

2009-7

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.02.07.359

На правах рукописи
УДК 577.164.13:546'47'48'56'71'73'.543.5(043.3)

БЕРДАЛИЕВА ЖЫЛДЫЗ ИМАКЕЕВНА

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТОВ И НИТРАТОВ
БИВАЛЕНТНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДОКСИНОМ,
ИХ СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек 2008

Работа выполнена в лаборатории неорганической и физической химии Института химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики.

Научный руководитель: доктор химических наук, академик НАН КР Сулайманкулов Какин Сулайманкулович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор КазГУ Нурахметов Немеребай Нурахметович

кандидат химических наук, доцент
Рапкомова Раильда Рапкомовна

Ведущая организация: факультет химии и химической технологии КНУ им. Ж. Баласагына

Защита диссертации состоится 26 декабря 2008 года в 9⁰⁰ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.07.359 при Институте химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики (соучредитель: Ошский государственный университет Министерства образования и науки Кыргызской Республики) по адресу: г. Бишкек, проспект Чуй 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а.

Автореферат разослан «25» *ноября* 2008г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник



Ахматова Ж.Т.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В связи с бурным развитием бионеорганической химии особое значение придается изучению координационных соединений переходных металлов с полиидентатными полифункциональными, гетероциклическими лигандами. Интерес к этим органическим молекулам связан с тем, что они обладают различным набором донорных атомов, разнообразными стереохимическими свойствами, а их хелаты широко распространены в живой природе, где играют важную биологическую роль (Bonfada, E., de Oliveira, G. M., Back, D. F. & Lang, E. S. //Z. Anorg. Allg. Chem., 2005).

Изучение процессов, протекающих в организме с участием переходных металлов, может иметь большое значение для профилактики и лечения ряда заболеваний. Некоторые заболевания связаны с нарушением всасывания и выведения микроэлементов из организма, и вылечиваются они с помощью комплексообразующих хелатирующих веществ (Бонева М. Коорд. съед. на вит. В₆ с йоните на железо (II) и железо (III). Габрово, 2002).

Среди органических лигандов несомненную ценность представляют азотсодержащие реагенты. Комплексообразование солей металлов с азотсодержащими лигандами находят широкое применение в медицине, сельском хозяйстве, аналитической химии и т.д. Большое внимание уделяется синтезу новых соединений меди, кобальта, никеля и т.д., которые выполняют функции микроэлементов в растительных и животных организмах и необходимы для их нормального развития. Во многих случаях комплексные соединения микроэлементов с органическими биоактивными лигандами обладают более высокой биологической активностью, чем их исходные компоненты (Я.Д. Фридман. Бионеорганическая химия витаминов. – Бишкек: Илим, 1991). Поэтому поиск и синтез новых малотоксичных и высокоактивных комплексных соединений является весьма актуальной проблемой.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является получение комплексов пиридоксина с солями бивалентных переходных металлов, изучение их физико-химических свойств, состава и строения. Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- проведение систематических исследований взаимодействия солей бивалентных переходных металлов с пиридоксином методом растворимости;
- установление концентрационных пределов образования, характера растворения в воде и оптимальные условия кристаллизации комплексов из насыщенных растворов;
- синтез и исследование свойств координационных соединений современными физико-химическими методами с целью

определения их состава, установления природы химической связи и их строения;

- изыскание областей практического применения синтезированных комплексов, в частности испытание их в качестве биологически активных соединений;

Связь темы с планом научно – исследовательских работ. Работа выполнена в соответствии с планом НИР лаборатории неорганической и физической химии ИХ и ХТ НАН КР по проекту «Разработка технологии переработки металлических руд и минерального сырья. Получение новых неорганических материалов», № государственной регистрации 0001645 (2001-2005гг.) и по проекту: «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов», № государственной регистрации 0003939 (2006-2011гг.).

Научная новизна. Впервые проведено систематическое изучение растворимости в тройных водно-солевых системах, содержащих пиридоксин, нитраты и сульфаты кобальта, никеля, меди, цинка, марганца и кадмия. Установлено образование одиннадцати новых комплексных соединений, определены концентрационные пределы их существования и тип растворимости в воде. Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов установлены способ координации лиганда к металлу-комплексобразователю, строение и структура отдельных координационных комплексов. Рентгеноструктурным анализом исследованы кристаллические структуры комплексов: $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$, $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$.

Сведения о кристаллических структурах депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC №689717- $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$; CCDC №689718- $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$.

Комплексное соединение $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ испытано на биологическую активность с целью выяснения возможности использования в практике.

Практическая ценность работы. Синтезированное соединение $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ подвергалось биологическому испытанию на лабораторных животных. Установлено, что данный комплекс, обладая низкой токсичностью, не оказывает отрицательного влияния на организм животных и вместе с тем усиливает метаболические процессы в организме. В результате биохимических исследований дано заключение, что комплекс является биостимулятором и может быть использован как витаминно-минеральная добавка к основному рациону животных.

Основные положения, выносимые на защиту.

- синтез одиннадцати координационных соединений пиридоксина с сульфатами и нитратами кобальта, никеля, меди, марганца, цинка и кадмия в водно-насыщенной среде и итоги исследования их на идентификацию, определение состава и строения.
- результаты исследования синтезированных комплексов различными физико-химическими методами: спектрального, элементного, пикнометрического, термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов.
- новый биостимулятор - биологически активное комплексное соединение $CuSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$.

Личный вклад соискателя. Автором собран и проанализирован обширный литературный материал по химии комплексных соединений солей металлов с пиридоксинном. Впервые проведено систематическое исследование по взаимодействию пиридоксина с неорганическими солями методом растворимости. Установлен состав, определены физико-химические свойства и структуры полученных соединений.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на международной конференции «Модернизация высшей школы в переходный период: состояние и перспективы», посвященной к 50-летию КГПУ им. И.А. Арабаева (Бишкек, 2002), на международной научно-практической конференции «Биотехнология в мире животных и растений», посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Н. Луцкихина (Бишкек, 2005), на республиканской конференции «Физиков а тиббий биологик фанларнинг долзарб муаммолари» (Самарканд, 2005), на заседании Малого ученого совета ИХ и ХТ НАН КР (Бишкек, 2008г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных статей, получен акт испытания.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературной и экспериментальной частей, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложения. Содержит 26 таблиц, 44 рисунка. Библиографический указатель включает 112 источников отечественных и зарубежных работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из введения, двух глав, выводов и списка используемой литературы.

Во введении обоснована актуальность исследований, кратко изложена цель работы, практическая значимость и структура работы.

В первой части приведен обзор литературных данных по структуре, физико-химическим свойствам пиридоксина и его известных комплексных соединений. Представлены данные об отсутствии сведений по пиридоксिनновым соединениям, с так называемыми биологическими металлами, как медь, кобальт, цинк и др., разрозненные результаты взаимодействия с неорганическими солями в разных средах, полученные различными методами и физико-химические характеристики соединений, синтезированных препаративным методом.

Во второй части изложена методика эксперимента, результаты изучения растворимости и характера твердых фаз в одиннадцати тройных водно-солевых системах, содержащих пиридоксин, сульфаты и нитраты переходных элементов, а также экспериментальные данные по определению физико-химических свойств новых координационных соединений. Синтезированные комплексы исследованы методами спектрального, элементного, лихнометрического, термического, рентгенофазового и рентгеноструктурных анализов.

Изучение процессов взаимодействия в системах проводилось методом растворимости при 30°C. Равновесие в системах устанавливалось в течение 22-24 часов. Все анализы проб жидкой фазы и твердого «остатка» проводили в параллельных определениях. Содержание пиридоксина рассчитывали по количеству азота, найденного по методу Кьельдаля (Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э и др. Практик. руководство по неорг. анализу. – М.: Химия, 1966). Катионы определяли методом трилонометрического титрования в присутствии индикаторов эриохрома черного и мурексида. Состав твердых фаз в масс.% устанавливали графически по методу «остатков» Скрейнемаккера (Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1977).

ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicollet в области 4000-400 см⁻¹, в образцах, таблетированных с KBr. Рентгеновские данные получены на автоматическом дифрактометре Xcalibur S с CCD детектором (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1°, 2 Θ_{\max} =62°) при комнатной температуре.

Дериватограммы снимали в фарфоровых тиглях на дериватографе Q-1500D в атмосфере воздуха при нагревании от 20 до 1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Этанолом при этом служил Al₂O₃.

Результаты исследования

1. Равновесие в тройных водно-солевых системах

Исследование гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых системах: MeSO₄·C₈H₁₁O₃N·H₂O и Me(NO₃)₂·C₈H₁₁O₃N·H₂O, где Me=Cu(II),

Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II) проведено методом растворимости при 30°C.

В ходе изучения систем установлено, что сульфаты с пиридоксином в водной среде образуют соединения состава 1:1 (Mn), 1:2 (Co, Ni) и 1:2:2 (Cu, Zn, Cd), нитраты 1:1 (Zn, Cd) и 1:2 (Cu, Co, Ni). В качестве типичных примеров на рис.1 и 2 представлены диаграммы растворимости двух тройных систем.

Изотерма растворимости системы MnSO₄·C₈H₁₁O₃N·H₂O характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации, две крайние ветви соответствуют выделению в твердую фазу исходных компонентов, средняя – MnSO₄·C₈H₁₁O₃N. Соединение кристаллизуется в концентрационных пределах 20,20-20,64 масс.% пиридоксина и 17,57-35,72 масс.% сульфата марганца.

Диаграмма системы Cu(NO₃)₂·C₈H₁₁O₃N·H₂O содержит аналогичное количество ветвей кривой растворимости. Первая из них соответствует выделению в твердую фазу пиридоксина. Вторая – кристаллизации комплексного соединения Cu(NO₃)₂·2C₈H₁₁O₃N, область выделения которого находится между 12,04 и 33,08 масс.% нитрата меди, 18,48 и 15,89 масс.% пиридоксина. Затем следует участок изотермы, характеризующий выделение из раствора тригидрата нитрата меди.

Рассмотрение результатов изучения растворимости в системах, содержащих пиридоксин, сульфаты и нитраты меди, кобальта, никеля, цинка, кадмия и марганца позволяет установить, что все изученные соли образуют с пиридоксином комплексные соединения различного состава, окрашенные в цвет соответствующего катиона.

На основании диаграмм растворимости изученных нами систем установлено образование одиннадцати комплексных соединений. Все соединения конгруэнтно растворимы и выделены в кристаллическом виде, индивидуальность новых комплексных соединений подтверждена современными методами физико-химического анализа.

2. Физико-химическая характеристика синтезированных соединений

В целях установления индивидуальности полученных соединений, для выяснения состава, строения и способа координации лиганда к металлу-комплексобразователю, установленные в системах новые комплексные соединения всесторонне исследованы различными современными физическими методами.

С целью подбора индифферентного растворителя и для определения относительной плотности кристаллов была изучена их растворимость в органических растворителях. Определена относительная плотность

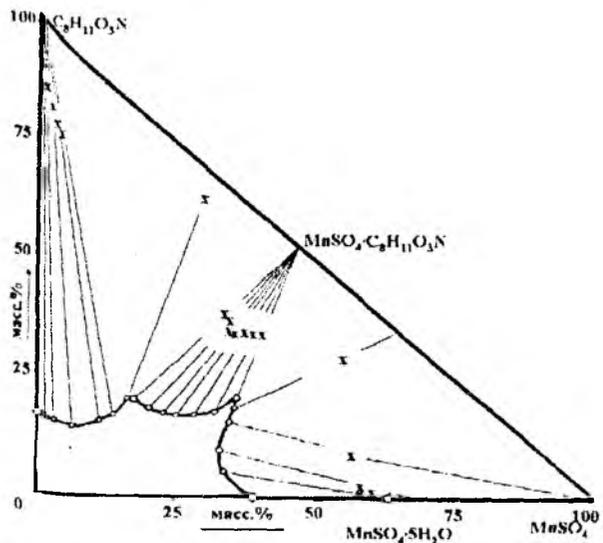


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $\text{MnSO}_4\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N-H}_2\text{O}$ при 30°C

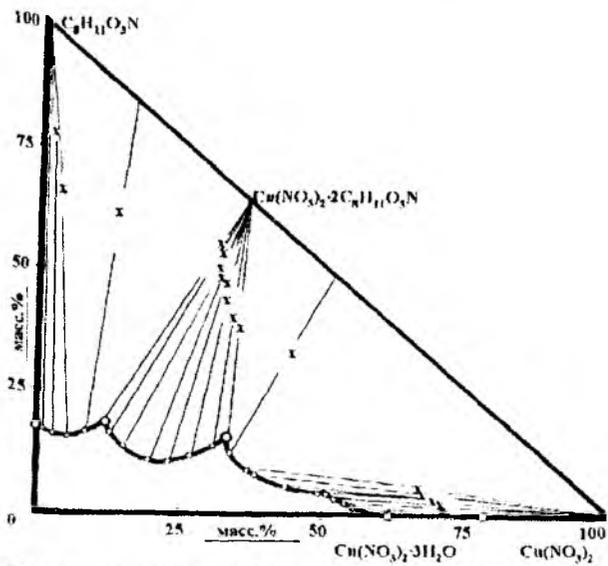


Рис.2. Диаграмма растворимости системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N-H}_2\text{O}$ при 30°C

кристаллов, в качестве индифферентного растворителя применен толуол. В результате установлено, что комплексы имеют менее уплотненные структуры, чем исходные соли биометаллов, и более плотные, чем пиридоксин. Исходя из значений относительной плотности, были рассчитаны удельные и молярные объемы комплексных соединений (табл.1).

Одним из наиболее важных методов исследования комплексных соединений является термический анализ, который позволяет качественно определить химические и физические превращения, происходящие с изменением температуры. Исходя из этого, была изучена термическая устойчивость свободного лиганда, а также синтезированных комплексных соединений.

Результаты термического анализа полученных соединений с нитратами и сульфатами Cu, Mn, Ni, Zn, Co и Cd показали, что полученные комплексы имеют более сложный характер термораспада. На рис. 3 и 4 представлены дериватограммы соединений: $\text{CuSO}_4\cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Процесс разложения начинается при более низких температурах, чем у исходного лиганда - пиридоксина. На кривых ДТА сульфатных комплексов наблюдаются незначительные эндотермические эффекты ($110\text{-}650^\circ\text{C}$), сопровождающиеся потерей массы, плавлением и разложением вещества, обусловленные, по-видимому, перестройкой кристаллической структуры. В гидратированных соединениях отщепление молекул воды происходит в интервале температур $110\text{-}190^\circ\text{C}$, а в пределах температур $220\text{-}450^\circ\text{C}$ разлагается молекула пиридоксина. Сильные экзотермические эффекты, отмеченные на дериватограммах при температурах около $190\text{-}650^\circ\text{C}$ в случае нитратных комплексов, вероятно, обусловлены процессами выгорания органической части продуктов термоллиза и разрушением нитратных групп вследствие образования промежуточных продуктов оксонитритов, которое может происходить со взрывом. Конечными продуктами термоллиза комплексов являются оксиды соответствующих металлов.

На основании исследования термического анализа синтезированных комплексных соединений можно заключить, что полученные соединения имеют свой набор термических характеристик, подтверждая тем самым индивидуальность синтезированных комплексов.

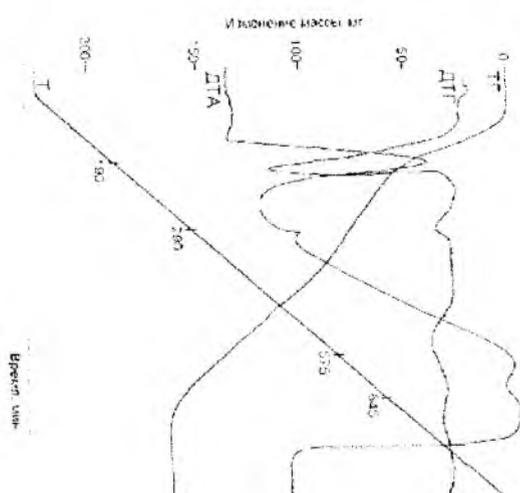
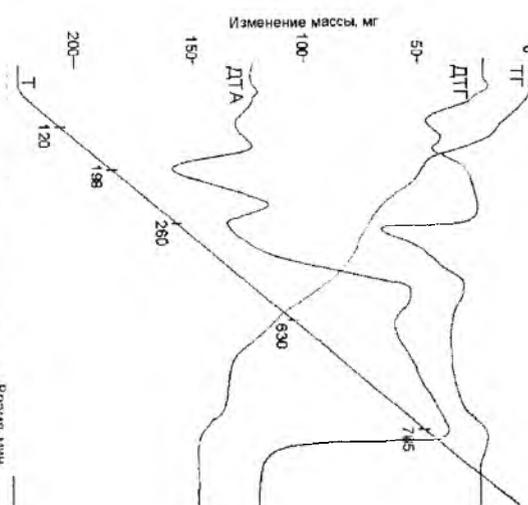
С целью выяснения конкурентно-координационных свойств донорных групп пиридоксина и определения строения его комплексов нами были выполнены детальные, обоснованные отнесения колебательных частот ИК спектров. При изучении ИК спектра чистого пиридоксина выявлено, что его колебательный спектр представляет собой очень сложную картину: в низкочастотной области при $3270\text{-}2630\text{cm}^{-1}$ наблюдаются интенсивные взаимоперекрывающиеся суммы полос валентных колебаний пиридиний-иона $\nu(\text{N}^+\text{H})$, гидроксильной группы $\nu(\text{OH}^-)$ и гетероцикла $\nu(\text{C-H})$. Такая растянутая область означает, что в кристаллическом состоянии молекулы

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментально найденные физико-химические константы синтезированных соединений

Соединение	Мол. вес, г/моль	Относит. плот-ть, г/см ³	Мол. объем, см ³ /моль	Удельн. объем, см ³ /г	Растворимость, г/100г				
					C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₆ H ₁₄	CHCl ₃	CCl ₄
CuSO ₄ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N·2H ₂ O	533,64	1,5723	339,40	0,6360	0,029	0,002	0,373	0,046	0,010
ZnSO ₄ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N·2H ₂ O	535,39	1,1158	479,82	0,8962	0,038	0,035	0,220	0,126	0,111
CdSO ₄ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N·2H ₂ O	582,41	2,0951	277,98	0,4773	0,013	0,011	0,508	0,554	0,051
CoSO ₄ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N	492,93	1,5736	313,24	0,6354	0,025	-	0,335	0,062	0,133
NiSO ₄ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N	492,69	1,5644	314,93	0,6392	0,120	0,042	0,196	0,033	0,101
MnSO ₄ ·C ₈ H ₁₁ O ₃ N	319,93	1,5752	203,10	0,6348	0,054	0,041	0,339	0,131	0,044
Cu(NO ₃) ₂ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N	525,54	1,4734	356,68	0,6787	0,052	0,0001	0,123	0,200	0,003
Co(NO ₃) ₂ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N	520,93	1,6535	315,02	0,6047	-	0,008	0,275	0,035	0,039
Ni(NO ₃) ₂ ·2C ₈ H ₁₁ O ₃ N	520,69	1,7210	302,55	0,5810	0,017	0,009	0,013	0,186	0,334
Zn(NO ₃) ₂ ·C ₈ H ₁₁ O ₃ N	358,39	2,0500	174,82	0,4878	-	-	0,008	-	0,046
Cd(NO ₃) ₂ ·C ₈ H ₁₁ O ₃ N	405,41	2,1592	187,75	0,4631	0,018	-	-	-	-

10

Рис. 4. Дериватограмма соединения Cu(NO₃)₂·2C₈H₁₁O₃NРис. 3. Дериватограмма соединения CuSO₄·2C₈H₁₁O₃N·2H₂O

11

пиридоксина ассоциированы благодаря образованию сильных внутримолекулярных водородных связей. Полосу при 1350cm^{-1} можно отнести к $\delta(\text{OH})$. Полосы при 2880 и 2830cm^{-1} относятся к $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$, а полосы при 1441 , 1414 и 1350cm^{-1} – к деформационным колебаниям метильной и метиленовой групп. Полосы поглощения валентного C-H ароматического колебания идентифицируются при 1618 , 1483 , 1282 , 1221 , 1085 , 1054 , 958 и 751cm^{-1} . Очень сильная по интенсивности полоса при 1020cm^{-1} относится к валентным колебаниям оксиметильных групп из-за наложения двух $\nu(\text{C-OH})$ групп. Полоса поглощения валентного колебания фенольного гидроксила проявляется в пределах частот 1252cm^{-1} .

При сравнительном анализе ИК спектров поглощения комплексов (рис. 5 и 6) отмечено, что при комплексообразовании происходит замещение протона фенольного гидроксила и присоединение к пиридиновому азоту. Протоинирование гетероатома азота N(1) пиридинового цикла приводит к появлению в ИК спектре очень интенсивной узкой полосы при $1540\text{-}1520\text{cm}^{-1}$ и растянутой широкой полосы в пределах частот $3450\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, характерных для деформационной и валентной колебаниям пиридиний-иона. Также в спектрах соединений исчезает полоса поглощения валентного колебания депротонированной фенольной группы, наблюдаемой в спектре некоординированного пиридоксина при 1252cm^{-1} и смещение частоты фенольной группы в область высоких частот до 1345cm^{-1} . Это указывает на образование фенолят-иона. Полоса поглощения оксиметильной группы $\nu(\text{C-O})$, наблюдаемая при 1020cm^{-1} , в расщепленном виде, смещается в длинноволновую область на $15\text{-}20\text{cm}^{-1}$.

При анализе ИК спектров сульфатных соединений состава $\text{MeSO}_4 \cdot 2\text{PN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) установлено, что геометрическое окружение катиона металла представляет собой октаэдрическую форму – с двумя атомами кислорода окси-, и оксиметильной групп двух молекул пиридоксина и двумя молекулами воды.

В спектрах сульфатных комплексов наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний некоординированной сульфатогруппы при $\nu(\text{SO}_4)=1110$, 1117 и $\delta(\text{SO}_4)=618$, 612cm^{-1} , что свидетельствует о существовании в комплексах ионной формы сульфатной группы. Следовательно, она находится во внешней координационной сфере.

Это подтверждается рентгеноструктурным анализом двух соединений $\text{MeSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Cd}, \text{Zn}$). В нитратных комплексах обнаружены полосы поглощения около 1450 и 850cm^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям нитрато-групп.

Обобщая вышеизложенный анализ колебательных спектров пиридоксина и его комплексных соединений с сульфатами, нитратами металлов выявлена конкурентная координация донорных атомов кислорода к

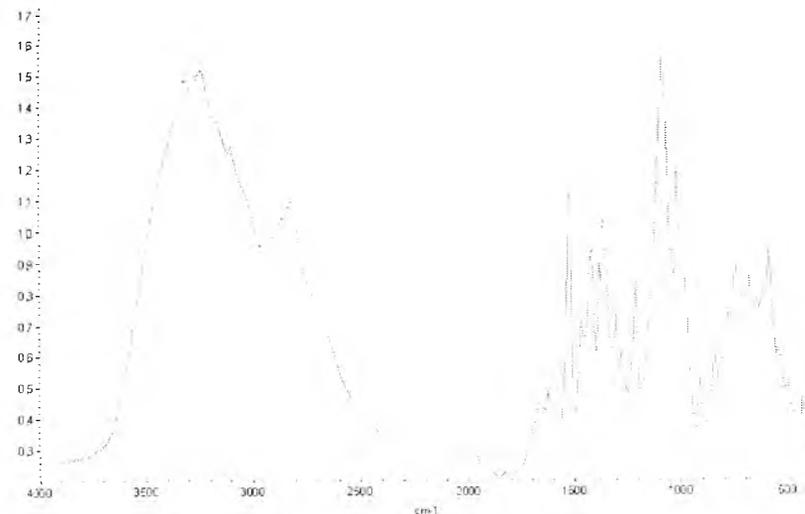


Рис.5. ИК спектры поглощения соединения $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$

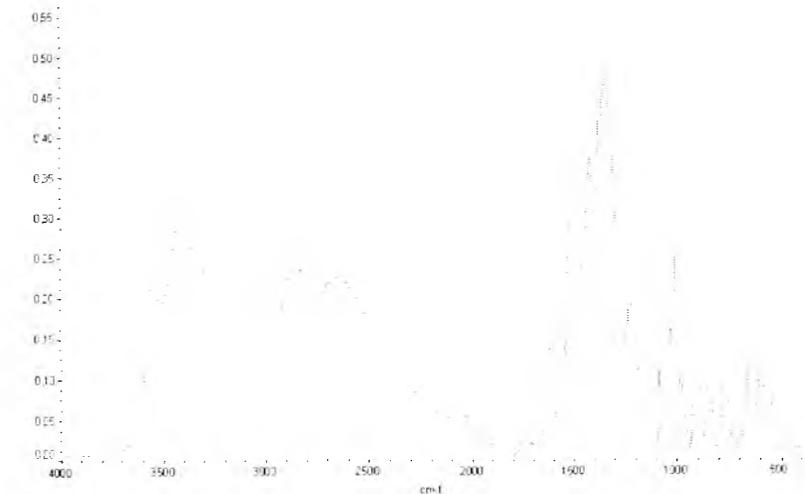


Рис.6. ИК спектры поглощения соединения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$

металл-ионам (акцепторам). Установлено, что пиридоксин в комплексах проявляет себя как бидентатный лиганд, в котором координация металла осуществляется через атомы кислорода в положении 3 и 4 молекулы пиридина с образованием металлоциклов хелатного типа.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы комплексы $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (I) и $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (II).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) показал, что оба соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. группа $P1$ (табл.2). Структура комплекса (I) содержит два кристаллографически независимых centrosимметричных комплекса, в которых атомы Zn координированы двумя молекулами пиридоксина и двумя молекулами воды, приобретая, таким образом, октаэдрическую координацию. Сульфатный анион в этой структуре находится во внешней координационной сфере. Кристалл комплекса (II) содержит один аналогично построенный centrosимметричный комплекс кадмия, а ацидо-лиганд расположен во внешней координационной сфере.

Таблица 2

Кристаллографические данные $ZnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ и $CdSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$

Параметры	Структура	
	I	II
Кристаллографические данные		
Брутто-формула	$C_{16}H_{26}O_{12}N_2SZn$	$C_{16}H_{26}O_{12}N_2SCd$
M	535.47	582.50
Сингония, пр.гр.	Триклинная, P1	Триклинная, P1
a, Å	7.7012(7)	7.8478(6)
b, Å	9.8028(7)	9.9671(11)
c, Å	19.1136(17)	10.4795(12)
α , град	93.944(6)	66.107(11)
β , град	89.296(7)	79.785(8)
γ , град	110.717(7)	67.790(9)
V, Å ³	1346.3(2)	693.57(12)
Z	2	1
Dx, г/см ³	1.588	1.654
μ , мм ⁻¹	1.073	0.944
Форма образца	неправильная	неправильная
Цвет образца	светло-зеленый	светло-желтый
Размер образца, мм	0.13×0.15×0.17	0.11×0.13×0.14

Молекулы пиридоксина координированы к атому металла атомом O депротонированной гидроксильной группы и атомом O сохраняющей свой атом водорода группы CH_2OH . Протонированным оказывается атом азота, так что гетероцикл приобретает характер пиридиниевого. Строение и нумерация атомов представлена на рис.7. Связи M-O1 существенно короче, чем M-O2, а последние близки по длине к связям M-H₂O. Длины связей и валентные углы в пиридоксिनном фрагменте близки к найденным в пикрате пиридоксиния. В сульфат-анионе I длины связей S-O варьируют в пределах 1.424-1.478(1)Å, углы OSO 106.4-112.7(1)°, в II вследствие неупорядоченности разброс соответствующих значений значительно больше: 1.325-1.552(2)Å и 93.8-123.4(2)°. Пиридиниевый цикл плоский: отклонения атомов от его среднеквадратичной плоскости находятся в пределах 0.017 и 0.009Å для двух независимых комплексов I (I и I') и 0.009Å для комплекса II. Атомы M, O1, O2, C3 менее точно копланарны-максимальные отклонения от соответствующих среднеквадратичных плоскостей равны 0.162 и 0.159Å для I и I' и 0.166Å для II. Между собой эти плоскости образуют углы 49.21° и 47.80° для I и 49.63° для II, так что металлоциклы приобретают конформацию ванны и комплексы в целом существенно неплоские. Комплексные катионы в обеих структурах образуют слои, параллельные плоскости *ab*, между которыми располагаются анионы SO_4^{2-} и молекулы воды. В слоях катионы объединены Н-связями между координированными молекулами воды и атомами O свободной гидроксильной группы. Между слоями комплексных катионов M(пиридоксин)₂, анионами SO_4^{2-} и молекулами воды также образуются водородные связи.

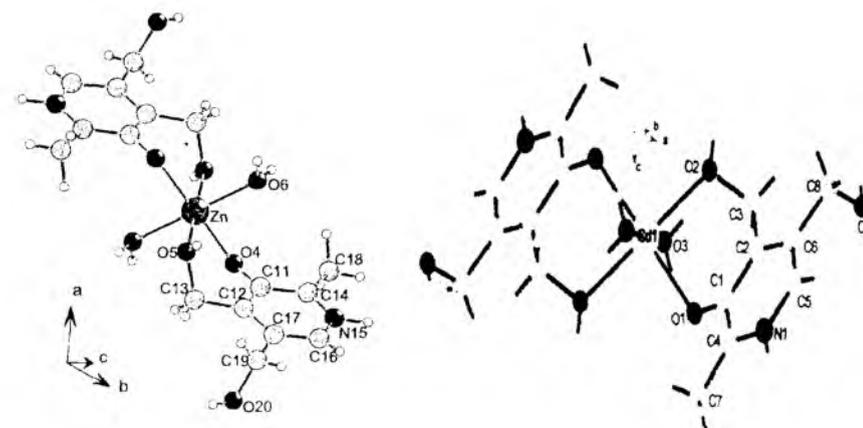


Рис.7. Строение комплексных катионов $[Zn(C_8H_{11}O_3N)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Cd(C_8H_{11}O_3N)_2(H_2O)_2]^{2-}$

На основе дифрактограмм новых пиридоксिनных соединений определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий. Рассчитаны параметры элементарных ячеек, объем элементарной ячейки, число формульных единиц в элементарной ячейке и значения рентгеновской плотности кристаллов, которые подтверждают индивидуальность полученных соединений.

Для установления возможности практического применения полученных соединений были проведены испытания комплекса $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на биологическую активность.

Изучение острой токсичности диаквадипиридоксин сульфата меди показало, что максимально переносимая доза для белых мышей при пероральном введении составляет 500 мг/кг, средняя смертельная доза $\text{LD}_{50} = 985(885 \div 1130)$ мг/кг и абсолютно смертельная доза (LD_{100}) равнялась 1500 мг/кг живой массы животных и по классификации токсичности химических веществ соответствует классу малотоксичных соединений. Применение препарата в качестве кормовой добавки приводит к увеличению веса животных и улучшает гематологические показатели крови.

На основании биохимических исследований установлено, что данный препарат может быть использован как компонент витаминно-минеральной добавки для стимуляции роста и развития сельскохозяйственных животных.

Выводы

1. Установлено образование и определены концентрационные пределы кристаллизации из растворов координационных соединений: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ при изучении фазовых равновесий в одиннадцати тройных водно-солевых системах, состоящих из нитратов, сульфатов кобальта, никеля, меди, марганца, цинка и кадмия с пиридоксином при 30°C.
2. Синтезированы все одиннадцать комплексных соединений солей металлов с пиридоксином. Методами элементного, термического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и PCA установлен состав и изучено строение. Показано, что геометрия координационного полиэдра комплексов определяется природой иона металла, ацидолиганда и дентатностью гетероциклического лиганда. Выявлено, что пиридоксин с солями 3d-металлов образуют комплексы 1:1, 1:2 и 1:2:2.
3. Изучена термическая устойчивость комплексов, определены характерные температурные интервалы, фазовые переходы, эндо-, экзотермические

эффекты. Рассчитаны интенсивности линий и межплоскостные расстояния, параметры элементарных ячеек, число формульных единиц в элементарной ячейке, значения рентгеновской плотности кристаллов и установлено, что кристаллические решетки исследуемых соединений относятся к моноклинной и триклинной сингонии.

4. Определены место и способ координации пиридоксина с ионокомплексобразователем с помощью метода колебательной спектроскопии. Эти данные подтверждены результатами PCA и ДТА. Доказано, что для пиридоксина характерна O,O-бидентатная хелатная координация атомами кислорода фенольной и соседней 4-оксиметильной групп.

5. Впервые установлена кристаллическая структура комплексов $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеноструктурного анализа. Комплексы кристаллизуются в триклинной сингонии.

6. Показана биологическая активность комплекса $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Испытанием установлено, что соединение относится к классу малотоксичных соединений ($\text{LD}_{50} = 985$ мг/кг и $\text{LD}_{100} = 1500$ мг/кг) и может применяться как компонент витаминно-минеральной добавки для стимуляции и развития молодняка сельскохозяйственных животных.

Основные результаты исследований отражены в следующих публикациях:

1. Взаимодействие пиридоксина с сульфатом цинка в водной среде // КТНУ им. И. Арабаева. - Бишкек, 2002. - Т.1. - С.309-313 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К.)
2. Комплексообразование в тройных системах, состоящих из пиридоксина, сульфатов кобальта и марганца при 30°C // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2004. - №1. - С.126-133 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К., Губайдуллин З.К.)
3. Исследование взаимодействия пиридоксина с сульфатом никеля в водной среде при 30°C // Известия НАН КР. - Бишкек, 2005. - №2. - С.7-9 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К.)
4. Биологическая роль микроэлемента меди в сочетании с витамином группы В₆. // Сб. трудов Института биотехнологии НАН КР. - Бишкек, 2005. - С.191-194 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К., Арзыбаев М.А.)
5. Биологическая активность диаквадипиридоксин сульфата меди. // Мат. конф.: Физика в тиббий биологик фанларнинг долзарб муаммолари. - Самарканд, 2005. - С.201-205 (соавт. Сулайманкулов К.С., Давронов М.Д., Арзыбаев М.А., Махмудова Х.И., Шыйтиева Н.К.)

6. Изучение взаимодействия пиридоксина с сульфатом кадмия // Научные труды Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова. – Москва, 2006. - С.250-252 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К., Давронов М.Д., Махмудова Х.И.)

7. Изучение комплексобразования в системе сульфат меди-пиридоксин-вода при 30⁰C // Известия НАН КР. – Бишкек, 2007. - №4. - С.31-34 (соавт. Сулайманкулов К.С., Шыйтиева Н.К.)

8. Синтез и физико-химическое исследование координационных соединений пиридоксина с сульфатами бивалентных металлов // Известия ВУЗов. – Бишкек, 2007. - №1-2. - С.19-21.

КОРТУНДУ

Бердалиева Жылдыз Имакеевнанын «Пиридоксин менен биваленттүү өтмө металлдардын сульфаттарынын жана нитраттарынын координациялык бирикмелери, алардын түзүлүшү, структурасы жана физико-химиялык касиеттери» деген темадагы 02.00.01-органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясына берилди

Негизги сөздөр: пиридоксин, лиганд, комплекс пайда кылуучу, ээригичтик методу, касиеттери, синтез, биологиялык активдүүлүк.

Изилдөө объектиси: пиридоксин, жез, кобальт, никель, марганец, цинк жана кадмий туздарынын комплекстик бирикмелери.

Иштин максаты: пиридоксин менен өтмө металлдардын туздарынын комплекс пайда кылуусун изилдөө, жаңы бирикмелердин концентрациялык чектерин, синтездин шарттарын, физика-химиялык касиеттерин, биологиялык активдүүлүгүн аныктоо.

Изилдөө ыкмалары: химиялык, пикнометрдик, рентгенофазалык, термогравиметриялык, ИК жана рентгенструктуралык анализдер.

Аппараттар: Паулик, Паулик Эрдей системасындагы Q-1500D дериватографы, FT-IR Model-400, Nicollet спектрофотометри; Xcalibur S автоматтык дифрактометри, ДРОН-3М дифрактометри.

Бул эмгекте пиридоксиндин жез, кобальт, никель, марганец, цинк, кадмий сульфаттары жана нитраттары менен суу чөйрөсүндө аракеттенүүсүн эригичтик ыкмасы менен, 30⁰Cде изилденди. Изилдөөнүн натыйжасында он бир жаңы комплекстик бирикмелердин пайда болуусу аныкталды. Бирикмелер кристалл түрүндө бөлүнүп алынып ИК спектрдик, рентгенструктуралык, термогравиметрдик жана рентгенофазалык анализдердин негизинде алардын индивидуалдуулугу, түзүлүшү, курамы жана ал бирикмелердеги химиялык байланыштын табияты аныкталды, ошондой эле биологиялык активдүүлүгү изилденди.

Колдонуу аймагы: мал чарбасы, медицина.

РЕЗЮМЕ

диссертации Бердалиевой Жылдыз Имакеевной на тему:
«Координационные соединения сульфатов и нитратов бивалентных переходных металлов с пиридоксином, их строение, структура и физико-химические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: пиридоксин, лиганд, комплексообразователь, метод растворимости, свойства, синтез, биологическая активность, токсичность.

Объект исследования: пиридоксин, комплексные соединения солей меди, кобальта, никеля, марганца, цинка и кадмия.

Цель работы: Изучение взаимодействия пиридоксина с солями переходных металлов, определение концентрационных пределов существования, условий синтеза, изучение физико-химических свойств, биологической активности синтезированных комплексных соединений.

Методы исследования: химический, пикнометрический, ИКС, рентгеноструктурный, рентгенофазовый и термогравиметрический анализ.

Исследовательское оборудование: дериватограф системы Паулик, Паулик, Эрдей Q-1500D, спектрофотометр FT-IR Model-400, Nicollet, автоматический дифрактометр Xcalibur S с CCD детектором, дифрактометр ДРОН-3М.

В работе исследовано взаимодействие пиридоксина с сульфатами и нитратами меди, кобальта, никеля, марганца, цинка, кадмия в водной среде методом растворимости при 30°C.

В результате исследования установлено образование одиннадцати новых комплексных соединений. Соединения выделены в кристаллическом виде, на основе химического, ИК спектроскопического, рентгеноструктурного, термогравиметрического и рентгенофазового анализов доказаны их индивидуальность и определены состав, строение и типы химических связей в них, а также изучены биологически активные свойства.

Область применения: животноводство, медицина.

RESUME

of the dissertation of Berdalieva Jyldyz Imakeevna on the theme «Coordination compounds of sulfates and nitrates of bivalent transition metals with pyridoxine, their structure and physical-chemical properties» presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01 – inorganic chemistry

Key words: pyridoxine, metal salts, complexes, central ion, ligand, solubility method, properties, synthesis, biological activity, toxicity.

Object of research: pyridoxine, complex compounds of copper, cobalt, nickel, magnesium, zinc, cadmium.

Purpose of research: The study of chemical interaction of pyridoxine with transition metals salts, determination of concentration limits of existence, synthesis conditions, study of physical – chemical properties and biological activity of synthesized complex compounds.

Method of investigations: chemical, picnometric, X-ray and thermal gravimetry analysis.

Research equipment: derivatograph Q-1500D of Paulik-Paulik-Erdey system, FT-IR Model -400, Nicollet Spectrophotometers, Xcalibur S diffractometer, DRON 3M diffractometer.

In the work interaction of pyridoxine with sulfates and nitrates of copper, cobalt, nickel, magnesium, zinc, cadmium in aqueous medium was studied by solubility method at 30°C.

On research results the formation of 11 new complex compounds was established. The compounds were isolated in the solid state. Individuality of them was proved on the basis of chemical, X-ray structural, IR – spectroscopical, thermal gravimetric and X-ray analysis: composition, structure and chemical bonds type in them were determined, as well as biological activity properties were investigated.

Field of using: cattle breeding, medicine.

Автор выражает искреннюю благодарность кандидату химических наук, ведущему научному сотруднику Шыйтневой Назире Кыдырмаевне за оказанную помощь при выполнении настоящего научного исследования.