of "life metals" (Fe, Zn, Cu, Mn, Mo and Co) with biologically active ligands are particular interested for theoretical, coordinational, applied chemistry, biology and medicine. In this work the compounds of cobalt(II), copper(II) and zinc with malic acid $C_4H_6O_5$ (H_2Malat) and imidazole $C_3H_4N_2$ (Im) were investigated in forms of solid salts and complex compounds in solution. Zinc and copper(II) malates were synthesized by interaction with their carbonates and malic acid followed by extraction from water solution (pH 4.5–5.0) by acetone; cobalt(II) malate was synthesized from concentrated water solution of cobalt(II) chloride and malic acid (pH 4.5–5.0). The MLC were synthesized from solid salts of cobalt(II), copper(II) and zinc malates with general composition $MMalat \cdot 3H_2O$ and from Im solution at pH 6.5–8.7 (at this pH the neutral imidazole molecule is dominated) according to reaction:



The sediments of cobalt and zinc imidasolmalates were precipitated from water solution; the copper(II) biligand salt is extracted by acetone.

The composition of synthesized MLC is $MIm_xMalat \cdot nH_2O$ ($x = 1, 3; n = 0-3$), was established by chemical, thermal and thermogravimetric analyzes. The thermogravimetric analysis data of biligand salts confirm the salts composition and allow to suppose the mechanism of their thermal decomposition.

The prevalence of complexes $[MIm_2]^{2+}$, $[MMalat]$ in water solution of double systems (pH 6.5–7.3) was demonstrated by method of isomolar series. In triple systems (pH 6.8) the stage complex formation with overlapping areas of dominance complexes were observed; the stability constants of the MLC $[MImMalat]$ and $[MIm_2Malat]$ were determined at ionic strength 0.3. The inner sphere ligands compatibility and greater stability of biligand complex compared with monoligand ones were demonstrated. According to IR data of the salts, primary ligands and EAS (electronic absorption spectra) of single, double and triple systems water solutions pyridine nitrogen of imidazole and oxygen of carboxylic groups of malic acid take part in the formation of a bond with d-metal cations.

Keywords: mixed ligand complexes; synthesis; stability; donor atoms; absorption spectra.

References

1. Intsedi, J. (1979) *Primenenie kompleksov v analiticheskoy khimii* [Application complexes in analytical chemistry]. Translated from English by O.M. Petrukhin, B.Ya. Spivakov. Moscow: Mir.
2. Kornev, V.I. & Kardapol'tsev, A.A. (2008) Mercury(II) complexes with malic acid in aqueous solutions. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Fizika. Khimiya – Bulletin of Udmurt University. Physics and Chemistry*. 2. pp. 58-64. (In Russian).
3. Skorik, N.A. & Artish, A.S. (1985) Ustoychivost' kompleksov skandiya, galliya, indiya i toriya s anionami nekotorykh organicheskikh kislot [Stability of the complexes of scandium, gallium, indium and thorium with anions of certain organic acids]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 30(8). pp. 1994-1997.
4. Buz'ko, M.B. (2006) *Nekotorye osobennosti kompleksobrazovaniya ionov RZE tseriyevo podgruppy s L-yablochnoy kislotoy v vodnykh rastvorakh* [Some features of complexing ions REE cerium subgroup with L-malic acid in aqueous solutions]. Abstract of Chemistry Cand. Diss. Krasnodar.
5. Pat. RF 2255082. (2005) *Geterometallicheskiy malat neodima(III) i zheleza(III) i sposob ego polucheniya* [Heterometallic malate neodymium (III) and iron (III), and its production method].
6. Seyfullina, I.I., Martsinko, E.E., Minacheva, L.Kh., Pesaroglo, A.G. & Sergienko, V.S. (2009) Synthesis, structure and prospects for the use of new coordination compounds of germanium (IV) with hydroxy carboxylic acids. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal – Ukrainian Chemistry Journal*. 75(1). pp. 3-9. (In Russian).
7. Seyfullina, I.I., Martsinko, E.E. & Chebanenko, E.A. (2013) Coordination compounds sn (iv) with hydroxycarboxylic acids. *Visnik Odes'k. nats. univer. Khimiya – Bulletin of the Odessa National University. Chemistry*. 18/1(45). pp. 15-31. (Russian).
8. Gorodetskiy, V.K., Tochilkin, A.I., Belyaeva, N.F., Kovelman I.R. & Korovkin, B.F. (2011) Synthesis and hypoglycemic activity of bis(L-malato)oxovanadium(IV). *Biomeditsinskaya khimiya*. 57(1). pp. 133-137. DOI: 10.18097/pbmc20115701133
9. Kochetkova, N.A., Shaposhnikov, A.A., Afanas'ev, P.I., Gorshkov, G.I., Shentseva, H.A., Shevchenko, T.S., Jakovleva, I.N., Gay, I.E. & Bronnikova A.M. (2012) Productivity and Biochemical Status of the Broiler Chickens when Using in their Diet Citrates and Malates of Biometals. *Nauch. vedomosti Belgorod. gos. universiteta. Seriya: estestvennye nauki – Belgorod State University Scientific Bulletin. Natural Sciences*. 21(140). pp. 118-122. (In Russian).
10. Tang, P. & Li, N.S. (1963) On the formation of ternary M(II)-citrate-imidazole complexes. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 25. pp. 720-725. DOI: 10.1016/0022-1902(63)80163-3
11. Karyakin, Yu.V. & Angelov, I.I. (1974) *Chistye khimicheskie veshchestva* [Pure chemicals]. Moscow: Mir.
12. Vorob'ev, A.F. & Drakin, S.I. (1984) *Praktikum po neorganicheskoy khimii* [Workshop on inorganic chemistry]. Moscow: Khimiya.
13. Migal', P.K., Gerbeleu, A.P. & Chapurina, Z.F. (1971) Kompleksobrazovanie v sisteme med'- α -alanin-pikolinovaya kislota [Complexation in the copper- α -alanine-picolinic acid]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii – Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 16(3). pp. 727-730.
14. Grimmet, M.R. (1981) Advances in Imidazole Chemistry. *Adv. Heterocycl. Chem*. 27. pp. 241-323.

15. Sillén, L.G. & Martell, A.E. (1964) *Stability constants of metal-ion complexes*. London: Chemical Society.
16. Radzhabov, U. (2011) *Termodinamicheskie kharakteristiki reaktsiy kompleksoobrazovaniya Fe(III), Fe(II) i Cu(II) s nekotorymi azolami* [The thermodynamic characteristics of complex formation reactions Fe (III), Fe (II) and Cu (II) with some azoles]. Abstract of chemistry Doc. Diss. Dushanbe.
17. Pat. RF 2115653 (1998). *Kompleksnye soedineniya zameshchennykh imidazolov, proyavlyayushchie antidotnuyu i antigipoksantnuyu aktivnost'* [Complex compounds of substituted imidazole exhibiting antidotal and antihypoxic activity].
18. Katnani, A.D., Papathomas, K.I., Drolet, D.P. & Lees, A.J. (1989) Thermal decomposition of palladium-imidazole complexes. *Journal of Thermal Analysis*. 35(1). pp. 147-152. DOI: 10.1007/BF01914274
19. Fridman, Ya.D., Levina, M.G., Dolgashova, N.V. et al. *Ustoychivost' smeshannykh kompleksnykh soedineniy v rastvore* [Stability of mixed complex compounds in solution]. Frunze: ILIM

Information about authors:

Skorik Nina A., PhD in Chemistry, Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: skorikninaa@mail.ru

Filippova Marina M., V year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: marina_ya_1990@mail.ru

Bukhaltseva Elisaveta I., V year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk. E-mail: betti.09@mail.ru