



УДК 544.142.2:546.47:546.881:547.4/8

*Азиза ГАЗИЕВА,*

*Докторант, PhD, Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан*

*E-mail: aziza\_analitik@mail.ru, ORCID: 0000-0002-3825-3164*

*Зулайхо СМАНОВА,*

*Профессор, DSc, Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан*

*Хафиза АБДУЛЛАЕВА,*

*Доцент, кандидат фармацевтических наук Ташкентский фармацевтический институт, Ташкент, Узбекистан*

*На основе рецензии доцента ТашФармИ, к.ф.н Б.Мухамедовой*

#### PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE COORDINATION BEHAVIOR OF GLUTARIC AND 4-PYRIDINE MONOCARBOXYLIC ACIDS IN Co(II) AND VO(II) COMPLEXES

Annotation

In this article, the physicochemical properties and structure of mixed-ligand coordination compounds formed by Co(II) and VO(II) ions with bioligands, glutaric and 4-pyridinemonocarboxylic acids, were analyzed using elemental analysis, powder X-ray diffraction, IR spectroscopy, and thermal analysis.

**Keywords:** glutaric acid, pyridine monocarboxylic acids, physicochemical properties, thermal stability, monodentate.

#### Co(II) VA VO(II) KOMPLEKSLARIDA GLUTAR VA 4-PIRIDINMONOKARBON KISLOTALARINING KOORDINATSION XUSUSIYATINING FIZIK-KIMYOVIIY TAVSIFI

Annotatsiya

Ushbu maqolada Co(II) va VO(II) ionlarining bioligandlar – glutar va 4-piridinmonokarbon kislotalari bilan hosil qilgan aralash ligandli koordinatsion birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari va tuzilishi element tahlil, rentgen fazoviy tahlil, IQ spektroskopiyasi va termogravimetrik tahlil usullari yordamida tahlil qilindi.

**Kalit so'zlar:** glutar kislotasi, piridinmonokarbon kislotalari, fizik-kimyoviy xossa, termik barqarorlik, monodentat.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КООРДИНАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЛУТАРОВОЙ И 4-ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ В КОМПЛЕКСАХ Co(II) И VO(II)

Аннотация

В данной статье с помощью элементного анализа, порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и термического анализа были проанализированы физико-химические свойства и структура координационных соединений со смешанными лигандами, образованных ионами Co(II) и VO(II) с биолигандами - глутаровой и 4-пиридинмонокарбонической кислотами.

**Ключевые слова:** глутаровая кислота, пиридинмонокарбонические кислоты, физико-химические свойства, термическая стабильность, монодентатность.

**Введение.** В последние годы координационная химия перешла от синтеза структурных аналогов к целенаправленному созданию металлофармацевтиков [1]. Особое внимание уделяется комплексам переходных металлов с полидентатными лигандами, включая основания Шиффа и тиосемикарбазиды [2–5]. Координация металла, особенно Co(II) и VO(II), повышает биологическую активность лигандов за счёт фиксации их конформации и образования дополнительных координационных взаимодействий.

Соединения ванадия рассматриваются как перспективные препараты для лечения сахарного диабета [6,7]. Комплексы оксованадия проявляют высокую цитотоксичность в отношении клеток рака толстой кишки, печени и молочной железы [8–10]. Их действие связано с арестом клеточного цикла, деполяризацией митохондрий, изменением клеточного метаболизма и взаимодействием с ДНК [11]. Кроме того, оксованадиевые комплексы исследуются как потенциальные средства для терапии болезни Альцгеймера [12].

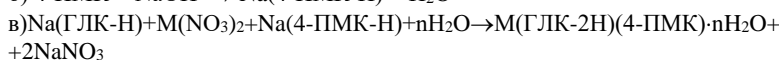
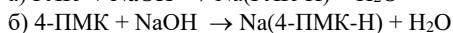
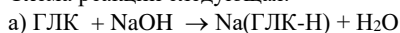
Согласно литературным данным, комплексы Co<sup>2+</sup> с биоактивными лигандами также проявляют перспективные фармакологические свойства, в частности при лечении анемии [13].

Целью настоящего исследования являлись синтез и изучение состава, строения и физико-химических свойств координационных соединений VO(II) и Co(II) с глутаровой и 4-пиридинмонокарбонической кислотами.

**Материалы и методы.** Индивидуальность выделенных комплексов изучено сравнением рентгенограммы исходного вещества и комплексного соединения, которые получали на дифрактометре Дрон-УМ-1 с Cu-антикатодом. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре «PERKIN-ELMER» в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> и Фурье-спектрометр IRTracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония) в комплексе с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 с призмой diamond/CoSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел - 4000÷400 см<sup>-1</sup>; разрешение - 4 см<sup>-1</sup>, чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду). Температуру плавления полученных комплексов определяли на приборе ТУ-25. Термическое исследование проводили на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОН» (Венгрия).

Описание методов синтеза и изучение смешаннолигандных комплексов кобальта и ванадила с глутаровой и 4-пиридинмонокарбоновой кислотами приведены в работах [14-15].

Схема реакции следующая:



**Результаты и их обсуждение.** Для установления чистоты и индивидуальности полученных комплексов сняты их рентгенограммы. Рентгенограммы лигандов резко отличаются от токовых синтезированных комплексов, что подтверждает их индивидуальность и чистоту.

Состав выделенных соединений установлен элементным анализом и также изучены их некоторые физико-химические свойства (таб. 1,2)

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексных соединений

Комплекс	Найдено, %			Вычислено, %		
	Me	N	H <sub>2</sub> O	Me	N	H <sub>2</sub> O
VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	18,78	4,48	5,60	18,81	4,49	5,7
Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	17,80	4,12	5,29	17,87	4,24	5,45

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства комплексных соединений

Соединение	Тпл. °С	Цвет	Выход %	Растворимость в г/100г воды
Глутаровая кислота (ГЛК)	132	Белый	-	53,9
4-пиридинмонокарбоновая кислота (4-ПМК)	117	Белый	-	0,01
VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	258	Серый	80	0,04
Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	234	Бежевый	89	0,06

При изучении смешаннолигандных координационных соединений кобальта и ванадила с глутаровой и 4-пиридинмонокарбоновой кислотами, было установлено хорошая совместимость лигандов в координационной сфере металлов. При этом глутаровая кислота проявляет тетраденатность, а 4-пиридинмонокарбоновая кислота, в зависимости от природы металла-комплексообразователя, бидентатность либо моноденатность.

Для установления способа координации глутаровой и 4-пиридинмонокарбоновой кислот, а также в известной степени строения синтезированных комплексных соединений изучены их ИК спектры поглощения. Приведены частоты (см<sup>-1</sup>) некоторых полос поглощения лигандов и их комплексных соединений с цинком и ванадилем в таблице 3.

Таблица 3

Частоты (см<sup>-1</sup>) некоторых полос поглощения ИК спектров комплексов кобальта и ванадила с глутаровой, 4-пиридинмонокарбоновыми кислотами

Соединения	$\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$	$\nu(\text{C=O}) \nu_{\text{as}}(\text{COO}) \nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{кольца})$	$\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{кольца})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
4-ПМК	-	1712	1616 1565	-	1028	-
Na(4-ПМК-Н)	-	1633 1386	1600 1556	-	1029	-
VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	-	1709 1614 1410	1600п 1556	-	1095	457 560
Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	2600-3400	1585 1384	перек 1480	1543	1059	460

В ИК-спектре глутаровой кислоты наблюдаются полосы  $\nu(\text{OH})$  при 3047 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CH}_2)$  при 2955–2600 см<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=O})$  при 1696 см<sup>-1</sup> и  $\nu(\text{C-O})$  при 1206 см<sup>-1</sup>. Полосы в области 1434–1162 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям СН<sub>2</sub>-групп. Для 4-пиридинмонокарбоновой кислоты характерны широкие полосы 2400–3400 см<sup>-1</sup> и полосы при 1712, 1336 и 1232 см<sup>-1</sup>, свидетельствующие о димеризации карбоксильных групп. Полосы 1616, 1565 и 1029 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям пиридинового кольца.

В спектре комплекса Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H<sub>2</sub>O полосы ассоциированных кислот исчезают и появляются полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  при 1633–1585 и ~1385 см<sup>-1</sup>, что указывает на координацию карбоксилатных групп с металлом. Значения  $\Delta\nu(\text{COO}^-)=201\text{--}248$  см<sup>-1</sup> свидетельствуют о бидентатном характере координации. Пиридиновый атом азота протонирован и в координации не участвует, что подтверждается полосами пиридиния при 1552–1537 см<sup>-1</sup> и смещением деформационных колебаний кольца.

Для комплекса VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H<sub>2</sub>O характерно присутствие как карбоксилатных, так и карбоксильных полос при 1614, 1410 и 1709 см<sup>-1</sup>, что указывает на координацию глутаровой кислоты в депротонированной форме и сохранение молекулярной формы 4-ПМК. Отсутствие полос пиридиния и смещение полосы  $\delta(\text{кольца})$  подтверждают координацию через атом азота пиридинового кольца. Интенсивная полоса  $\nu(\text{V=O})$  при 970 см<sup>-1</sup> соответствует шестикоординационному состоянию ванадия.

На основании ИК-спектроскопических и термических данных установлено, что комплексы имеют октаэдрическое окружение металла, а молекулы воды являются внешнесферными. Глутаровая кислота координируется тетраденатно в обоих комплексах, тогда как 4-пиридинмонокарбоновая кислота проявляет бидентатность в комплексе кобальта и моноденатность через атом азота в комплексе ванадила.

Термический анализ показал умеренную стабильность соединений. Для комплекса Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H<sub>2</sub>O удаление воды наблюдается при ~210 °С, а дальнейшее разложение происходит при 378–550 °С. В комплексе VO(ГЛК-

2H)(4-ПМК)·H<sub>2</sub>O дегидратация протекает при 160–180 °С, разложение начинается при ~298 °С. Полученные данные позволяют предположить полимерное строение комплекса кобальта и димерное строение комплекса ванадила.

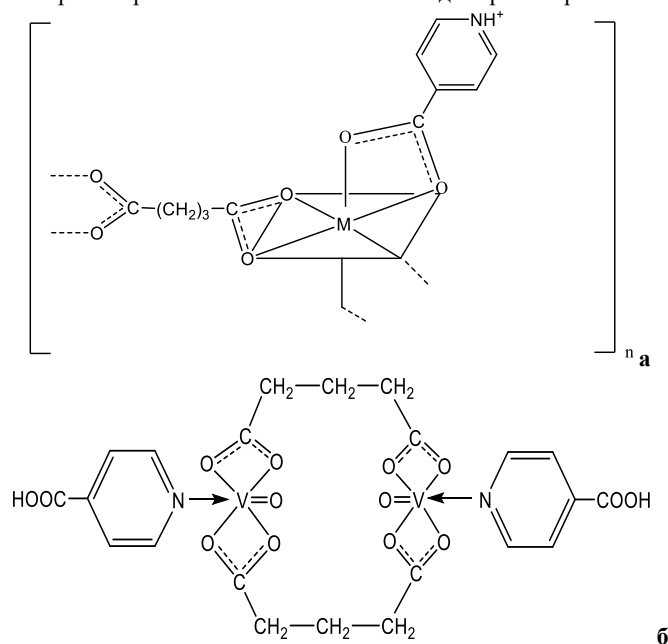


Рисунок 1. Предполагаемая полимерная структура комплекса кобальта (а) и димерная структура комплекса ванадила (б)

Таблица 4. Сравнительный анализ координационного поведения глутаровой и 4-пиридинмонокарбоновой кислот в комплексах Co(II) и VO(II)

Параметр	Co(ГЛК-2H)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O	VO(ГЛК-2H)(4-ПМК)·H <sub>2</sub> O
Геометрия координационной сферы	Октаэдрическая	Искажённо-октаэдрическая (за счёт фрагмента V=O)
Функциональные аналитические группы глутаровой кислоты	Тетрадентатная (через две депротонированные карбоксилатные группы)	Тетрадентатная (через две депротонированные карбоксилатные группы)
Функциональные аналитические группы 4-пиридинмоно- карбоновой кислоты	Бидентатная карбоксилатная; атом N пиридина протонирован и в координации не участвует	Монодентатная через атом N пиридинового кольца
$\Delta\nu(\text{COO}^-)$ , см <sup>-1</sup>	201–248 (характерно для бидентатной координации)	~204 (бидентатная координация глутарата)
Полоса $\nu(\text{M-O})$ , см <sup>-1</sup>	Наблюдается (Co-O)	Наблюдается (V-O)
Полоса $\nu(\text{M-N})$ , см <sup>-1</sup>	Не выявлена	560 (V-N)
Полоса $\nu(\text{V=O})$ , см <sup>-1</sup>	Отсутствует	Интенсивная полоса ~970
Предполагаемое строение в твёрдом состоянии	Полимерное	Димерное
Термическая устойчивость	Умеренная	Умеренная
Ключевая особенность	Характерен хелатный способ связывания карбоксильной группы	Определяющая роль ванадильной группы V=O

**Заключение.** Новые смешаннолигандные комплексы Co(II) и VO(II) с глутаровой и 4-пиридинмонокарбоновой кислотами были охарактеризованы методами элементного анализа, порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и термического анализа. Полученные данные позволили установить состав, способы координации и структурные особенности соединений.

ИК-спектроскопия показала, что глутаровая кислота в обоих комплексах координируется через депротонированные карбоксилатные группы как полидентатный лиганд. В комплексе Co(II) глутарат и 4-пиридинмонокарбоксилат проявляют преимущественно бидентатную координацию, что подтверждается значениями  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  и исчезновением полос ассоциированных карбоксильных групп. Термический анализ свидетельствует о наличии внешнесферных молекул воды и октаэдрическом окружении Co(II), способствующем формированию полимерной структуры.

В комплексе VO(II) координационное поведение определяется наличием группы V=O. Глутаровая кислота координируется тетрадентатно, тогда как 4-пиридинмонокарбоновая кислота сохраняется в молекулярной форме и связывается через атом азота пиридинового кольца. Это подтверждается наличием полос карбоксильных и карбоксилатных групп, отсутствием полос пиридиния и интенсивной полосой  $\nu(\text{V=O})$  при ~970 см<sup>-1</sup>. Полосы  $\nu(\text{V-O})$  и  $\nu(\text{V-N})$  дополнительно подтверждают предложенную схему координации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Frei A. Metal complexes as a promising source for new antibiotics // Chem. Sci. 2020. T. 11, № 10. С. 2627–2639. DOI: 10.1039/C9SC06460E.
- Yadav A., Yadav S., Kamboj A., Phogat B., Poonia K. Bioactivity profile of Schiff Base complexes of copper, cobalt, zinc, and nickel: A five-year review // Inorg. Chem. Commun. 2025. T. 181. С. 115151. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.115151.
- Parveen S. Biophysical and theoretical investigation of benzo[c]coumarin functionalized Schiff base with human serum albumin // Chem. Pap. 2021. T. 75, № 6. С. 2339–2351. DOI: 10.1007/s11696-020-01496-5.

4. Deswal Y. Cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of thiadiazole based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization, DFT, antidiabetic and molecular docking studies // *J. Mol. Struct.* 2022. T. 1253. C. 132266. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132266.
5. Chaudhary A. Explorative study of a new Schiff base and its Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> complexes: synthesis, characterization, antimicrobial, anticancer, DNA cleavage activities and DFT calculations // *Inorg. Chem. Commun.* 2026. T. 186. C. 116179. DOI: 10.1016/j.inoche.2026.116179.
6. Begum A. A comprehensive review of anti-diabetic activity of vanadium-based complexes via PTP-1B inhibition mechanism // *Results Chem.* 2023. T. 6. C. 101154. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101154.
7. Alsuhaibani A. M., AlShawi A. H., Gaber A., Shakya S., Refat M. A theoretical study on a new drug combines between vanadyl sulfate and vitamin E in a single component: A novel antioxidant medication in female reproductive health // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2024. DOI: 10.4314/bcse.v38i4.14.
8. Deswal Y. Cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of thiadiazole based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization, DFT, antidiabetic and molecular docking studies // *J. Mol. Struct.* 2022. T. 1253. C. 132266. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132266.
9. Ismail K., Behzad M., Ghasemi L., Hassan S. Design, synthesis, and molecular docking of VO(II)-chitosan Schiff base nanoparticles for targeted colon cancer, antidiabetic, and antimicrobial applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2025. C. 147138. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.147138.
10. Lopes J. и др. Novel 8-Hydroxyquinoline-Derived V(IV)O, Ni(II), and Fe(III) Complexes: Synthesis, Characterization, and In Vitro Cytotoxicity Against Tumor Cells // *Inorganics.* 2025. DOI: 10.3390/inorganics13050150.
11. El-Gammal O., El-Nawawy M., Gomaa H., Ismael B. Synthesis, spectral, DFT, intrinsic constant of DNA binding and antioxidant activity of vanadyl (IV)<sup>2+</sup> complexes of a symmetrical bis thiosemicarbazides // *J. Mol. Struct.* 2023. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.135335.
12. Ashraf T., Ali B., Qayyum H., Haroone M. S., Shabbir G. Pharmacological aspects of schiff base metal complexes: A critical review // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. T. 150. C. 110449. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110449.
13. Fabbri L. Beauty in Chemistry: Making Artistic Molecules with Schiff Bases // *J. Org. Chem.* 2020. T. 85, № 19. C. 12212–12226. DOI: 10.1021/acs.joc.0c01420.
14. Gazieva A., Shabilalov A., Fatkhullaeva M. Synthesis, study of the structure and acute toxicity of the coordinating compounds of Co(II) with succinic and pantotenic acids. // *Pharmacology OnLine.* 2021. T.2. C. 1346-1355.
15. Gazieva A., Shabilalov A., Fatkhullaeva M., Pulatova G. Synthesis and study of coordinating compounds of VO(II), Ni(II) and Co(II) with glutaric and 3-pyridinemonocarboxylic acids // *UniChem.* 2022. T. 98, № 8–2. DOI: 10.32743/UniChem.2022.98.8.14114.