

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

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. И. РАЗЗАКОВА**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Ж. БАЛАСАГЫНА**

Межведомственный диссертационный совет Д.02.15.506

На правах рукописи
УДК:661.865.4:541.49:546.121(575.2)(043.3)

ОСМОНОВА САЙРАГУЛ САБЫРАЛИЕВНА

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ
С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ**

02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек – 2016

Работа выполнена в лаборатории неорганической химии Института химии и химической технологии НАН КР и на кафедре неорганической химии и химической технологии Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына.

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Сатывалдиев Абдираим Сатывалдиевич

кандидат химических наук, доцент Салиева Калыйпа Талипбаевна

Ведущая организация: АО «Ордена трудового Красного знамени» институт химических наук им. А.Б.Бектурова» (г. Алматы)

Защита диссертации состоится «__» _____ 20__ года _____ часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.15.506 при Институте химии и химической технологии НАН КР, Кыргызском государственном техническом университете им. И. Раззакова МОН КР и Кыргызском национальном университете им. Ж. Баласагына МОН КР по адресу: 720033, г. Бишкек, ул. Абдымомунова, 328.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кыргызского национального университета им. Ж. Баласагына по адресу: 720033, г. Бишкек, проспект Жибек-Жолу, 394.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь межведомственного диссертационного совета, кандидат химических наук, доцент

Субанкулова Д.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Многие исследователи склонны утверждать, что основу современной бионеорганической химии, по существу составляет химия координационных соединений. Справедливость вышесказанного подтверждается тем, что отдельные препараты, синтезированные на базе комплексных соединений, оказались более эффективными, чем ранее существующие. К этому надо добавить, что некоторые болезнетворные микроорганизмы при длительном соприкосновении с известными противобактериальными препаратами проявляют к ним своего рода «привыкание», что приводит к снижению результативности лечения. В связи с этим, синтез новых биологически активных препаратов на основе кислотно-основного взаимодействия между ионами металлов и молекулами органических лигандов относится к перспективным и актуальным научным направлениям.

Значение амидов и их производных велико для биохимических процессов, протекающих в живом организме. В частности, никотиновая кислота (витамин РР) и никотинамид обладают ценными физиологическими свойствами. Так, никотинамид будучи активной частью ферментативных систем, участвует в окислительных процессах, являясь на определенном этапе дыхания акцептором водорода (протонов), а широко известный кордиамин представляет собой препарат, стимулирующий сердечную деятельность и функционирование других важных органов человека.

Анализ литературных данных по синтезу и исследованию физико-химических свойств, строению координационных соединений различных металлов с никотинамидом и его производными показывает, что комплексообразование их с нелантаноидными металлами довольно подробно исследовано, в то же время взаимодействие никотинамида с солями лантаноидов, т.е. редкоземельных металлов (РЗМ), практически не изучено. Следует подчеркнуть, что исследование комплексообразования РЗМ с биологически активными компонентами позволяет выяснить механизм конфигурационных превращений в комплексах и направленность действия лекарственных препаратов.

Связь темы диссертации: Работа выполнена согласно тематическому плану НИР кафедры неорганической химии и химической технологии факультета химии и химической технологии Кыргызского национального университета имени Ж. Баласагына, гранта Министерства образования и науки Кыргызской Республики на тему: «Синтез биологически активных веществ на основе солей биометаллов и амидов кислот» (№ гос. регистрации 0003327), «Координационные соединения би- и трехвалентных металлов, как стимуляторы роста и развития растений и животных» (№ гос. регистрации 0005789).

Цели исследования и постановка задач. Основной целью работы является выявление возможностей образования и разработка условий синтеза новых координационных соединений хлоридов ряда РЗМ с никотинамидом,

установление их состава и изучение важнейших свойств. Для достижения поставленной цели решались задачи:

- выделение установленных новых комплексных соединений в индивидуальном кристаллическом состоянии;
- определение природы химической связи и участия неспаренных электронов ионов редкоземельных металлов при формировании парамагнетизма в комплексах с никотинамидом;
- характеристика термической устойчивости и получение кристаллографических данных новых твердых фаз;
- определение путей практического использования полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- определение условий образования и синтез одиннадцати новых координационных соединений хлоридов РЗМ с никотинамидом;
- результаты ИК – спектроскопических исследований, позволяющие утверждать, что химическая связь в комплексах осуществляется между ионом соответствующих металлов и кислородом карбонильной группы никотинамида;
- проявление в образующихся комплексах парамагнетизма, характерного для исходных хлоридов редкоземельных металлов, подтверждает индивидуальность синтезированных координационных соединений;
- данные термического и рентгенографического анализов, подтверждающие новизну выделенных твердых фаз;
- результаты испытания некоторых новых комплексных соединений в качестве биологически активных веществ.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые проведено систематическое исследование взаимодействия никотинамида с хлоридами РЗМ в водных растворах при 30⁰С. При этом выявлено образование одиннадцати новых комплексных соединений. Все установленные соединения выделены из растворов в кристаллическом виде и идентифицированы пикнометрическим (определена пикнометрическая плотность), термическим (показана термическая устойчивость) и рентгенографическим (определены параметры элементарных ячеек, тип сингонии и рентгеновская плотность) методами, а на основании данных ИК-спектроскопии обсуждена природа химической связи в синтезированных соединениях. ЭПР-спектроскопическими исследованиями комплексов было показано, что синтезированные соединения являются индивидуальными соединениями и характеризуются определенными проявлениями парамагнетизма.

Практическая ценность работы. Разработанные нами методы получения никотинамидных комплексов могут быть использованы при синтезе новых координационных соединений с другими органическими основаниями.

Результаты ИК-спектроскопического, дериватографического, рентгенографического и ЭПР исследований комплексных соединений могут служить как справочный материал при чтении специального курса лекций по координационной химии.

Экспериментальные исследования по испытанию никотинамидных комплексов самария и гольмия показали, что они проявляют общую биологическую активность и стимулирующее воздействие на процесс прорастания и всхожесть семян некоторых сельскохозяйственных культур.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных по изучению комплексообразования никотинамида со многими неорганическими солями. При этом показано отсутствие данных по комплексным соединениям РЗМ с никотиновой кислотой, никотинамидом и их производными. Впервые экспериментально изучены гетерогенные равновесия в одиннадцати тройных водных системах, с участием никотинамида и хлоридов РЗМ. Соискателем установлены составы комплексных соединений, исследованы их физико-химические свойства с помощью современных методов, а данные полученные автором, интерпретированы на современном научном уровне. Автор непосредственно участвовал при испытании биологической активности некоторых комплексных соединений.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на ежегодных межвузовских научно-практических конференциях молодых ученых КНУ имени Ж.Баласагына (Бишкек, 2008-2014гг.); на международной конференции «Наука. Образование. Техника» КУУ (Ош, 2009 г.); на международной научно-практической конференции «Инновационное развитие образования и науки: Проблемы и перспективы», посвященной юбилею Иссык-Кульского государственного университета им. К.Тыныстанова (Каракол, 2010 г.); на первой международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и инновации в области химии», посвященной Международному году химии (Алматы, 2011 г.); на международной конференции «Актуальные вопросы науки и образования» (Москва, 2012 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 статей в рецензируемых журналах и материалах научно-практических конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, двух глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 129 страницах компьютерного текста, содержит 53 рисунка, 55 таблиц, библиографический список использованной литературы включает 109 наименований.

Основное содержание работы

Во *Введении* обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В *Литературной части* обобщены известные данные по основным физико-химическим свойствам и структурам исходных веществ (никотинамида, редкоземельных металлов), по взаимодействию нелантаноидных металлов с никотинамидом и редкоземельных металлов с другими органическими лигандами. Описаны результаты ИК-спектроскопических, термических, рентгеноструктурных исследований ряда

известных комплексов редкоземельных металлов с органическими основаниями. Показано, что информация по взаимодействию никотинамида с хлоридами лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция в публикациях других авторов отсутствует.

В *Экспериментальной части* изложены методика исследования и данные по изучению гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых системах из никотинамида и хлоридов ряда редкоземельных металлов, представлены результаты физико-химических исследований одиннадцати новых синтезированных комплексных соединений, полученные с использованием ИК- и ЭПР-спектроскопий, термического, рентгенографического анализов. Приведены результаты испытания биологической активности никотинамидных комплексов хлоридов ряда РЗМ.

Равновесия в системах типа $\text{LnCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$

Методом растворимости впервые исследованы тройные водные системы из хлоридов лантана, празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и никотинамида при 30°C . Во всех системах происходит комплексообразование, в результате которого из растворов кристаллизуются новые соединения состава: $\text{LaCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DyCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TmCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LuCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, конгруэнтно растворимые в воде. В качестве примера, где в системах образуются соединения типа $\text{LnCl}_3\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ниже представлена диаграмма растворимости системы $\text{NdCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (рис.1.).

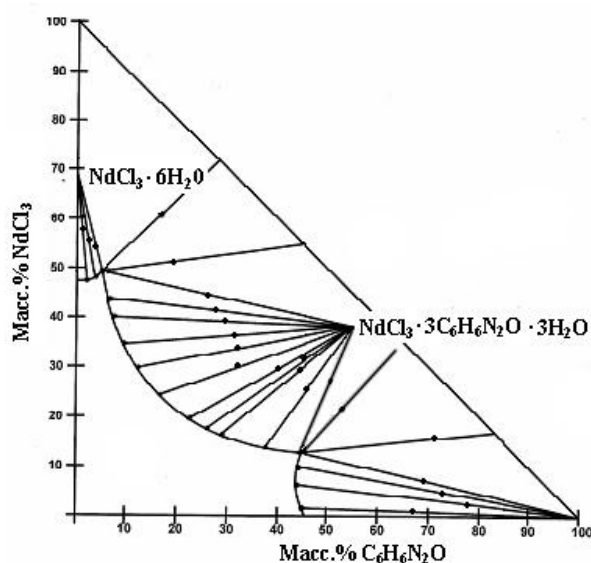


Рис. 1. Изотерма растворимости системы $\text{NdCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 30°C

Изотерма растворимости данной системы характеризуется наличием трех ветвей кристаллизации. Крайние ветви принадлежат исходным компонентам. При концентрации исходных компонентов 47,97% - хлорида неодима и 5,46% - амида никотиновой кислоты начинает кристаллизоваться новое соединение состава $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое растворяется в воде конгруэнтно. Концентрационные пределы выделения этого соединения по исходным компонентам составляют от 47,97% до 12,62% хлорида неодима и от 6,51% до 44,60% амида никотиновой кислоты.

Диаграмма растворимости системы хлорид гадолиния – никотинамид – вода может служить примером, где образуются соединения несколько другого типа, такого как $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

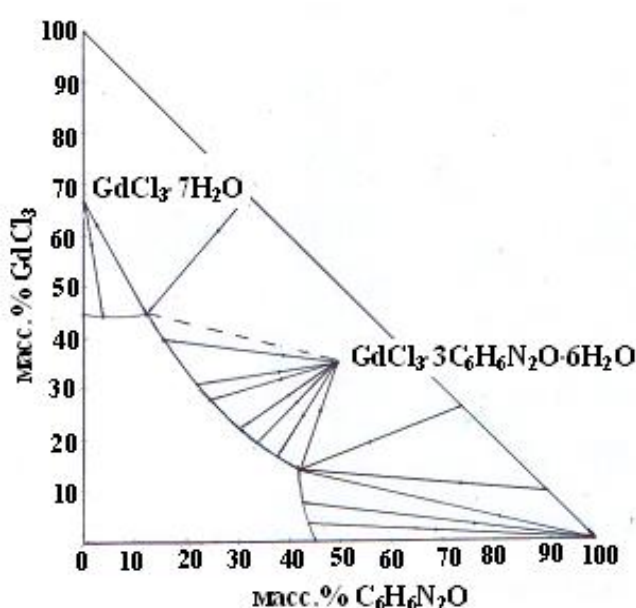


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $\text{GdCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 30°C

Диаграмма этой системы по характеру кривой растворимости аналогична предыдущей и состоит из трех ветвей. После ветви растворимости хлорида гадолиния следует кривая выделения нового комплексного соединения состава $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Область кристаллизации нового соединения занимает достаточно большой участок ветви растворимости и располагается в интервале 39,80-14,00 масс.% хлорида гадолиния и 16,41 - 42,01 масс.% амида никотиновой кислоты. Последняя ветвь изотермы соответствует кристаллизации в системе чистого амида никотиновой кислоты.

Таким образом, при исследовании в системах хлориды лантаноидов - амид никотиновой кислоты – вода, установлено образование одиннадцати новых координационных соединений, которые выделены из растворов в кристаллическом состоянии. Обращает внимание тот факт, что соединения

празеодима, неодима, самария имеют в своем составе помимо трех молекул никотинамида и три молекулы воды, в комплексах лантана, гадолиния, эрбия, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция содержится шесть молекул кристаллизационной воды. Если в первых трех комплексах соблюдается координационное число лантаноидов, как правило равное шести, то во второй группе соединений наблюдается присоединение сверх стехиометрии еще трех молекул воды.

Физико-химическая характеристика синтезированных соединений

Никотинамидные комплексы выделены в кристаллическом состоянии путем изотермического испарения соответствующих растворов.

С целью установления индивидуальности и подбора индифферентного растворителя для определения относительной плотности кристаллов, была изучена их растворимость в органических растворителях. Определена относительная плотность кристаллов, в качестве индифферентного растворителя применен бензол. На основании экспериментально найденных величин плотностей для всех исследуемых комплексов вычислены молекулярные, удельные объемы и средние величины плотности.

ИК-спектроскопические исследования

С целью определения места локализации координационной связи никотинамида в комплексах и установления предполагаемого строения соединений, были исследованы ИК-спектры поглощения комплексов в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. Прежде всего определены области основных колебательных частот: $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{NH})$, так как при образовании координационной связи должно наблюдаться изменение именно этих колебаний никотинамида. Значения основных колебательных частот в ИК-спектрах поглощения некоординированного никотинамида и его координационных соединений приведены в табл.1 (рис. 3, 4).

В ИК - спектрах поглощения никотинамидных комплексов хлоридов редкоземельных металлов наблюдается смещение валентного колебания $\nu(\text{CO})$ в низкочастотную область от 1698 см^{-1} до 1659 см^{-1} , а валентные колебания кольца смещения не испытывают. Полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ смещены в сторону больших частот от 1340 см^{-1} до 1400 см^{-1} , что свидетельствует о повышении кратности связи CN и ослаблении связи CO. Полосы деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ - группы несколько смещены в область низких частот от 1619 см^{-1} до 1608 см^{-1} , что объясняется упрочнением связи CN. В области $1600-1700\text{ см}^{-1}$ проявляются полосы $\delta(\text{H}_2\text{O})$, перекрывающиеся с интенсивными полосами $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{NH})$. Эти изменения позволяют говорить о координации амида никотиновой

кислоты к ионам РЗМ через атом кислорода карбонильной группы. В области валентных колебаний ν (NH) в спектрах комплексов наблюдается широкая полоса с нечетко выраженными максимумами при 3308, 3382 см^{-1} , что связано с наложением валентных полос ν (OH) и указывает на гидратность соединений.

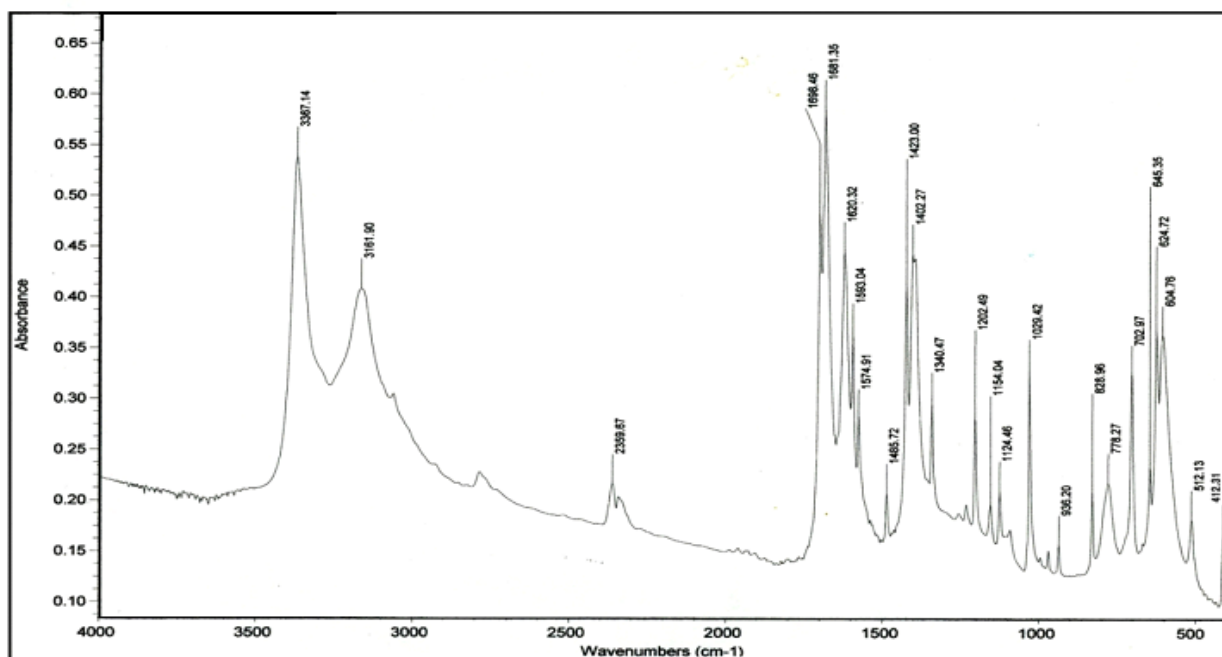


Рис. 3. ИК-спектр поглощения амида никотиновой кислоты

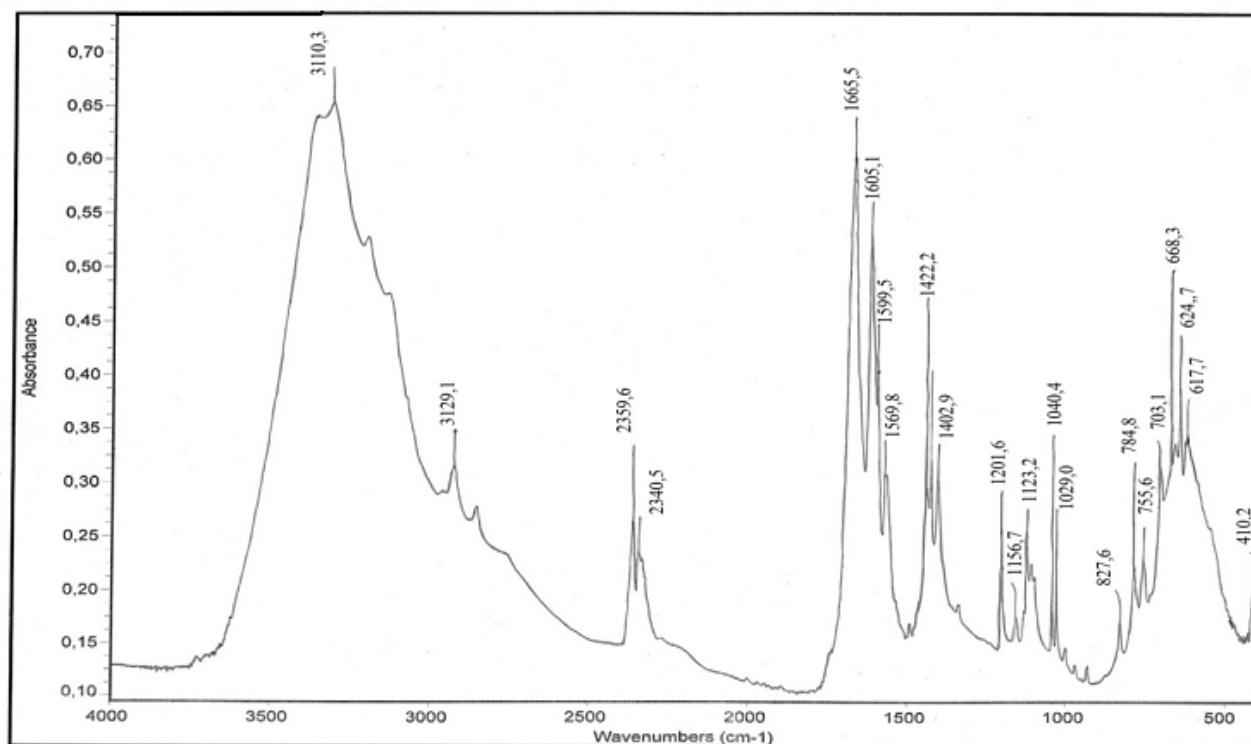


Рис. 4. ИК-спектр поглощения соединения $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1 - Экспериментально полученные частоты валентных и деформационных колебаний никотинамида и соединений

Предполагаемое отнесение	ν_{as} (NH ₂)	ν_s (NH ₂)	ν (CO)	δ (NH ₂)	ν (кольца)	ν (кольца)	δ (CCH)	ν (CN)	δ (CCC)	δ (NH ₂), ν (CO)	δ (CCH)	ν (кольца)	ν (CC)	δ (CO), δ (CNC)	δ (NCO)
C ₆ H ₆ N ₂ O	3367	3164	1698 1680	1619	1592, 1574	1485	1422 1395	1340	1202	1154	1123	1029	828	628	412
LaCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3310	3129	1665	1605	1599, 1565	-	1422	1402	-	-	1123	1029	826	624	418
PrCl ₃ ·3L*·3H ₂ O	3360	-	1659	1606	1568	-	1424	1400	1201	-	1121	1028	-	-	-
NdCl ₃ ·3L*·3H ₂ O	3310	-	1664	1610	1593, 1569	-	1424	1402	1201	-	1121	1028	827	617	419
SmCl ₃ ·3L*·3H ₂ O	3312	3171	1659	1607	1592, 1568	-	1424	1400	1201	1156	1121	1029	827	-	-
GdCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3310	-	1664	1612	1593, 1569	-	1424	1402	1202	1156	1121	1029	827	618	410
DyCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3309	-	1663	1611	1593, 1569	-	1424	1402	1202	1157	1121	1029	827	617	413
HoCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3309	-	1660	1608	1599, 1569	-	1424	1401	1202	1157	1121	1029	827	616	413
ErCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3308	-	1659	1608	1593, 1568	-	1424	1400	1201	1157	1121	1029	828	615	-
TmCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3369	-	1659	1608	1593, 1570	-	1425	1401	1202	1157	1121	1029	828	616	414
YbCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3382		1671	1611	1569,	-	1424	1400	1201	1156	1121	1029	837	-	-
LuCl ₃ ·3L*·6H ₂ O	3363	-	1665	1613	1571	-	1424	1401	1202	1157	1121	1029	825	625	412

L* - C₆H₆N₂O

Исходя из вышеизложенной информации, предполагаемое строение комплексных соединений можно представить следующим образом (рис. 5, 6):

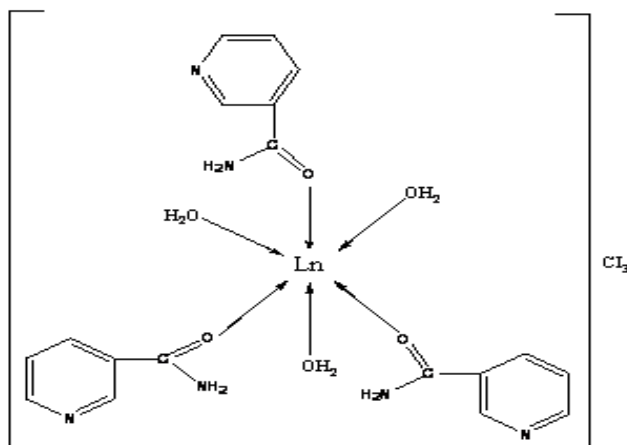


Рис. 5. Предполагаемая структура комплексов типа $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – Pr, Nd, Sm).

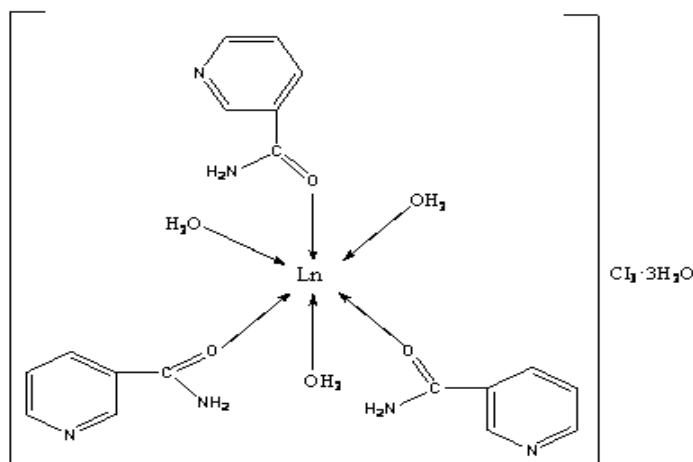


Рис. 6. Предполагаемая структура комплексов типа $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Таким образом, независимо от состава комплексов и природы центрального атома, во всех изученных нами комплексах РЗЭ координация молекул никотинамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы.

Электронно-парамагнитные исследования

Учитывая своеобразие электронной структуры редкоземельных элементов, наличие в них не полностью заполненных 4f-подоболочек, можно ожидать получение интересных научных данных при сравнительном исследовании синтезированных никотинамидных координационных

соединений и исходных солей редкоземельных металлов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При этом самый главный вопрос, на который должен быть получен ответ, это не принимают ли участие неспаренные электроны, принадлежащие исходному иону, в связывании молекулы никотинамида в образующихся комплексах?

Общая характеристика парамагнетизма свидетельствует, что все соединения ионов редкоземельных металлов шестого периода системы Д.И. Менделеева проявляют в той или иной мере парамагнитные свойства, а в ряде случаев, при определенных условиях, ферро- или антиферромагнитные свойства. Причиной этого является наличие в 4f - подоболочках некомпенсированных спиновых и орбитальных магнитных моментов.

Ионы редкоземельных элементов отличаются от 3d-, 4d- ионов слабым взаимодействием с кристаллическим полем. Электроны экранированы 5s- и 5p-электронами. Характерные проявления парамагнетизма (ПМ) для редкоземельных элементов – это ориентационный (Ланжевеновский) парамагнетизм, зависящий от температуры и поляризонный (Ванфлековский) парамагнетизм, на который не влияют условия внешней среды. Сложный характер представленных для исследования исходных солей и их комплексных соединений, известные химические и структурные особенности обусловили необходимость подбора условий регистрации спектров.

В качестве типичного примера приводим спектры ЭПР для исходного компонента $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и комплексного соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис.7).

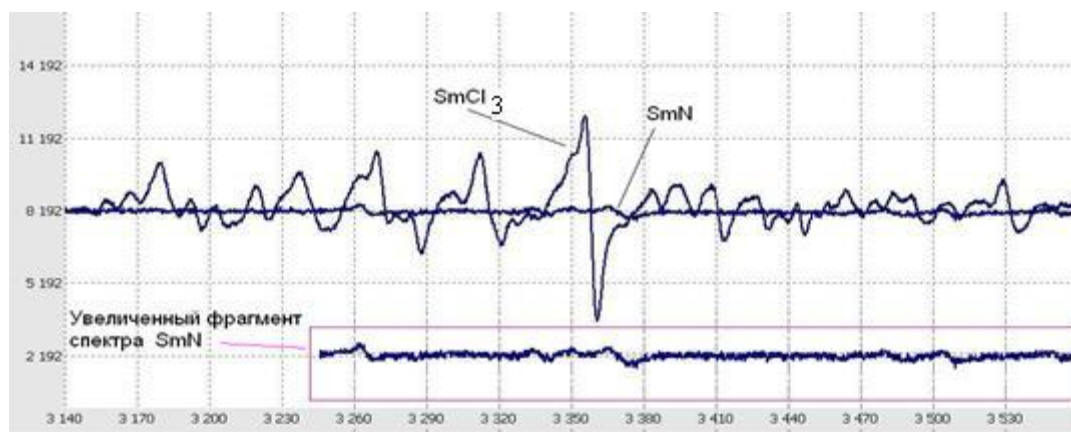


Рис. 7. Спектр ЭПР соли $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и фрагмент спектра комплексного соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Спектры самого хлорида самария и $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – соединения SmN, как видно на рис. 7, содержат линии, которые в случае SmCl_3 можно интерпретировать как триплет, в котором линии расщепляются. Кроме описанного триплета, в спектре $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, записанном в интервале 420 Гс, в области g-факторов менее 2,00, наблюдали слабые линии, возможно,

примесных центров. Для сравнения показан фрагмент спектра комплексного соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в котором проявляются также группы линий, более слабых, соответствующих линиям триплета. Это можно предположительно объяснить образованием комплекса за счет взаимодействия с неспаренными электронами, дающими триплетный сигнал ЭПР.

В спектрах, записанных в интервале 100 Гс, т.е. аналогично спектрам, записанным для других соединений, прослеживается аналогия между основными группами линий в спектрах хлорида самария SmCl_3 и комплексной соли хлорида самария с никотиномидом SmN . Соотношение интенсивностей групп линий на рисунке 8 и расщепление 42,7 Э указывает на перенос неспаренного электрона в ионе самария и образование связи с никотинамидом.

Таким образом, изучены спектроскопические проявления парамагнетизма соединений редкоземельных металлов, обусловленного их положением в периодической системе элементов, а именно – заполнением $4f$ -подоболочки. Поэтому все соли редкоземельных элементов с недостроенными f -слоями электронной оболочки проявляют парамагнитные свойства, при этом проявляется наличие различного вида носителей магнитных свойств. Синтезированные соединения редкоземельных металлов с никотинамидом являются индивидуальными соединениями и характеризуются определенными проявлениями парамагнетизма.

Исходя из полученных данных, изученные соединения редкоземельных элементов представляют собой чрезвычайно интересные объекты для изучения методом ЭПР. Для более детального изучения и интерпретации спектров комплексных соединений желательно использование также низких температур. Анализ формы трехкомпонентного спектра позволит объяснить и механизмы уширения исходных сигналов за счет свойств и движения спиновой системы. На основе сравнения особенностей их спектров ЭПР можно сделать предположение о природе биологической активности этих соединений.

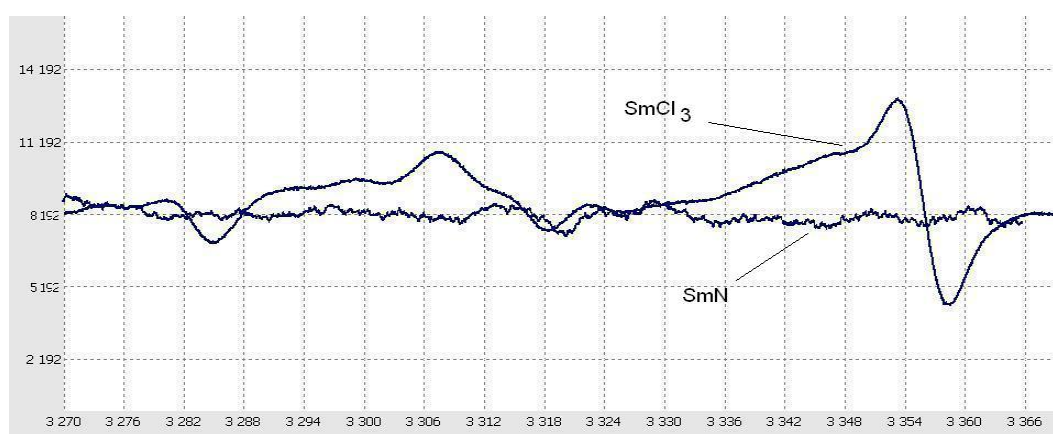


Рис. 8. Сопоставление интенсивностей групп линий в спектрах хлорида самария и комплексной соли самария

На данном этапе можно отметить разнообразие магнитных свойств исследованных соединений и указать на тот факт, что в формировании

сложных биологически активных комплексных солей редкоземельных элементов с никотиномидом важную роль играют валентные 4f-электроны, вследствие чего наблюдаются существенные изменения вида ЭПР-спектров исходных солей. Эти изменения носят преимущественно количественный характер. Однако, более детальная трактовка спектров сложных комплексных соединений редкоземельных элементов достаточно сложна и требует дополнительного направленного исследования.

Дериватографические исследования

Одним из 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 никотинамида и синтезированных комплексных соединений.

На термогравиграмме $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ проявляются явно выраженные эндотермические и экзотермические эффекты при $104,2^\circ$, $307,8^\circ$, $537,9^\circ$, 784° , 855°C (рис.9). Первый глубокий эндотермический эффект соответствует процессу дегидратации. Потеря массы при этом составляет 8,96% от исходной навески, что указывает на отщепление трех молекул воды. В последующих экзотермических эффектах происходит горение органической части соединения ступенчатым удалением никотинамида. Убыль массы в этих двух термоэффектах соответственно равна 30,36%, 26,90% от первоначальной навески. Общая потеря массы на первых трех термоэффектах составляет 66,22% и соответствует трем молекулам воды и трем молекулам лиганда.

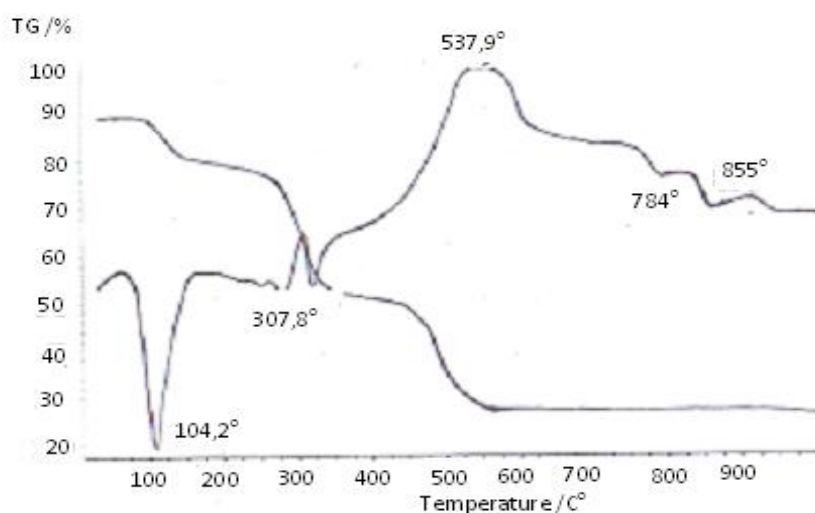


Рис. 9. Дериватограмма соединения $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Количественный анализ остаточного продукта разложения (33,78%) указывает на хлорид неодима NdCl_3 . В последнем эндотермическом эффекте при температуре 840°C , проявляющемся без потери массы, возможно, происходит полиморфное превращение хлористого неодима.

В термограмме $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ обнаруживаются эндотермические и экзотермические эффекты при $103,1^\circ$, 140° и 323° , 540°C , соответственно (рис.10). По характеру кривой термогравиметрии наблюдается ступенчатый процесс дегидратации. В эндотермическом эффекте, который проявляется при $103,1^\circ$, удаляется одна молекула воды, следующие две молекулы воды при 140°C , что подтверждается потерей массы, которая равна 2,73% и 4,81% от исходной навески. Отщепление последующих молекул воды и лигандов происходит при высоких температурах (323° , 540°) и сопровождается горением продуктов распада. При этом убыль массы составляет 59,69% от взятой навески и соответствует трем молекулам никотинамида и шести молекулам воды.

Изучив термолиз никотинамидных комплексов, можно сделать вывод, что характер термолиза определяется природой центрального иона, составом комплекса и что термические характеристики синтезированных комплексов имеют более сложный характер, чем у исходных компонентов.

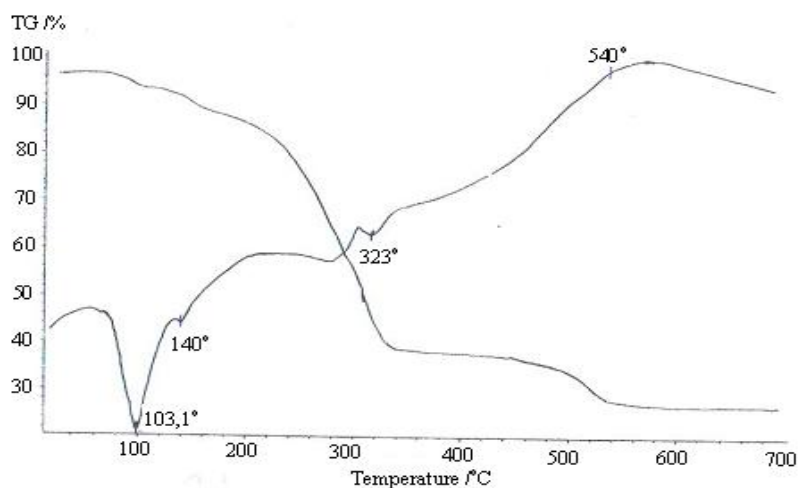


Рис. 10. Дериватограмма соединения $\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Каждому соединению характерны свои температурные интервалы превращений, которые свидетельствуют об индивидуальности каждого соединения.

Рентгенографические исследования новых никотинамидных комплексов показывают дифракционную картину, отличающуюся от исходных веществ. По данным рентгенографического анализа вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, параметры элементарной ячейки, число формульных единиц в элементарной ячейке, пространственная группа и значения рентгеновской плотности (табл. 2), которые подтвердили индивидуальность полученных соединений.

Таблица 2 - Кристаллографические характеристики комплексов хлоридов редкоземельных металлов с
никотинамидом

Брутто-формула	М	Сингония	Пр.гр.	а, Å	в, Å	с, Å	β, град.	v, Å	Z	d(рент), г/см ³	d(пикн.), г/см ³
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ La	719,13 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,454	14,422	19,818	114,64	3495,22	4	1,3499	1,2490
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Pr	667,69 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,130	14,690	18,918	117,83	3226,85	4	1,3566	1,2812
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Nd	671,02 г/моль	Моноклинная	P2/a	14,118	15,766	19,360	99,00	4256,24	4	1,0335	1,1245
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Sm	677,18 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,141	14,644	18,814	117,66	3206,75	4	1,3843	1,3714
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Cd	738,07 г/моль	Моноклинная	P2/a	14,244	15,814	18,088	117,79	3604,47	4	1,3424	1,3722
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Dy	743,32 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,025	14,070	18,024	117,82	2921,27	4	1,6681	1,6680
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Ho	745,75 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,342	14,332	19,729	114,66	3428,48	4	1,4260	1,4345
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Er	748,08 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,009	14,362	18,988	117,80	3138,23	4	1,5627	1,5620
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Tm	749,76 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,454	14,544	19,704	114,83	3499,16	4	1,4048	1,3814
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Yb	753,86 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,383	14,484	19,584	117,66	3362,32	4	1,4696	1,5651
C ₁₈ H ₃₀ Cl ₃ N ₆ O ₆ Lu	755,79 г/моль	Моноклинная	P2/a	13,378	14,324	19,814	114,64	3451,16	4	1,4357	1,4723

Возможные пути практического применения никотинамидных комплексов были показаны при испытании бактерицидного и бактериостатического действия никотинамидных комплексов празеодима, самария, эрбия и гольмия на возбудителей сальмонеллезной и диплококковой инфекций. Испытания же по выявлению новых стимуляторов роста и развития пшеницы никотинамидных комплексов самария и гольмия ($\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) показывают положительное влияние препарата $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы. При этом энергия прорастания и всхожесть семян увеличиваются на десять процентов по сравнению с контролем, которым служила вода. В случае же соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ энергия прорастания, всхожесть семян увеличиваются незначительно.

Выводы:

1. Установлено образование одиннадцати новых координационных соединений редкоземельных металлов с никотинамидом двух типов: $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$).
2. Определены концентрационные границы образования комплексов в насыщенных водных растворах и новые соединения выделены в виде устойчивых, хорошо окрашенных кристаллов в цвет характерный для редкоземельного иона (исключение составляет комплекс лантана).
3. На основании анализа колебательных спектров координационных соединений однозначно показано, что молекулы никотиамида во всех комплексах выступают в роли монодентатного лиганда и координируются с лантаноидами через атом кислорода карбонильной группы, хотя нуклеофильной атаке мог подвергнуться и атом азота ароматического кольца или амидной группы.
4. Изученные спектроскопические проявления парамагнетизма никотинамидных комплексов редкоземельных металлов обусловлены положением последних в периодической системе элементов, а именно – заполнением 4f-подоболочки. В спектрах комплексов наблюдается уменьшение ширины линии ЭПР, вследствие образования соответствующих комплексов.
5. Показано, что синтезированные комплексы обладают большей термической устойчивостью, чем исходные хлориды редкоземельных металлов, т.е. все комплексы характеризуются индивидуальными температурами плавления и превращения. Рентгенографический анализ однозначно подтвердил кристалличность и индивидуальность синтезированных новых координационных соединений.
6. Предложена структура двух типов координационных соединений на основе результатов ИК-спектроскопических и дериватографических исследований.
7. Результаты испытаний показывают, что комплексные соединения хлоридов празеодима, самария, эрбия и гольмия оказывают бактериостатическое

действие, т.е. подавляют рост болезнетворных микроорганизмов, а другие – комплексы хлоридов гольмия и самария проявляют положительное воздействие на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы.

Список опубликованных работ:

1. **Мусаева, Г. М.** Суу чөйрөсүндө никотинамиддин эрбий хлориди менен өз ара аракеттенишүүсүн 30°C да эригичтик ыкмасы менен изилдөө [Текст] / Г.М. Мусаева, С.С.Осмонова, С.Б.Бообекова, Н.Шыйтиева // Вестник КНУ им. Ж.Баласагына. – Бишкек, 2008. - Сер.5. - Вып.1. - С. 80-82.
2. **Карабалаева, Ж. Э.** Исследование взаимодействия хлорида самария с амидом никотиновой кислоты в водной среде при 30°C [Текст] / Ж.Э. Карабалаева, С.С.Осмонова, К.С.Сулайманкулов, С.Б.Бообекова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына.- Бишкек, 2008. - Сер.5. - Вып.1. - С. 83-85.
3. **Осмонова, С. С.** Суу чөйрөсүндө никотинамиддин празеодим хлориди менен өз ара аракеттенишүүсүн 30°C да эригичтик ыкмасы менен изилдөө [Текст] / С.С.Осмонова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына.-Бишкек, 2009. - Сер.5. - Вып.2. - С. 68-71.
4. **Осмонова, С. С.** Взаимодействие амида никотиновой кислоты с хлоридами празеодима, самария и эрбия в водной среде при 30°C [Текст] / С. С.Осмонова // Наука образование техника. - Ош, 2009. - № 2 (1). - С. 165-168.
5. **Осмонова, С. С.** Суу чөйрөсүндө никотинамиддин неодим хлориди менен өз ара аракеттенишүүсүн 30°C да эригичтик ыкмасы менен изилдөө [Текст] / С. С. Осмонова // Вестник Иссык-Кульского университета. - Каракол, 2010. – № 26. - С. 194-198.
6. **Осмонова, С. С.** Равновесия в водной системе из хлорида гадолиния и никотинамида [Текст] / С.С.Осмонова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына.- Бишкек, 2010. - Сер.3. - Вып.1. - С. 82-86.
7. **Осмонова, С. С.** Комплексообразование в водной системе из (РЗЭ), никотинамида (витамин РР) и хлорида диспрозия [Текст] / С. С. Осмонова, С. Б. Бообекова, Н. О. Орозбаева, К. С. Сулайманкулов // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. - Бишкек, 2010. - Сер.3. - Вып. 1.- С. 87-91.
8. **Осмонова, С. С.** Взаимодействие амида никотиновой кислоты с хлоридами празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия и эрбия в водной среде при 30°C [Текст] / С. С. Осмонова, К. С. Сулайманкулов // Тезисы докладов Первой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. - Алматы, 2011. - С. 134-135.
9. **Боркочев, Б. М.** Гетерогенные равновесия в тройных системах из хлоридов лантана, тулия, никотинамида и воды при 30°C и свойства твердых фаз [Текст] / Б. М. Боркочев, С. С. Осмонова, Т. Б. Байдинов, Н. О. Орозбаева // Международный журнал экспериментального образования. - Москва, 2012. - № 6. – 125-128.
10. **Осмонова, С. С.** Дифференциально-термический анализ комплексов редкоземельных элементов с амидом никотиновой кислоты [Электронный

ресурс] / С. С. Осмонова, Т. Б. Байдинов, К. С. Сулайманкулов // Электронный журнал. vak.kg: /gurnalVAK/.-Бишкек, 2012. -№ 3.

11. **Осмонова, С. С.** О способе координации молекул никотинамида в комплексах редкоземельных элементов [Текст] / С. С. Осмонова, К. С. Сулайманкулов, Т. Б. Байдинов, Н. О. Орозбаева // Наука и новые технологии. –Бишкек, 2013. - № 4. – С. 131-134.

12. **Эрнис кызы, З.** Лютеций хлориди-никотинамид-суу үчтүк системасындагы гетерогендик тендештиктерди 30°C да изилдөө жана катуу фазалардын физикалык-химиялык касиеттери [Текст] / З. Эрнис кызы, С. С. Осмонова, К. С. Сулайманкулов, Т. Б. Байдинов, С. Б. Бообекова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына.- Бишкек, 2014. – Вып. 3. – С. 117-122.

13. **Сулайманкулов, К. С.** ЭПР-анализ солей редкоземельных элементов и их координационных соединений с амидом никотиновой кислоты [Текст] / К. С. Сулайманкулов, С. С. Осмонова, Т. А. Середавина // Доклады НАН КР. – Бишкек, 2014. - № 2. – С. 77-83.

14. **Осмонова, С. С.** Гетерогенные равновесия в тройной системе хлорид гольмия - никотинамид - вода при 30°C и физико-химические свойства твердых фаз [Текст] / С. С. Осмонова, К. С. Сулайманкулов, Т. Б. Байдинов // Успехи современного естествознания. – Москва, 2016. - № 4. –С. 43-47.

Осмонова Сайрагүл Сабыралиевнанын «Лантаноиддердин никотинамид менен болгон координациялык бирикмелери: синтези, касиеттери, түзүлүшү» деген темадагы 02.00.01-органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: никотинамид, лиганд, лантаноид, комплекс пайда кылуучу, синтез, парамагниттүүлүк, биологиялык активдүүлүк.

Изилдөө объектиси: никотинамид жана анын лантаноиддердин хлориддери менен болгон координациялык бирикмелери.

Иштин максаты: Сейрек кездешүүчү металлдардын хлориддеринин никотинамид менен болгон жаңы координациялык бирикмелерин синтездөө шарттарын жана алардын пайда болуу мүмкүнчүлүктөрүн изилдөө, физика-химиялык касиеттерин, парамагниттүүлүгүн, биологиялык активдүүлүгүн аныктоо.

Изилдөө методдору: химиялык, пикнометриялык, ИК-спектроскопиялык, электрондук-парамагниттик резонанстык изилдөөлөр, термикалык жана рентгенографиялык анализдер.

Илимий изилдөө аппараттары: ИК-спектрофотометри («Nikolet-IR-1200»), ESP300E классындагы ЭПР-спектрометри («Брюкер», Германия), ESR70-03XD/2 спектрометри Минск (Беларусь), «Paulik» системасынын дериватографы, ДРОН-3.0 (СоК α – нурлануу) дифрактометри.

Лантаноиддердин хлориддеринин никотинамид менен болгон жаңы он бир координациялык бирикмелери синтезделди. Бардык комплекстер тиешелүү эритмелерден туруктуу температурада буулантуу аркылуу кристаллдык түрдө бөлүнүп алынды. Химиялык байланыш металлдардын иону менен никотинамиддин молекуласындагы карбонил тобундагы кычкылтек аркылуу түзүлгөндүгү ИК-спектрдик метод менен аныкталды. Синтезделген комплекстердеги парамагниттүүлүк касиеттери бирикмелердин жаңы зат экендигин айкындады. Термографиялык, рентгенографиялык изилдөөлөр дагы комплекстердин жаңы заттарга таандыгын далилдеди. Кээ бир жаңы бирикмелердин биологиялык активдүүлүгү аныкталды.

Колдонуу аймагы: айыл чарбасы.

РЕЗЮМЕ

диссертации Осмоновой Сайрагүл Сабыралиевны на тему: «Координационные соединения лантаноидов с никотиномидом: синтез, свойства, строение», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: никотинамид, лиганд, комплексообразователь, лантаноиды, синтез, парамагнетизм, биологическая активность.

Объект исследования: никотинамид и его координационные соединения с хлоридами лантаноидов.

Цель работы: Выявление возможностей образования и разработка условий синтеза новых координационных соединений хлоридов редкоземельных металлов с никотинамидом, изучение их физико-химических свойств, парамагнетизма и биологической активности.

Методы исследований: химический, пикнометрический, ИК-спектроскопии, электронно-парамагнитного резонанса, термический и рентгенографический анализы.

Научное оборудование: ИК-спектрофотометр «Nikolet-IR-1200», ЭПР-спектрометр класса ESP300E фирмы «Брюкер» (Германия), спектрометр ESR70-03XD/2, Минск (Беларусь), дериватограф системы «Paulik», дифрактометр ДРОН-3.0 (СоКа – излучение).

Синтезирован одиннадцать новых соединений хлоридов лантаноидов с никотинамидом. Комплексы выделены в кристаллическом состоянии. Химическая связь в координационных соединениях осуществляется между ионом соответствующего металла и кислородом карбонильной группы молекулы никотинамида. Обнаружено проявление в новых соединениях парамагнетизма, что подтверждает индивидуальность синтезированных соединений. Новизна комплексов подтверждена также методами термографии и рентгенографии. Показана биологическая активность некоторых новых препаратов.

Область применения: сельское хозяйство.

RESUME

of dissertation of Osmonova Saira Saburalievna on the theme “Coordination compounds of lanthanide with nicotinamide: synthesis, properties, structure” presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01-inorganic chemistry

Key words: nicotinamide, ligand, lanthanides, central ion, synthesis, paramagnetism, biological activity.

Object of research: nicotinamide, coordination compounds of lanthanide with nicotinamide.

Purpose of research: The study of chemical interaction of nicotinamide with rare earth metals chlorides, determination of concentration limits of existence, study of physical- chemical properties and biological activity of synthesized complex compounds.

Methods of investigation: chemical, picnometric, solubility method, IR-spectroscopy, EPR, thermal gravimetry and x-ray analysis.

Research equipments «Nikolet-IR-1200» spectrophotometer, spectrometer ESP300E «Bruker» system, spectrometer ESR70-03XD/2, derivatograph of “Paulik” system, DRON-3.0 diffractometer.

Eleven new coordination compounds of lanthanide chlorides with nicotinamide was synthesized. All the complexes were extracted in the crystalline state saturated solutions. It is shown that the chemical bond in coordination compounds is carried out by the ion of the corresponding metal and carbonyl oxygen of nicotinamide molecule. Paramagnetism of the new complex compounds is different by the nature from one of the original rare earth metal chlorides, and this difference confirms individuality of synthesized coordination compounds. Identity of synthesized complexes was confirmed also by the thermography and x-ray methods. Biological activity of new compounds was shown.

Field of using: agriculture.