



На правах рукописи

**Пирогова Анна Николаевна**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
КОМОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ЩЕЛОЧНЫМИ  
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**- 8 ДЕК 2011**

Краснодар 2011

Работа выполнена на кафедре общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
Буков Николай Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Стрелков Владимир Данилович

кандидат химических наук  
Костенко Екатерина Сергеевна

Ведущая организация: Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Южного федерального университета  
(г. Ростов-на-Дону)

Защита диссертации состоится «26» декабря 2011 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан «26» ноября 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.101.10

кандидат химических наук



Ф.А. Колоколов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Вопросы бионеорганической химии, науки находящейся на стыке неорганической химии и биологии, начиная с 80-х годов прошлого столетия, привлекают все больше внимания исследователей – теоретиков и практиков. Бионеорганическая химия изучает строение биологических кластеров, в которые входят соединения так называемых «металлов жизни» и биолиганды: протенны, нуклеиновые кислоты, витамины, гормоны и др. биологически активные соединения. Результаты исследований в области бионеорганической химии находят практическое применение в деятельности человека: в медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, охране окружающей среды и др.

По решению Правительства Российской Федерации в нашей стране в настоящее время создается 17 фармкластеров, в которых будут осуществляться разработка биологическиактивных веществ, производство на их основе лекарств. Задача фармкластеров – увеличить долю российских препаратов на внутреннем рынке, так как сейчас отечественная фарминдустрия выпускает только 15-20 процентов наименований необходимых лекарств. Одним из отечественных фармпрепаратов является антибактериальный лекарственный препарат «Бализ», который показал высокую эффективность и нашел применение в медицинской практике.

Как показали работы предыдущих исследователей (Ж.А. Гаркуша, А.Я. Шурыгин, Б.В. Крылов, Т.И. Панова, G. Bonner, K. Vefort, S.L. Borgland и др.), одним из основных компонентов препарата «Бализ» является коеновая (5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-карбоновая) кислота –  $C_5H_2O_2(NO)COOH$  или  $C_6H_4O_5$  – далее КК. Существует мнение, что в основе проявляемой биологической активности КК является способность последней образовывать как простые соли, так и комплексные соединения со щелочными и щелочноземельными «металлами жизни».

В связи с вышеизложенным в настоящей работе изучено взаимодействие некоторых щелочных и щелочноземельных элементов с коеновой кислотой, выделенной из антибактериального лекарственного препарата «Бализ».

**Цель работы** состояла в синтезе соединений коеновой кислоты с щелочными и щелочноземельными элементами и изучении их физико-химических свойств и структурных особенностей как в растворе так и в твердом виде.

**При этом решались следующие задачи:**

1. Изучение диссоциации и таутомеризации КК в растворе и определение её форм связывания со щелочными и щелочноземельными элементами.
2. Синтез и выделение соединений КК с ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .
3. Изучение состава и строения выделенных соединений методами термогравиметрии, ИК и мультядерной ЯМР спектроскопии.

**На защиту выносятся:**

1. Схемы таутомерных превращений КК в водном растворе в диапазонах рН 2-12.
2. Способы получения и выделения в твердом виде солей и комплексных соединений КК.
3. Определение строения соединений КК в растворе и в твердом состоянии методами ИК и мультядерной спектроскопии ЯМР.

**Научная новизна:**

1. Установлено, что КК способна к различным таутомерным превращениям как в растворе, так и в твердом виде. При этом показано, что при нагревании в атмосфере аргона КК возгоняется и разрушается при температурах выше  $295^\circ\text{C}$  минуя стадию плавления.
2. Экспериментально доказано, что формой связывания КК со щелочными и щелочноземельными элементами при  $\text{pH} > 2,3$  может быть енольная форма  $\alpha$ -дикетонной структуры её  $\gamma$ -пиронового кольца.
3. Установлено явление твердофазной димеризации как самой коеновой кислоты, так и ее солей с ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

4. Впервые, используя методику подавления диполь-дипольного взаимодействия (wPMLG3), в спектрах ЯМР твердых соединений КК на ядрах  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^{23}\text{Na}$  подтверждена одновременная координация по карбоксильной группе и снольной форме  $\alpha$ -дикетонной структуры  $\gamma$ -пиронового кольца.
5. Доказано, что при комплексообразовании геометрия  $\gamma$ -пиронового кольца коеновой кислоты практически не меняется, а структура солей различна; так, например, в отличие от натриевой соли в образовании коената лития участвует дикетонная форма коеновой кислоты.

**Практическая значимость** работы заключается в получении новых данных о геометрии коеновой кислоты и ее солей в водном растворе и в твердом состоянии, что открывает перспективу понимания образования кластеров в живых организмах с участием коеновой кислоты, а значит, и усиление активности препаратов на ее основе при их использовании в медицине.

Результаты исследований используются при чтении спецкурсов по бионеорганической химии на факультете химии и высоких технологий КубГУ, в отделе биологически активных веществ КубГУ, а также могут быть использованы при проведении научных исследований в МГУ, ЮФУ, Казанском и др. университетах, ИОНХ и ИФХЭ РАН и др.

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены: на I Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. (Туапсе, 2009), V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. (Ростов-на-Дону, 2009), X Международном семинаре по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2010), II Международной молодежной школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2010), VII Международной

конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2010), VI Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2011) и XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011).

**Публикации:** основное содержание работы опубликовано в двух статьях в журналах, рекомендованных ВАК и 7 тезисах докладов, сделанных на международных и российских конференциях.

**Структура и объем диссертации:** диссертация изложена на 212 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов, библиографического списка литературы, включающего 144 наименования, содержит 24 рисунка и 14 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** дан обзор литературных данных бионеорганической химии, посвященных взаимодействию «металлов жизни» с биологически активными лигандами, рассмотрены модельные системы процессов, протекающих в живых организмах. Представлены данные об устойчивости и строении родственных комплексных соединений в растворе, получении и исследовании их состава, строения и свойств. Рассмотрены основные аспекты синтеза комплексных соединений «металлов жизни» с биолигандами, а также их практически важные свойства и возможные области применения.

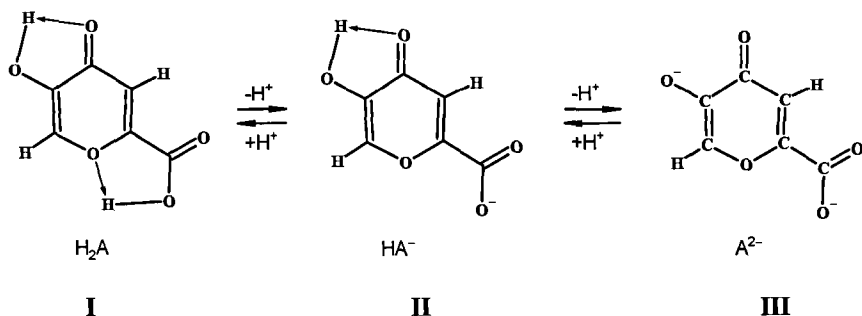
**Вторая глава** содержит характеристики объектов и методов исследования, приборов и условий экспериментов, используемых в работе.

**В третьей главе** представлены и обсуждены результаты исследований, проведенных в ходе выполнения диссертационной работы.

Диссертация завершается выводами и библиографией.

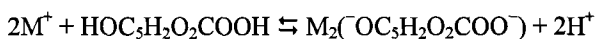
**Формы связывания КК при комплексообразовании, состав и строение образующихся соединений**

Являясь окси-кето-карбоновой кислотой, коеновая кислота в водном растворе диссоциирует по двум ступеням:



Таким образом, характер взаимодействия ионов металлов с КК может существенным образом зависеть от рН среды, что в свою очередь обусловлено зависимостью концентрации различно протонированных форм КК от рН среды. Хотя каждая такая форма способна к координации с металлом, различное их соотношение позволяет предполагать и различное строение образующихся комплексов. При этом следует учитывать, что образование более устойчивого комплексного соединения с депротонированной формой КК ( $HA^-$  и  $A^{2-}$ ) сдвигает равновесие реакций диссоциации вправо. Это приводит к возможности образования комплексов с депротонированным лигандом при более низких рН, чем это следует из области преобладания данной формы в водном растворе.

Можно предположить, что полностью депротонированная форма ( $A^{2-}$ ) коеновой кислоты при комплексообразовании может быть недоступна из-за протекания при  $pH > 6$  гидролиза ионов металлов. Однако хелатообразование приводит к дополнительному смещению равновесия в сторону депротонированной формы, а кроме того некоторые ионы металлов (щелочные, в частности) способны вытеснять ионы водорода окси-группы по реакции:



Данная реакция, также протекает при выполнении одного из ниже перечисленных условий:

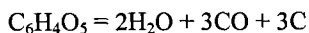
- соответствие радиуса иона металла размерам, требуемым для замыкания хелатного кольца (0,55–0,75 Å);
- $\text{pH}$  среды  $\geq \text{p}K_1$  лиганда (коеновой кислоты);
- возможность связывания иона  $\text{H}^+$  в малодиссоциируемое соединение (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и т.д.), то есть такая реакция может осуществляться с карбонатом, оксидом или свежеприготовленной гидроокисью металла.

Первому условию наиболее полно удовлетворяют ионы d-металлов, так как они имеют оптимальный ионный радиус и пространственное расположение d-орбиталей, позволяющее образовать пяти- и шестичленные хелатные циклы с атомами кислорода карбоксильной, окси- и кетогрупп. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов имеют несколько больший ионный радиус и могут замыкать хелатное кольцо, как и ионы редкоземельных элементов, путем образования преимущественно ионных связей. В частности, способность ионов лития, магния и кальция к комплексообразованию с карбоксильной и карбонильной группами обусловлена совместным взаимодействием  $\pi$ - и  $n$ -орбиталей лиганда с  $p$ -орбиталями ионов металлов и кулоновскими взаимодействиями отрицательного заряда кислорода с положительным зарядом катионов, вносящими основной вклад в энергию взаимодействия.

По методике, разработанной А.Я. Шурыгиным, нами были выделены твердые соединения состава  $\text{M}_2(\text{A}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}(\text{HA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}$  и  $n = 1, 2$ . По данным потенциометрического титрования были определены константы диссоциации КК и рассчитаны константы образования комплексов ионов с депротонированной формой КК ( $\text{A}^{2-}$ ) при различных составах солевых растворов. Установлено, что в ряду изученных металлов наиболее прочные комплексы в растворе, как и ожидалось, образуют ионы магния и кальция, ионы лития образуют малоустойчивые комплексы ( $\text{p}K \approx 1$ ), ионы натрия с КК комплексов не образуют.



На дериватограммах КК в атмосфере аргона (Рис. 1) отмечены два эффекта изменения массы образца (TG): удаление сорбционной воды в диапазоне температур 50-80 °С с потерей массы порядка  $\leq 0,3$  % и пиролиза при температуре 292-297 °С. Карбонизированный огарок в аргоне составляет 8,8 %, что позволяет предположить следующую схему пиролиза КК:



Заниженное значение массы огарка свидетельствует о частичной возгонке КК, эндо-эффектов в области 273-274 °С, свидетельствующих о плавлении КК, нами не обнаружено.

Пиролиз соединений КК более сложен, так по данным термогравиметрических измерений в соединениях КК с ионом лития (рис. 2, 3) при температурах до 80-85 °С происходит испарение сорбционной влаги с потерей массы  $\approx 1,3\%$ . Затем, в диапазоне 153-193 °С для монозамещенного и 225-231 °С – для бизамещенного соединения наблюдается отщепление молекул координационной воды, входящей в состав комплекса. Пиролиз монозамещенного комплекса происходит в две стадии в диапазоне 342-377 °С, а бизамещенного – одностадийно при температуре 376-384 °С. При этом пиролиз бизамещенного комплекса сопровождается экзо-эффектом, а для монозамещенного первая стадия при температуре 342 °С – эндотермична, а вторая – при температуре 377 °С – экзотермична. Наконец, в диапазоне 690-790 °С происходит окончательная карбонизация образцов с остаточной массой 30,5 % - для монозамещенного и 33,1 % - для дизамещенного комплекса. При этом для монозамещенного комплекса при температуре 696 °С, а для бизамещенного - при 698 °С наблюдаются эффекты образования карбида лития.

Таким образом, эффекты потери массы соответствуют результатам элементного анализа и подтверждают брутто-формулы выделенных соединений:  $\text{M}(\text{HA})\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2(\text{A})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , соответственно.

ИК спектры КК и ее комплексов (рис. 4) достаточно сложны и проведение строгих теоретических расчетов их частот и форм нормальных колебаний затруднено отсутствием сведений об их геометрическом строении.

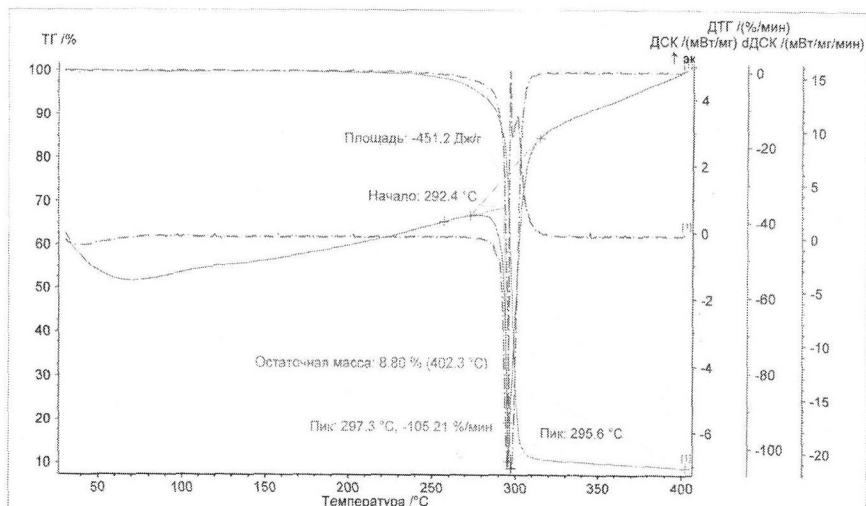


Рисунок 1 – Кривые термического анализа коеновой кислоты

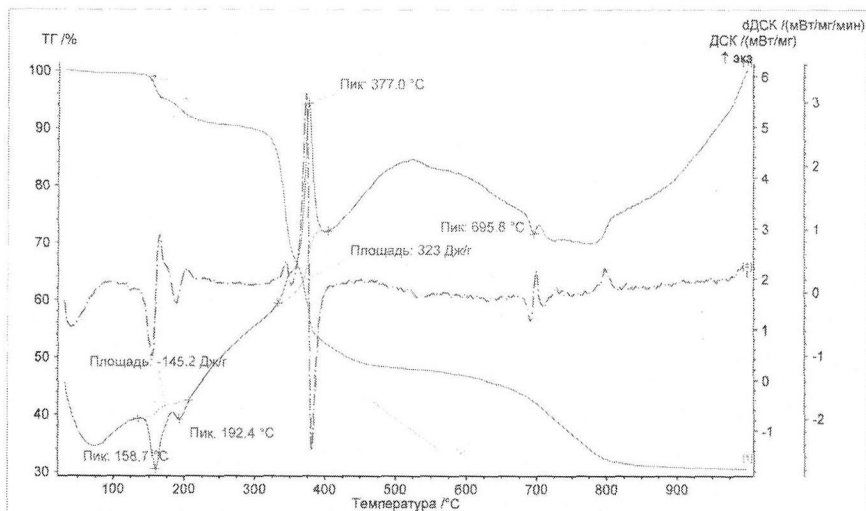


Рисунок 2 – Кривые термического анализа Li(НА)·2H<sub>2</sub>O

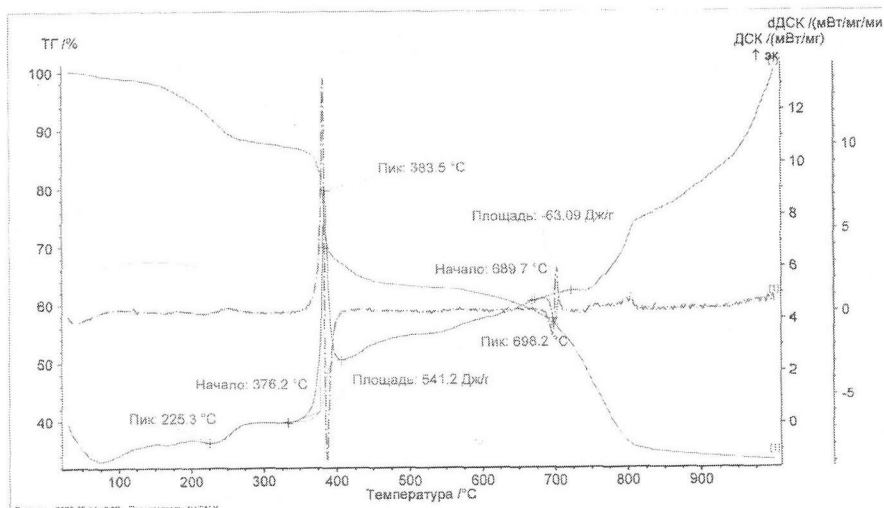


Рисунок 3 – Кривые термического анализа  $\text{Li}_2(\text{HA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

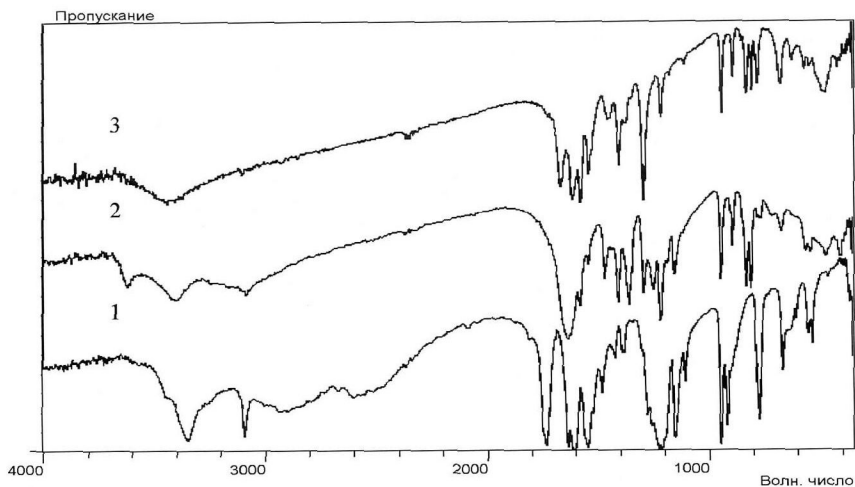
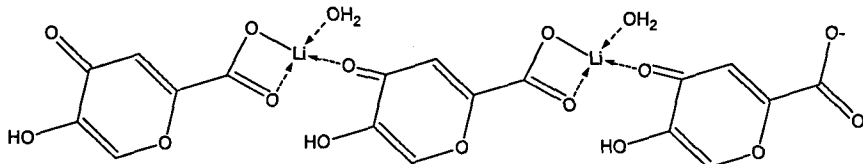


Рисунок 4 – ИК спектры КК - (1),  $\text{Li}(\text{HA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - (2) и  $\text{Li}_2(\text{HA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - (3).

В тоже время эмпирическое отнесение позволяет сделать следующие выводы о строении КК и её комплексов. Во-первых: КК в твердом виде присутствует в виде димеров (характеристичные полосы поглощения в

области 3300-2600 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) и 1740 ( $\nu_{\text{C=O}}$  карбоксильной группы)  $\text{см}^{-1}$ ); Во-вторых: 5-оксигруппа ( $\nu_{\text{OH}} = 3350 \text{ см}^{-1}$ ) связана внутримолекулярной водородной связью с кетогруппой ( $\nu_{\text{C=O}} = 1650 \text{ см}^{-1}$ ).

Монозамещенный комплекс образован взаимодействием иона лития с карбоксильной группой (понижение  $\nu_{\text{C=O}}$  до  $1620 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие полос поглощения  $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3620\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$  позволяет предположить линейную структуру монозамещенного комплекса:



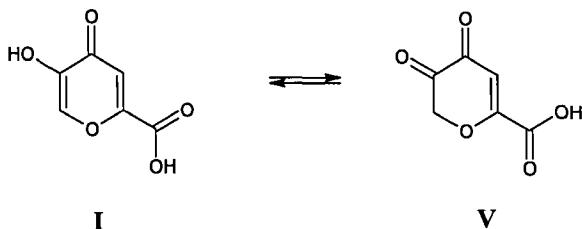
IV

Бизамещенный комплекс образован замещением водорода ионом лития в 5-окси группе и дополнительной координацией с карбонильной группой  $\gamma$ -пирона. Следовательно, для него можно предположить островную структуру с дополнительной координацией иона лития с молекулами воды и кислородными атомами  $\gamma$ -пирона. К полосам поглощения связей Li-O можно отнести полосы в области  $480$  и  $820 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительным свидетельством участия в координации карбонила  $\gamma$ -пирона является углубление окраски комплекса (от желтой для монозамещенного, до оранжевого – для бизамещенного).

Выделенные комплексы кальция и магния с КК состава 1:1 по данным ИК спектроскопии также имеют линейную структуру IV с дополнительной координацией по атому кислорода 5-оксигруппы. Соединений кальция и магния с КК состава 2:1 обнаружено не было.

#### *Таутомерные формы КК и её соединений в растворе и твердом виде*

Помимо протолитического равновесия, разобранный выше, КК способна образовывать и различные таутомерные формы. Так, по данным ряда авторов КК в растворе и твердом виде может существовать в  $\alpha$ -дикетонной форме (V):



Проведенное нами исследование водных растворов КК методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  не подтверждает справедливость вышеприведенной схемы в растворе. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  водного раствора КК наблюдаются только два сигнала равной интенсивности от протонов в положении (3) и (6). Зависимость химических сдвигов от величины рН показана на рис 5. Равенство интегральных интенсивностей сигналов протонов в положении (3) и (6) позволяет заключить, что в водном растворе во всем исследованном диапазоне рН таутомерное равновесие практически полностью смещено в сторону формы I.

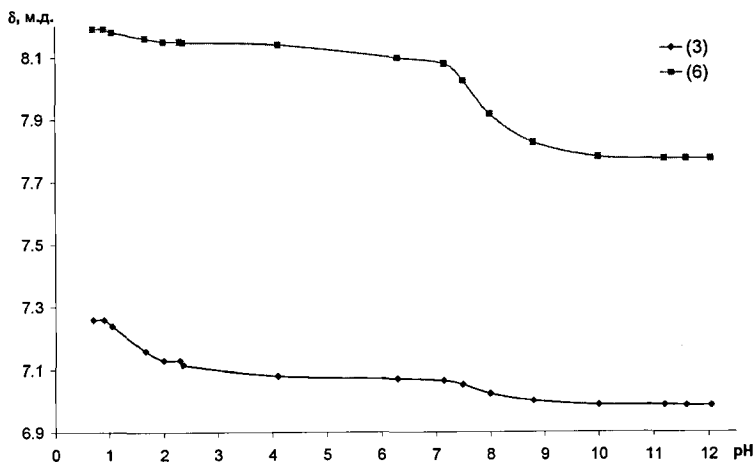


Рисунок 5 – Зависимость химических сдвигов протонов КК от величины рН водного раствора

Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  для некоторых значений рН приведены в табл. 1 в сравнении с данными для раствора в ДМСО- $d_6$ , в котором карбоксильная группа ионизирована незначительно. Смещение сигнала атома углерода в положении (7) в слабое поле наблюдается и при дальнейшем

депротонировании карбоксильной группы (рН 4,11). При последующем увеличении рН начинается депротонирование гидроксогруппы пиридинового кольца (рН 6,89), что приводит к стабилизации электронной системы и увеличению электронной плотности на ядре атома углерода (7).

Таблица 1 – Величины химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  КК в водном растворе.

Атом	рН 2,29	рН 4,11	рН 6,89	рН 8,38	ДМСО
(2)	157,34	158,65	157,30	156,92	152,6
(3)	115,04	114,47	113,96	113,75	115,6
(4)	177,07	178,02	179,73	180,05	173,3
(5)	146,37	146,14	150,91	151,64	147,3
(6)	142,25	142,07	142,41	142,33	140,4
(7)	164,60	165,33	166,06	166,08	160,5

Смещение сигналов атомов углерода в положении (4) и (5) соответствует депротонированию гидроксильной группы пиридинового кольца. В отличие от протонных спектров при увеличении рН изменения положения сигналов углерода в положениях (3) и (6) практически не наблюдается. В таблице 2 приведены данные  $^{13}\text{C}$  (CP MAS) для КК и ее дизамещенных солей в сравнении с данными для водного раствора при значении рН = 2,29.

Таблица 2 – Величины химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  КК и ее солей в твердом виде (CP-MAS 15 кГц) в сравнении со сдвигами  $^{13}\text{C}$  КК в водном растворе.

атом	Раствор (рН 2,29)	Кислота	Коменат лития	Коменат натрия
(2)	157,34	156,75	155,00	147,97
(3)	115,04	111,79	114,31	109,13
(4)	177,07	171,59	183,58	179,82
(5)	146,37	148,32	-	-
(6)	142,25	142,33	142,79	136,24
(7)	164,60	156,75	157,20	155,09

В спектроскопии ЯМР твердого тела спектры  $^1\text{H}$  MAS органических молекул при умеренных частотах вращения (до 20 кГц) обычно плохо разрешены вследствие сильного диполь-дипольного взаимодействия. Для коеновой кислоты в указанном диапазоне также не удалось получить

удовлетворительного разрешения. Поэтому были опробованы несколько методик подавления диполь-дипольного взаимодействия. Для исследуемых объектов оптимальной оказалась методика wPMLG3. Коэффициент масштабирования составлял 0,597. Спектры КК и ее литиевых и натриевых солей приведены на рис. 6.

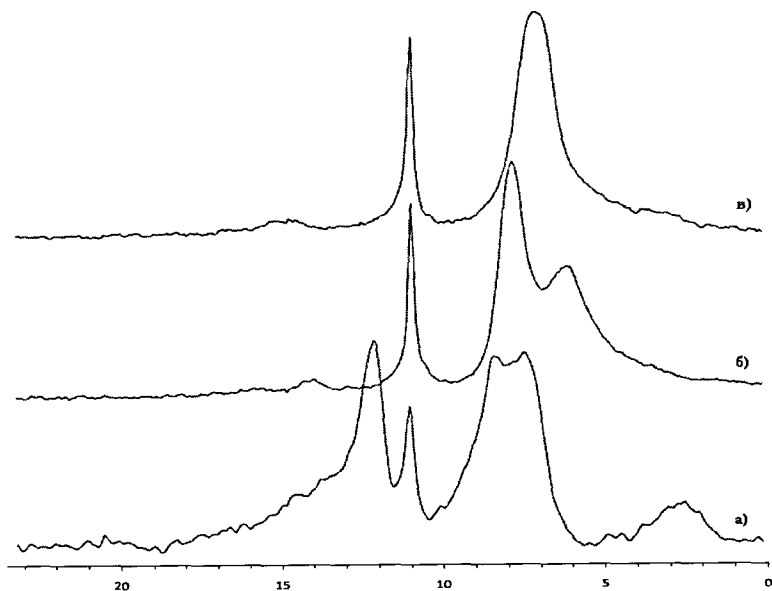
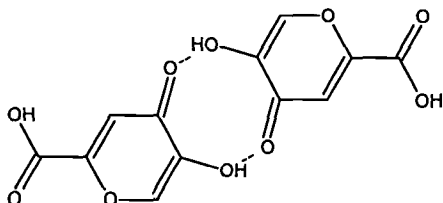


Рисунок 6 – Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  порошков: а) КК, б) комената лития и в) комената натрия.

В спектре КК наблюдается два сигнала протонов в положениях (3) и (6) (7,2 и 8,5 м.д., соответственно), широкий сигнал на ~3 м.д. (координационная и адсорбированная  $\text{H}_2\text{O}$ ) и сигнал на 12,5 м.д. карбоксильной группы, сливающийся с широким сигналом группы ОН пиридинового кольца. Положение сигналов протонов в положении (3) и (6) в порошке коррелирует со значениями, полученными для водного раствора при  $\text{pH} < 1$  (7,27 и 8,19 м.д. соответственно). Таким образом, по структуре в твердом состоянии коменовая кислота мало отличается от аналогичных производных  $\gamma$ -пиринов. Она состоит из димеров, образованных за счет двух водородных связей по карбонильному

кислороду и гидроксилу пиранового кольца, что согласуется с данными ИК спектроскопии. В свою очередь, такие димеры могут сшиваться с образованием сэндвичевых структур, в которых кетонные группы одной молекулы связаны с карбоксильной группой другой молекулы, образуя структуры, аналогичные коричной кислоте.



В спектрах солей сигналы протонов  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$  групп исчезают. Это согласуется со спектрами  $^{13}\text{C}$ , в которых наблюдаются существенные слабopольные сдвиги сигналов атомов углерода в положениях (4) и (7) (табл. 3). В протонных спектрах твердого комената натрия сигналы обоих протонов накладываются друг на друга, а у комената лития наблюдается два сигнала протонов с интенсивностью 2:1, что может свидетельствовать о нахождении КК в твердом комплексе в  $\alpha$ -дикетонной форме. Явное отличие между спектрами литиевой и натриевой солей проявляется и в спектрах  $^{13}\text{C}$ . Например, слабopольный сдвиг сигнала атома углерода в положении (5) незначителен для соли натрия, в отличие соли лития.

В дополнение к данным  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  были получены спектры ЯМР на ядрах  $^7\text{Li}$  и  $^{23}\text{Na}$  (Рис. 7). Ион лития имеет наибольшую из всей группы поляризирующую способность. Отношение заряда к радиусу у него такое же, как и у магния, что объясняет сходство их химических свойств. Статический спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  представляет собой широкий сигнал. В спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  MAS происходит существенное сужение сигнала, но тонкая структура не проявляется.

Спектры  $^{23}\text{Na}$  чувствительны главным образом к окружению иона (положение, геометрия и тип координирующих групп), а также межатомных



расстояний Na – O.В спектре  $^{23}\text{Na}$  MAS комената натрия наблюдается уширенный за счет квадрупольного взаимодействия сигнал. Для разделения сигналов был получен MQ-MAS спектр (3Q-MAS Z фильтрацией). На рис. 7 приведена проекция сигнала на ось  $F_2$ . В нем наблюдается два сигнала, соответствующих координации иона  $\text{Na}^+$  соответственно карбоксильной и хслатной группой пиренового кольца.

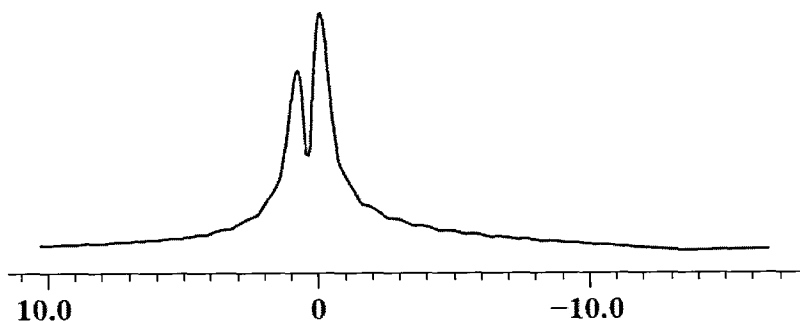


Рисунок 7 – ЯМР  $^{23}\text{Na}$  MQ-MAS комената натрия.

Таким образом, проведенное исследование форм и структуры КК и ее солей с  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  в растворе и твердом состоянии позволяет заключить, что при переходе из твердого состояния в раствор геометрическая структура КК существенным образом не изменяется. Основные изменения, наблюдаемые в спектрах ЯМР, обусловлены депротонированием соответствующих групп; собственно геометрия  $\gamma$ -пиренового кольца практически не изменяется.

Структура дизамещенных солей натрия и лития в твердом состоянии различна. Это объясняется тем, что в отличие от натриевой соли в образовании комената лития участвует дикетонная форма кислоты. Высказанное предположение хорошо согласуется с результатами проведенных нами квантовомеханических расчетов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы особенности комплексообразования коеновой кислоты с ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Определены формы связывания коеновой кислоты и состав образующихся комплексных соединений. Методами потенциометрического титрования определены константы диссоциации коеновой кислоты и константы образования коенатов состава 1:1 и 2:1. Показано, что в ряду изученных металлов наиболее прочные комплексы с полностью депротонированной формой коеновой кислоты образуют ионы магния и кальция. Ионы лития образуют малоустойчивые комплексы, ионы натрия комплексов с коеновой кислотой не образуют.
2. Синтезированы и выделены в твердом виде соединения коеновой кислоты с ионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  состава  $\text{M}(\text{HA})\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2\text{A}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Методами элементного анализа, термогравиметрии и ИК спектроскопии установлен их состав и строение. Показано, что комплексы ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  состава 1:1 имеют линейную структуру. Соединения лития и натрия состава 2:1 имеют островную структуру, соединений магния и кальция состава 2:1 не обнаружено. Геометрия изученных соединений была подтверждена теоретическим расчетом полуэмпирическим методом
3. По данным ИК спектров коеновая кислота в твердом виде присутствует в виде димеров:  $\nu_{\text{OH}} = 3300\text{-}2600 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=O}} = 1740 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}} = 3350 \text{ см}^{-1}$ , 5-оксигруппа связана внутримолекулярной водородной связью с кетогруппой ( $\nu_{\text{C=O}} = 1650 \text{ см}^{-1}$ ). Монозамещенные комплексные соединения ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  образуются за счет взаимодействия ионов металлов с карбоксильной и карбонильной группами ( $\nu_{\text{C=O}} = 1620 \text{ см}^{-1}$ ) и предположительно имеют линейную структуру. Бизамещенный комплекс лития образуется замещением иона водорода в 5-оксигруппе и дополнительной координацией с карбонильной группой  $\gamma$ -пирона и имеет островную структуру. Натриевая бизамещенная соль коеновой

кислоты образуется за счет замещения атомов водорода карбоксильной и 5-окси групп коеновой кислоты.

4. По данным ЯМР спектров ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) в растворе и в твердом состоянии можно заключить, что при переходе из твердого состояния в раствор геометрическая структура коеновой кислоты существенно не меняется, что подтверждается данными квантовохимических расчетов. Основные изменения, наблюдаемые в спектре ЯМР, обусловлены депротонированием соответствующих групп. Структура комплексов в твердом состоянии различна: в отличие от комплекса натрия в образовании комплексов лития, магния и кальция участвует кетонная группа коеновой кислоты.

*Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:*

1. Пирогова, А.Н. Комплексные соединения иона лития с коеновой кислотой / А.Н. Пирогова, Р.В. Горохов, Ф.А. Колоколов, А.А. Сараджан, А.Я. Шурыгин, Н.Н. Буков // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. - № 12. – С. 30-32.
2. Волюнкин, В.А. Исследование коеновой кислоты и ее солей методом ЯМР / В.А. Волюнкин, А.Н. Пирогова, В.Т. Панюшкин, А.Я. Шурыгин // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. - №5. – С. 922-925.
3. Пирогова, А.Н. Хелатные комплексы коеновой кислоты / А.Н. Пирогова, Н.Н. Буков, Ф.А. Колоколов // Сборник тезисов I Международной молодежной школа-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. – Туапсе. – 2009. – С. 58.
4. Пирогова, А.Н. Коеновая кислота и координационные соединения на ее основе / А.Н. Пирогова, Н.Н. Буков, А.Я. Шурыгин, Ф.А. Колоколов, В.Т. Панюшкин // Материалы V Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. – Ростов-на-Дону. – 2009. – С. 235-236.
5. Исаева, Э.Л. Строение солей и комплексов коеновой кислоты по данным молекулярной спектроскопии / Э.Л. Исаева, М.Х. Шамсутдинова, А.Н. Пирогова, Р.Х. Чермит, Н.Н. Буков, А.Я. Шурыгин, В.Т. Панюшкин // Материалы X

- Международного семинара по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология). – Ростов-на-Дону, 2010. – С. 156.
6. Пирогова, А.Н. Дизайн комплексных соединений коеновой кислоты / А.Н. Пирогова, Т.В. Костырина, С.Л. Кузнецова, А.Я. Шурыгин, Н.Н. Буков // Сборник тезисов II Международной молодежной школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». – Туапсе. – 2010. – С. 64.
  7. Пирогова, А.Н. Соединения коеновой кислоты с ионами щелочных и щелочноземельных элементов / А.Н. Пирогова, Т.В. Костырина, С.Л. Кузнецова, А.Я. Шурыгин, Н.Н. Буков // Сборник тезисов VII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». – Туапсе. – 2010. – С. 115-116.
  8. Пирогова, А.Н. Строение и свойства соединений щелочных и щелочноземельных элементов с коеновой кислотой / А.Н. Пирогова, Н.Н. Буков, В.А. Волынкин, А.Я. Шурыгин, В.Т. Панюшкин // Материалы VI Международной конференции по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды. – Ростов-на-Дону. – 2011. – С. 148-149.
  9. Буков, Н.Н. Исследование взаимодействия коеновой кислоты с ионами лития(I) и натрия(I) в водном растворе / Н.Н. Буков, А.Н. Пирогова, В.А. Волынкин, А.Я. Шурыгин, В.Т. Панюшкин // Тезисы докладов XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Суздаль, 2011. – С. 291.

**Пирогова Анна Николаевна**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ  
КОМОНОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ  
ЩЕЛОЧНЫМИ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ**

Автореферат

---

Бумага тип. № 2. Печать трафаретная.  
Тираж 100 экз. Заказ № 920

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,  
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551