

УДК 546.49 + 547.454.466

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3-d-МЕТАЛЛОВ

### С N-пара-КАРБОКСИФЕНИЛ-β-D-ГЛЮКОЗАМИНОМ

Шульгин В.Ф.<sup>1</sup> Пантелеева Е. В.<sup>2</sup>

*Описаны синтез и результаты исследования координационных соединений N-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина с катионами Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> методами элементного и термического анализа, а также ИК спектроскопии поглощения. Установлен состав и строение полученных комплексов.*

Ключевые слова: N-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамин, координационные соединения.

Исследование координационных соединений с органическими лигандами представляют собой одну из наиболее перспективных областей теоретической и прикладной химии переходных металлов. Особенно интересны координационные соединения, в которых в качестве лигандов выступают углеводы и их производные, относящиеся к группе физиологически активных веществ [1-3].

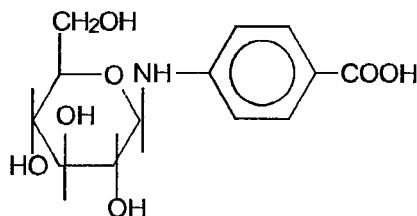
Большой интерес как потенциальные лиганды представляют аминсахара. Многие вещества, в состав которых входят хитозамин и хондрозамин, обладают высокой биологической активностью (гепарин, γ-глобулин крови, некоторые гормоны и др.). Маннозамин обнаружен в качестве компонента нонуламиновых и сиаловых кислот. α-Глюкоза и D-гулоза входят в состав некоторых антибиотиков группы стрептомицина.

Аминсахара способны образовывать донорно-акцепторные связи за счет неподеленной электронной пары атома азота и давать устойчивые комплексы с ионами переходных металлов. Относительно недавно потенциометрическими и полярографическими методами было исследовано комплексообразование в системах M<sup>2+</sup> — HL, M = Cu, HL = HL<sup>1</sup> = D-глюкозамин (1), HL = HL<sup>2</sup> = D-1-метоксиглюкозамин (2), HL = HL<sup>3</sup> = D-галактозамин (3), HL = D-1-метокси-галактозамин (4), HL = HL<sup>4</sup> = D-маннозамин (5), HL = D-1-метоксиманнозамин (6); M = Ni, HL = HL<sup>1</sup> (7), HL<sup>2</sup> (8), HL<sup>3</sup> (9), HL<sup>4</sup> (10); M = Co, HL = HL<sup>1</sup> (11), HL<sup>2</sup> (12), HL<sup>3</sup> (13), HL<sup>4</sup> (14). В системах (1)-(14) найдены комплексы состава [ML]<sup>+</sup>, [ML<sub>2</sub>]. На основании данных спектральных исследований (ЭСР, КД, ЭПР) сделан вывод, что координирование изученных аминсахаров ионом M<sup>2+</sup> осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода депротонированной гидроксильной группы [4]. Данные об исследовании процессов комплексообразования металлов с другими аминсахарами и их производными в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является исследова-

<sup>1</sup> Кафедра общей химии, E-mail: vshul@ccssu.crimea.ua

<sup>2</sup> Кафедра общей химии

ние координационных соединений некоторых биометаллов 3d-ряда с *N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамином.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамин (НЛ) получен взаимодействием D-глюкозы с *para*-аминобензойной кислотой [5]. Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен обменным взаимодействием калиевой соли лиганда с нитратом или сульфатом соответствующего металла. Для этого к суспензии, содержащей 20 ммоль *N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина в 20 мл спирта, добавили при перемешивании раствор 20 ммоль гидроксида калия в минимальном объеме этанола. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до нейтральной реакции (0,5-1 ч) и добавили к ней раствор 10 ммоль нитрата (сульфата) металла в минимальном объеме спирта (воды). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и оставили на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали на стеклянном фильтре при пониженном давлении, промыли сначала 50%-ным, а затем 96%-ным этанолом, высушили на воздухе и в эксикаторе над хлоридом кальция. Полученные кристаллические вещества окрашены в характерные для данных металлов цвета: соль никеля — зеленого цвета, кобальта — розового, марганца — телесного, комплекс цинка бесцветен. Соединения хорошо растворимы в воде и малорастворимы в спирте.

Определение содержания металла проведено комплексонометрическим титрованием [6]. Содержание азота определено обычным микрометодом газометрического определения по Дюма [7]. Содержание воды в кристаллогидратах рассчитано на основании результатов термогравиметрического анализа. Данные элементного и термогравиметрического анализов исследуемых комплексов приведены в таблице 1.

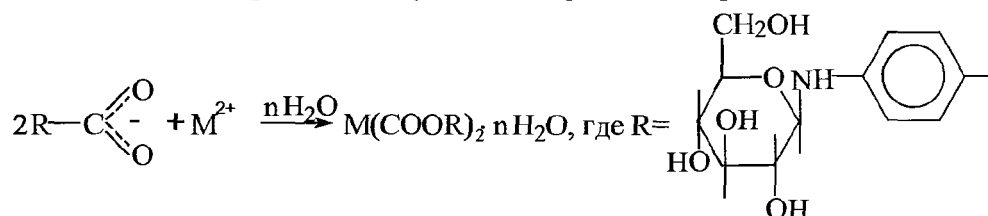
Термогравиметрические исследования в интервале температур 20-1000 °С проведены с использованием Q-дерииватографа системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Держатель образца — открытый керамический тигель, навеска — 100 мг, скорость нагревания — 10 °С/мин, эталон — прокаленный оксид алюминия. ИК спектры поглощения записаны на приборе "Specord 75IR" в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>. Использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия.

Таблица 1  
 Данные элементного и термогравиметрического анализов солей  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамином

Соединение (№)	Найдено, %			Вычислено, %		
	Металл	Азот	Вода	Металл	Азот	Вода
$\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)	7,37	3,68	5,0	8,00	3,87	5,20
$\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)	9,28	4,02	10,0	8,11	3,85	9,90
$\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III)	7,94	3,04	10,0	8,07	3,85	9,90
$\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV)	9,59	4,48	9,0	8,86	3,81	9,82

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенного исследования установлено, что взаимодействие солей марганца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка с калиевой солью *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина (HL) в среде водного этанола протекает по типу ионного обмена и приводит к образованию кристаллогидратов состава  $\text{ML}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



Взаимодействие *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина и его калиевой соли с солями меди(II) протекает более сложно и приводит к образованию соединений переменного состава.

С целью изучения структурных функций молекул воды и термической устойчивости, полученные соли исследованы методом термогравиметрического анализа (ДТА и ТГ).

Данные ТГА марганцевой соли (соединение I) показывают, что процесс дегидратации вещества начинается при нагревании выше 70 °С и заканчивается при 160 °С. При этом теряется 5% массы вещества, что соответствует отщеплению двух молекул воды. Процесс сопровождается двумя четко выраженными эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 120 и 150 °С. Учитывая высокую температуру дегидратации, молекулам воды можно приписать внутрисферную природу. В интервале температур от 160 до 650 °С вещество быстро теряет массу, т. к. происходит разложение и выгорание органического остатка, заканчивающееся при 650 °С.

При нагревании соединения  $\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на кривой ТГ в области 40-140 °С наблюдается процесс потери массы, соответствующий удалению четырех молекул координированной воды ( $\Delta m = 10\%$ ). Этому процессу отвечает эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 90 °С. Нагрев до 170 °С приводит к быстрой потере массы вследствие отщепления молекулы оксида углерода(IV) при де-

карбоксилировании лиганда. Процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 165 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к потере массы вследствие выгорания органического остатка, которое заканчивается при 765 °С.

Исследование термического поведения соединения никеля  $NiL_2 \cdot 4H_2O$  показывает, что при нагревании выше 50 °С начинается процесс дегидратации, заканчивающийся при 200 °С. Потеря массы составляет 10%, что соответствует удалению четырех молекул воды. Высокая температура дегидратации позволяет приписать молекулам воды внутрисферную природу. В интервале температур от 200 до 300 °С вещество медленно теряет массу, а дальнейший нагрев приводит к быстрой потере массы вследствие разложения органического остатка. Процесс интенсивной потери массы заканчивается при 600 °С.

Данные ТГА соединения  $ZnL_2 \cdot 4H_2O$  свидетельствуют о том, что при нагревании до 50 °С начинается процесс дегидратации, заканчивающийся при 170 °С. Потеря массы вещества составляет 9%, что соответствует потере четырех молекул воды. Принимая во внимание высокую температуру дегидратации, можно предположить, что молекулы воды находятся во внутренней координационной сфере. В интервале температур 170-600 °С происходит быстрая потеря массы вещества. Дальнейшее нагревание не сопровождается изменением массы вещества.

С целью определения способа связывания *N*-пара-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина с катионами переходных металлов были изучены ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов и свободного лиганда в кристаллическом состоянии. Отнесение полос поглощения проведено с использованием характеристических частот поглощения функциональных групп органических и координационных соединений [8,9]. В таблице 2 представлены основные полосы поглощения свободного и координированного лиганда.

Таблица 2

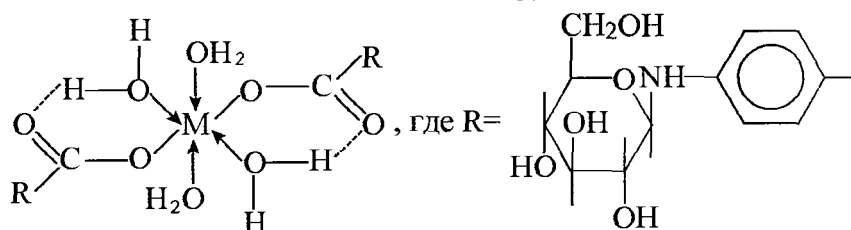
Наиболее информативные полосы в ИК-спектрах *N*-пара-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина и его солей с катионами 3d-металлов

$\nu_{max}, \text{cm}^{-1}$					Отнесение
NL	$NiL_2 \cdot 4H_2O$	$CoL_2 \cdot 4H_2O$	$MnL_2 \cdot 2H_2O$	$ZnL_2 \cdot 4H_2O$	
3300	3300	3400	3300	3300	$\nu(OH)$
1650	1590	1600	1590	1600	$\nu_{as}(COOH)$
1380	1375	1380	1380	1375	$\nu_s(COOH)$
1310	1310	1320	1325	1310	$\delta(COH)$
1280	1275	1280	1275	1285	$\nu(CN)$
1175	1170	1175	1165	1170	$\delta(C_{ap}-H)$

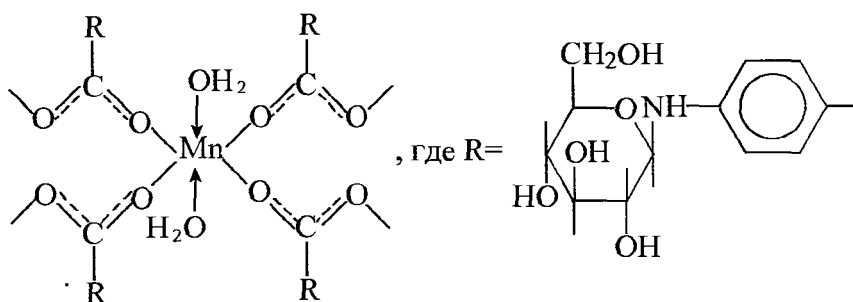
При определении способа координации карбоксилатных лигандов наиболее информативна область ИК-спектра от 1800  $\text{cm}^{-1}$  до 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные координационные соединения *N*-пара-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина в этом диапазоне

частот дают похожие спектры поглощения. Для всех исследуемых комплексов депротонированные карбоксильные группы имеют характеристическое поглощение в областях  $1590-1600\text{ см}^{-1}$  и  $1375-1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующее антисимметричным и симметричным валентным колебаниям. Величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , являющаяся функцией симметричности карбоксилатной группы, лежит в интервале  $210-220\text{ см}^{-1}$ , характерном для бидентатных и бидентатно-мостиковых карбоксилат-анионов [10,11]. Однако следует отметить, что аналогичное понижение частоты поглощения может быть вызвано выравниванием длин связей С-О карбоксилатной группы за счет образования водородной связи некоординированного атома кислорода с внутрисферной молекулой воды [12]. Другие характеристические полосы лиганда не претерпевают существенных изменений, что свидетельствует о сохранении углеродного скелета лиганда при комплексообразовании.

На основании полученных данных исследуемым координационным соединениям  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  можно приписать следующие структуры:



Для соединений марганца более характерно образование полимерных карбоксилатов [13], что позволяет предположить для комплекса I следующее строение:



### Список литературы

1. Hämäläinen M.M., Lönnberg H. Complexing of sugars and sugar alcohols with metal ions: a comparative study by ion-exchange chromatography. // Carbohydr. Res. — 1991. — V.215. — №2. — С.153-161.
2. Tajmir-Riahi H.A. Sucrose interaction with alkaline-earth metal ions. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of sucrose adducts with the Mg(II) and Ca(II) halides. // Inorg. Biochem. — 1987. — V.31. — №4. — С.255-265.
3. Tajmir-Riahi H.A., Heidar-Ali. Interaction of D-glucose with alkaline-earth metal ions. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Mg(II) and Ca(II)-D-glucose adducts and the effect of metal ion binding on anomeric configuration of the sugar. // Carbohydr. Res. — 1988. — V.183. — №1. — С.35-46.
4. Stability and structure of copper(II) complexes with aminoshugars. /Kozlovski H., Radomska B., Urbanska J., et al.// 2<sup>nd</sup> Symp. Inorg. Biochem. and Mol. Biophys: Proc. - Wroctaw, 1989. — С. 204-209.

5. Практикум по химии углеводов./ Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А. и др.: Под ред. Жданова Ю.А. — М.: Высшая школа, 1973. — С.64.
6. Кропотов В. А. Методические указания к лабораторным работам по комплексометрии для студентов второго курса специальности 2018.: Под ред. Ольховик Е.М. - Симферополь: СГУ, 1984. — 15 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е, доп. М.: Высшая школа, 1990. — 320 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. — 269 с.
9. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. — 216 с.
10. Карбоксилатные комплексы переходных металлов и комплексы с углекислым газом/ Коломников И.С., Новоторцев В.М., Лысяк Т.В. и др.// Координац. химия. — 1979. — Т.5. — № 12. — С.1759-1762.
11. Реакции бис-карбоксилатов марганца и кобальта с замещенными пиридиновыми лигандами/ Пасынский А.А., Идрисов Т.Ч., Суворова К.М. и др.// Координац. химия. — 1975. — Т.1. — № 6. — С.799-803.
12. Исследование солей цинка с некоторыми хлорарилоксикарбоновыми кислотами/ Конник О.В., Шульгин В.Ф., Нефедов С.Е. и др.// Ж. неорган. химии. — 1991. — Т.36. — № 3. — С.630-634.
13. Термическое разложение комплексов марганца(II) с бензойной кислотой и ее *n*-галогенопроизводными/ Мусаев Ф.Н., Чырагов Ф.М., Ганбаров Д.Г. и др.// Координац. химия. — 1986 — Т.12. — № 4. — С.493-498.

#### Анотація

**Пантелеєва О.В., Шульгін В.Ф. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з N-пара-карбокси-феніл-β-D-глюкозаміном// Наукові нотатки ТНУ, 2000, 99, № 1,**

*Описано синтез та результати дослідження координаційних сполук N-пара-карбоксифеніл-β-D-глюкозаміну з катионами Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> методами елементного та термічного аналізу, а також ІЧ спектроскопії поглинання. Визначено склад та побудову синтезованих комплексів.*

#### Summary

**Panteleeva H.V., Shulgin, V.F. Coordination compounds of some 3d-metals with N-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine// Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, № 1**

*Synthesis and investigation of the co-ordination compounds of N-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine and Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> ions by elemental and thermal analysis methods and IR technique were described. The composition and the structure of complexes has been determined.*

Keywords: N-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine, co-ordination compounds