На правах рукописи

КОВАЛЕВА ЕЛЕНА ВИКТОРОВНА

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ(III)

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

г. Владивосток – 2004 г.

Работа выполнена в лаборатории химии редких металлов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

Научный руководитель: доктор химических наук Л.А. ЗЕМНУХОВА

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Н.П. ШАПКИН;

кандидат химических наук, старший научный сотрудник С.А. ПОЛИЩУК

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится « 16 » декабря 2004 г. в 10.00 часов на заседании регионального диссертационного совета Д 005.001.01 в Дальневосточном отделении Российской академии наук по адресу: 690022 г. Владивосток-22, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дальневосточного отделения РАН

Автореферат разослан « _____ » _____ 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.С. Блищенко

2006-4
2420

2119440

Интерес к химии координационных соединений связан с пересечением в этой области задач нескольких наук – химии, биохимии, физики. Несомненный интерес для ученых представляют комплексные фториды трехвалентной сурьмы, перспективные в прикладном отношении. Среди представителей этого семейства фторидов обнаружены соединения с ценными для практики электрофизическими, оптическими и другими свойствами, что стимулировало их всестороннее изучение различными физико-химическими методами. В последние годы внимание исследователей привлекли также комплексные органические соединения трехвалентной сурьмы в качестве перспективных объектов для медицины в связи с обнаружением у некоторых из них противоопухолевых свойств. Фторидные же комплексные соединения сурьмы(III) пока не используются в промышленном масштабе, хотя среди них обнаружены вещества, перспективные для создания новых материалов с пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами, высокой ионной проводимостью.

Для целенаправленного синтеза новых веществ важны знания как о способах получения соединений разных типов, их строении, так и о проявляемых ими свойствах, включая воздействие на различные организмы.

Цель работы: синтез фторидных координационных соединений сурьмы(III) с одновалентными катионами из водных растворов, изучение их строения и степени воздействия на биологические объекты. Для достижения поставленной в диссертационной работе цели были решены следующие задачи:

1) проведение систематического исследования условий синтеза фторсодержащих соединений сурьмы(III) в системах $MX\text{-}SbF_3\text{-}H_2O$ ($X = F^-$, Cl^-, NO_3^-, BF_4^-, SCN^-, ClO_4^-) в широком интервале мольных отношений исходных компонентов;

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 1995 авт. 3

2) изучение состава и строения впервые полученных фторидных соединений сурьмы(III) с аминокислотами;

3) исследование комплексообразования SbF_3 с фторидами щелочных металлов, аммония и таллия в водном растворе;

4) выявление степени воздействия фторсодержащих соединений сурьмы(III) на биологические организмы разных уровней;

5) проведение корреляции между составом, строением и экотоксикологическими свойствами координационных фторидных соединений сурьмы(III).

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

1) оптимизированы условия синтеза полученных ранее фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с одновалентными катионами из водных растворов;

2) синтезированы и исследованы 4 новых фторидных комплексных соединения сурьмы (III) с аминокислотами;

3) изучено строение новых фторсодержащих соединений сурьмы(III);

4) исследовано поведение комплексных фторидных соединений сурьмы (III) в водных растворах и определены термодинамические характеристики процессов образования ряда соединений;

5) выявлено наличие биологического действия на организмы и проанализирована взаимосвязь между составом, строением и экотоксикологическими свойствами фторидных координационных соединений сурьмы(III).

Практическая значимость работы. Детально изучены условия образования в системах $MX\text{-}SbF_3\text{-}H_2O$ ($X = F^-$, Cl, NO_3^-, BF_4, SCN^-, ClO_4^-) комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония, таллия состава MSb_4F_{13}, MSb_3F_{10}, MSb_2F_7, $M_2Sb_3F_{11}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $MSbF_4$,

M_2SbF_5 и оксофторида сурьмы(III), комплексообразование в системе аминокислота-SbF_3-H_2O, исследовано строение ряда соединений, определены термодинамические характеристики некоторых комплексных фторидов. Приведенные в работе результаты исследований форм нахождения комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) в водных растворах представляют интерес для установления закономерностей их образования и направленного синтеза новых соединений.

Сведения о синтезированных новых комплексных фторсодержащих соединениях сурьмы(III) с аминокислотами и их кристаллических структурах позволяют расширить представления о механизме действия соединений сурьмы(III) в живых организмах.

Данные проведенного скрининга биологического действия комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов и аммония и корреляции между их составом, строением и свойствами могут быть использованы в исследованиях экотоксикологических свойств соединений данных классов, а также для расширения арсенала противоопухолевых средств за счет выявления новых свойств известных химических соединений.

<u>На защиту автор выносит:</u>

1. Особенности синтеза фторсодержащих соединений сурьмы(III) с различными внешнесферными катионами, состав и строение полученных веществ.

2. Состояние в водных растворах комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III).

3. Степень воздействия комплексных фторсодержащих соединений сурьмы(III) на различные биологические объекты.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001); 13 European Symposium on Fluorine Chemistry (Bordeaux, France, 2001); III-ей Международной Конференции "Химия, Технология и Применение Фторсоединений" (CTAF'2001, Санкт-Петербург, 2001); XX International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions, Hiroshima, Japan, 2001); V ДВ конференции по заповедному делу (Владивосток, 2001); Третьем Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в научных журналах, заявка на изобретение и 6 тезисов докладов

Личный вклад автора: диссертация выполнена под научным руководством д х н. Л.А. Земнуховой, которой принадлежит постановка цели и задач исследования; соискателю принадлежат постановка и выполнение эксперимента, обсуждение полученных данных. Частично эксперимент выполнен при участии к.х.н. А.А. Удовенко (РСА), к.х н. А.А. Машковского (ИК), к.х.н. В.В. Коньшина (ЯМР), д.х.н. Т.А. Бабушкиной (ПМР), к.х.н Н.Ш Лебедевой (калориметрия), к.б.н. М.Д. Коряковой, к б н. В.М. Никитина и к.х.н. В.А. Мамонтовой (исследования биологического действия веществ).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 138 наименований, и приложения. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 24 рисунка и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, показана практическая значимость и новизна полученных результатов, сформулирована основная цель исследования.

Первая глава посвящена анализу литературных данных о фторсодержащих соединениях сурьмы(III), показано отсутствие достоверных сведений об условиях синтеза некоторых соединений этого класса, их состоянии в водных растворах и о воздействии их на живые организмы.

Во второй главе приведены данные об экспериментальных методах исследования, включая описание способов получения фторсодержащих соединений сурьмы(III).

Третья глава посвящена описанию результатов исследований синтезированных фторсодержащих соединений сурьмы(III): оксофторида сурьмы(III), комплексных фторантимонатов(III) с катионами щелочных металлов, аммония, таллия и комплексов SbF_3 с аминокислотами и их состояния в водных растворах.

В системах $MF–SbF_3–H_2O$ (M = Na, K , Rb, Cs, NH_4 и Tl) с последовательным ростом исходного мольного отношения компонентов получены в кристаллическом состоянии $Sb_3O_2F_5$ и семь типов индивидуальных комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония и таллия состава MSb_4F_{13}, MSb_3F_{10}, MSb_2F_7, $M_2Sb_3F_{11}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $MSbF_4$ и M_2SbF_5 Значения мольных отношений исходных компонентов в расчете на 1 моль SbF_3 и составы кристаллических комплексных фторидов сурьмы(III), полученных методом препаративной химии в системах, приведены в таблице 1. Полные ряды соединений получены только для фторокомплексов с катионами Rb^+ и NH_4^+. При некоторых мольных отношениях

компонентов из раствора кристаллизуются осадки, представляющие собой смеси соответствующих соединений.

Образующиеся в системах $MF–SbF_3–H_2O$ комплексные фториды сурьмы(III) можно разделить на две группы: устойчивые и малоустойчивые. К первой группе относятся соединения M_2SbF_5 и $MSbF_4$, стабильно кристаллизующиеся из раствора, содержащего исходные компоненты в широком интервале мольных соотношений и MSb_2F_7 и MSb_3F_{10}, кристаллизующиеся из раствора в более узком диапазоне мольных отношений компонентов.

Таблица 1.

Мольное отношение компонентов в системах $MF-SbF_3-H_2O$ (M - Na, K, Rb, Cs, NH_4 и Tl) и составы образующихся комплексных фторидов сурьмы(III)

Состав соединения в твердом состоянии	Исходное мольное отношение компонентов в системе $MF-SbF_3-H_2O$					
	NaF	KF	RbF	CsF	NH_4F	Tl*
$Sb_3O_2F_5$	0 05-0.09	0 01-0 03	0 05	0 05	0 01-0.05	0.05-0.1
MSb_4F_{13}		0.04-0.05	0.06-0.2	0 06-0.2	0.06-0.15	0 15-0.2
MSb_3F_{10}	0.1-0 3		0 3		0.15-0 3	0.22
MSb_2F_7		0 06-0.6	0 4-0.6	0 25-0.75	0.35-0.6	0.25-0.3
$M_2Sb_3F_{11}$		0.62-0.68	0.7		0.62-0.7	
$M_3Sb_4F_{15}$		0 68-0.75	0.8-0 9	0 76-0 8	0.72-0 8	
$MSbF_4$	0.4-1.2	0.76-1 4	0.95-1.4	0.81-1 2	0.82-1.4	0.5
M_2SbF_5	1.3-2	1.5-5	1.5-2	1 3-2	1 5-2	0.4-2

* Исходным соединением служил Tl_2CO_3, в раствор которого добавляли HF до прекращения выделения CO_2.

На процесс кристаллизации конечных продуктов не оказывают влияния изменяющиеся параметры среды (температура кристаллизации, влажность воздуха). К малоустойчивым комплексным фторидам сурьмы(III) относятся соединения MSb_4F_{13}, $M_2Sb_3F_{11}$ и $M_3Sb_4F_{15}$. Синтез этих веществ происходит в очень узком интервале мольных отношений исходных компонен-

тов и зависит от параметров системы $MF–SbF_3–H_2O$ (концентрация, скорость кристаллизации, температура).

Комплексные фториды сурьмы(III) MSb_4F_{13}, MSb_3F_{10} и MSb_2F_7 могут быть получены препаративным методом в более широких диапазоне мольных отношений исходных веществ в системах $MX–SbF_3–H_2O$ (X = Cl^-, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-). В таблице 2 приведены исходные мольные отношения MX в расчете на 1 моль SbF_3 и составы образующихся комплексных фторидов сурьмы(III).

Таблица 2.

Мольные отношения компонентов в системах $MX – SbF_3 – H_2O$ ($X = Cl, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4$) и составы образующихся комплексных фторидов сурьмы(III)

MX	Исходное мольное отношение MX : SbF_3	Состав твердой фазы *
KCl	0.1 – 0.4	KSb_4F_{13}, KSb_2F_7 ($Sb_3O_2F_5$)
NH_4Cl	0 05 – 0.1	$NH_4Sb_4F_{13}$ ($Sb_3O_2F_5$)
	0 2 – 0 4	$NH_4Sb_3F_{10}$
KNO_3	0.1 –0.3	KSb_4F_{13}, KSb_2F_7 ($Sb_3O_2F_5$)
$TlNO_3$	0.1 – 0.3	$TlSb_4F_{13}$
NaSCN	0.1 – 0.5	$NaSb_3F_{10}$
$NaClO_4$	0.25 – 1	$NaSb_3F_{10}$
$CsClO_4$	0 25	$CsSb_4F_{13}$ ($Sb_3O_2F_5$)
$NaBF_4$	0 5 – 1	$NaSb_3F_{10}$ ($Sb_3O_2F_5$)

* В скобках указан состав соединения, которое может соосаждаться в виде примеси.

ИК–спектроскопический и рентгенофазовый анализ осадков, полученных при перекристаллизации из водных растворов разных типов фторокомплексов Sb(III), показал, что наиболее устойчивыми к процессу гидролиза являются соединения M_2SbF_5. Их состав не изменяется после трехкратной перекристаллизации вещества. Появление примеси Sb_2O_3 регист-

рируется в осадках, полученных при многократной перекристаллизации M_2SbF_5 из воды или при повышении pH раствора M_2SbF_5 до ~ 6.2-6 6. Соединения $MSbF_4$ гидролизуются с образованием M_2SbF_5 с примесью Sb_2O_3 после трехкратной перекристаллизации из раствора или при изменении pH раствора от 3 до ~ 5

Соединения MSb_2F_7 гидролизуются до Sb_2O_3 в процессе нескольких перекристаллизаций из воды или при повышении pH раствора комплекса от ~2 до 4.

С целью исследования процессов образования координационных соединений сурьмы(III) было изучено комплексообразование в системе KF–SbF_3–H_2O методом калориметрического титрования На основании полученных при титровании раствора SbF_3 раствором фторида калия экспериментальных кривых были рассчитаны термодинамические характеристики процессов образования KSb_2F_7, $KSbF_4$ и K_2SbF_5, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Характеристики процессов образования комплексных фторантимонатов(III) калия в воде при 298.15 К

Соединение	K_c	ΔH, кДж·моль$^{-1}$	ΔS, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$
KSb_2F_7	$5.8 \cdot 10^5 \pm 800$	-31 75 ± 0 74	4 ± 7
$KSbF_4$	$3.3\ 10^4 \pm 500$	-28.15 ± 0.44	-8 ± 5
K_2SbF_5	$1\ 9\ 10^6 \pm 950$	-25.5 ± 0.64	-35 ± 9

Факт отсутствия точек перегиба при калориметрическом титровании фторидных растворов в области образования $K_2Sb_3F_{11}$ и $K_3Sb_4F_{15}$, вероятно, связан с весьма узкой областью их существования и низкой термодинамической устойчивостью этих соединений в данных условиях.

Поведение в воде фторидных соединений сурьмы(III) изучено мало. Нами было исследовано методом ЯМР ^{19}F состояние в водных растворах

при комнатной температуре SbF_3, $Sb_3O_2F_5$, MSb_3F_{10}, MSb_2F_7, $M_3Sb_4F_{15}$ $M_2Sb_3F_{11}$, $MSbF_4$ и M_2SbF_5, а также HF и MF (M= Na, K, Rb, Cs, NH_4 и Tl) при концентрации 0.25 моль/л. Спектры ЯМР всех веществ характеризуются наличием одного узкого сигнала, несмотря на существование в кристаллических структурах фторидных комплексных соединений Sb(III) разных полиэдров и типов их объединения. В водных растворах фторидных комплексных соединений сурьмы(III) отсутствуют сигналы свободных ионов фтора и оксофторида $Sb_3O_2F_5$. Было установлено, что хим. сдвиги фтористоводородной кислоты в зависимости от концентрации (1.5–6 моль/л) лежат в области 154.9-157.5 м.д., а фторидов щелочных металлов и аммония – 116.2-117.0 м.д. относительно $CFCl_3$ (табл. 4).

Таблица 4.

Хим. сдвиги сигнала ЯМР ^{19}F (относительно $CFCl_3$) водных растворов фторидных соединений (концентрация 0.25 моль/л) при комнатной температуре

Соединение	δ (^{19}F), м.д.	Соединение	δ (^{19}F), м.д.
HF (1.5 моль/л)	157.5	$CsSb_2F_7$	79.9
HF (3.0 моль/л)	157.0	$NH_4Sb_2F_7$	80.4
HF (6 0 моль/л)	154 9	$TlSb_2F_7$	80.2
NaF	116.6	$(NH_4)_3Sb_4F_{15}$	73.3
KF	117.0	$NaSbF_4$	80.9
RbF	116.5	$KSbF_4$	79.1
CsF	116 2	$RbSbF_4$	80.4
NH_4F	116.2	$CsSbF_4$	78.1
SbF_3	85.0	NH_4SbF_4	79.7
$Sb_3O_2F_5$	95.5	$TlSbF_4$	76 9
$TlNO_3 : SbF_3$ (0.5 : 1)	84.6	Na_2SbF_5	85.4
$TlNO_3 : SbF_3$ (1 : 1)	84.2	K_2SbF_5	78.5
$TlSb_4F_{13}$	78.5	Rb_2SbF_5	84 5
$NaSb_3F_{10}$	81 7	Cs_2SbF_5	83 3
$NH_4Sb_3F_{10}$	79.4	$(NH_4)_2SbF_5$	85.1
KSb_2F_7	78.1	Tl_2SbF_5	81.2
$RbSb_2F_7$	81 7		

Для фторидных комплексных соединений сурьмы(III) хим. сдвиги сигналов ЯМР ^{19}F лежат в области 73.3-85.5 м.д. относительно $CFCl_3$.

В спектрах ЯМР ^{19}F всех растворов фиксируется один сигнал, хим. сдвиг которого зависит от состава вещества. Анализ полученных данных показывает, что в спектрах ЯМР ^{19}F водных растворов однотипных фторидных комплексных соединений сурьмы(III) наблюдается зависимость значения хим. сдвига от катиона, а в разных по составу комплексах с одним и тем же катионом – зависимость от соотношения F : Sb, как показано на рис. 1.

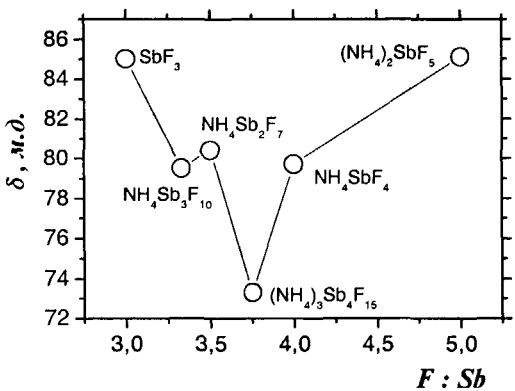


Рис. 1. Зависимость хим. сдвига сигнала ЯМР ^{19}F от изменения отношения F:Sb в водных растворах фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с катионом аммония.

На рис. 2. приведены изменения химического сдвига сигнала ЯМР ^{19}F, происходящие при титровании растворами MF (M - K, Cs, NH_4) водных растворов SbF_3 в интервале мольных отношений MF : SbF_3 (0.01-2) : 1.

Согласно полученным данным изменения химического сдвига и pH раствора в системе MF–SbF_3–H_2O практически не зависят от природы катиона. Анализ характера изменения хим. сдвига ^{19}F в системе MF– SbF_3–H_2O (рис 2) в сопоставлении с кристаллическими структурами комплексных фторидов Sb(III), образованных в этих системах, показывает, что понижение химического сдвига с 86 до 77 м.д. коррелирует с образованием

соединений в ряду $SbF_3 \rightarrow MSb_4F_{13} \rightarrow MSb_3F_{10} \rightarrow MSb_2F_7 \rightarrow M_2Sb_3F_{11} \rightarrow M_3Sb_4F_{15} \rightarrow MSbF_4$, имеющих в кристаллическом состоянии цепочечные и слоистые структуры.

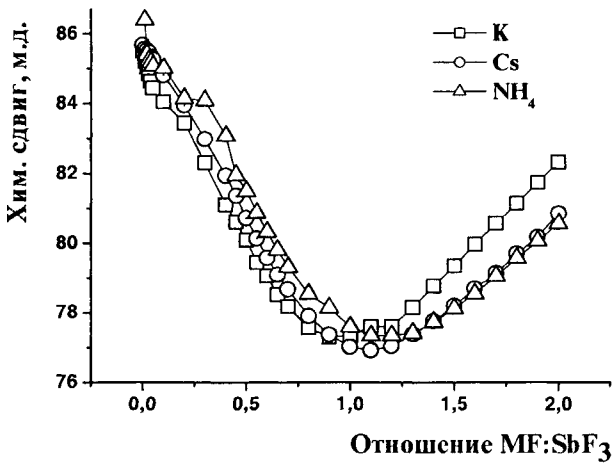


Рис. 2. Химические сдвиги сигнала ЯМР ^{19}F (относительно $CFCl_3$) водных растворов SbF_3 при титровании растворами MF (M - K, Cs, NH_4).

Область повышения химического сдвига ^{19}F от 77 до 82 м.д. соответствует диапазону мольных отношений компонентов в системе $MF-SbF_3-H_2O$, при котором образуются соединения M_2SbF_5, кристаллические структуры которых построены из островных комплексных анионов $[SbF_5]^{2-}$. Возрастание химического сдвига с ростом концентрации MF может быть также связано с существованием в растворе процесса быстрого обмена между комплексными анионами сурьмы(III) с ионами F^-, так как химический сдвиг сигнала иона фтора лежит в более сильном поле (> 116 м.д.).

Как уже было сказано, в системе $MX-SbF_3-H_2O$ ($X = F^-$, Cl^-, SCN^-, NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-) при определенных исходных отношениях компонентов образуется в виде примеси или индивидуального вещества оксофторид сурьмы(III) состава $Sb_3O_2F_5$. Практически во всех случаях образуется осадок, состоящий из кристаллов двух форм – длинных, хорошо ограненных ромбических вытянутых призм (I) и косоугольных тонких пластинок (II).

Процентное соотношение кристаллов I и II изменяется в зависимости от состава раствора, но во всех случаях превалирует содержание кристаллов I (55–99%). Химический состав кристаллов, разделенных по форме под микроскопом, соответствует формуле $Sb_3O_2F_5$. Вещество, кристаллизующееся в форме I, обозначено нами как α-$Sb_3O_2F_5$, а в форме II - β-$Sb_3O_2F_5$. Основой структуры кристаллов α-$Sb_3O_2F_5$ являются полимерные слои $(Sb_3O_2F_5)_n$, параллельные плоскости ac, из четырех разных полиэдров сурьмы со смешанными лигандами типа SbX_4E, где E – неподеленная пара электронов Sb^{3+}. В структуре α-$Sb_3O_2F_5$ присутствуют бесконечные ленты из SbX_4E – полиэдров, связанных между собой общими ребрами.

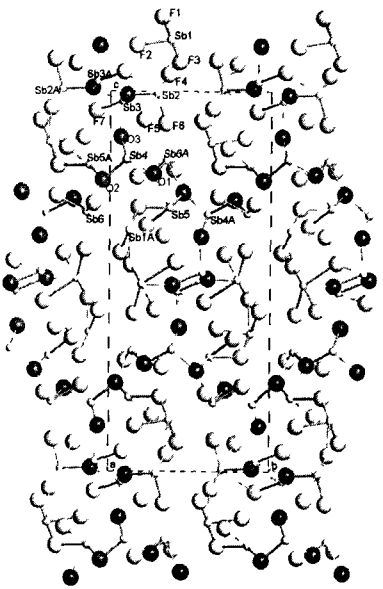


Рис 3 Проекция кристаллической структуры β-$Sb_3O_2F_5$ вдоль оси *a*.

Структура β-$Sb_3O_2F_5$, в отличие от структуры α-$Sb_3O_2F_5$, является каркасной (рис. 3). Основными структурными единицами являются шесть полиэдров сурьмы трех типов: SbO_3E, SbX_4E и SbX_5E полиэдры.

Полиэдры Sb(2) и Sb(3), объединяясь между собой общими ребрами F(7)-O(4) (2.501) и O(4)-O(4A) (2.447 Å) по четыре в порядке Sb(2)-Sb(3)-Sb(3A)-Sb(2A), образуют блоки в кристаллической структуре β-$Sb_3O_2F_5$. Полиэдры Sb(5) и Sb(6), объединяясь ребрами O(1)-O(2) (2.480 Å), формируют димеры. Димеры и блоки объединяются в каркас общими вершинами через полиэдры атомов Sb(1) и Sb(4).

В кристаллической решетке β-$Sb_3O_2F_5$ присутствуют новые структурные единицы – полиэдры типа SbO_3E и SbX_5E, которые до сих пор не обнаруживались в структурах оксофторидов сурьмы(III).

В продолжение проводимых исследований по синтезу новых комплексных соединений фторида сурьмы(III) с аминокислотами изучено взаимодействие трифторида сурьмы в водном растворе с аминокислотами алифатического ряда – β-аланином ($NH_3(CH_2)_2COOH$, Ala) и DL-α-валином ($(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$, Val). Анализ кристаллических осадков, полученных при взаимодействии исходных компонентов системы показал, что состав продукта взаимодействия β-аланина с трехфтористой сурьмой зависит от соотношения компонентов и кислотности раствора. При соотношении Ala : SbF_3 (0.5-1) : 1 (pH ~1) образуется α-$Sb_3O_2F_5$. Взаимодействие веществ в области мольных соотношений Ala · SbF_3 1 : 1 (pH ~ 4) приводит к образованию безводного тетрафторантимоната(III) β-аланиния (AlaH)SbF_4, при изменении pH путем добавления HF до 1-2 в системе образуется комплексный кристаллогидрат состава (AlaH)SbF_4· H_2O.

Соединения $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$· H_2O и $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$ имеют сходную кристаллическую структуру, образованную из катионов β-аланиния $(C_3H_8NO_2)^+$ и комплексных анионов $[SbF_4]_n^{n-}$, имеющих полимерное цепочечное строение. Структура $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$· H_2O содержит также молекулы кристаллизационной воды.

В структурах $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$· H_2O и $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$ атомы водорода NH_3- и OH-групп катиона β-аланиния, а также атомы H кристаллизационных молекул H_2O участвуют в образовании разветвленной системы водородных связей. Посредством водородных связей структурные элементы исследованных соединений объединяются в трехмерный каркас (рис. 4, 5).

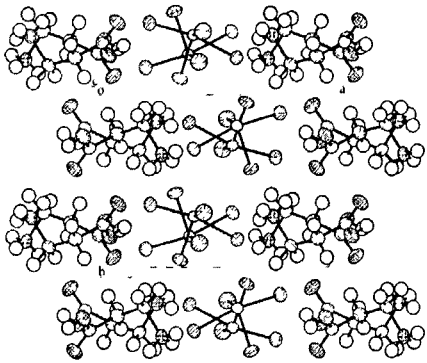


Рис. 4. Проекция структуры $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4 \cdot H_2O$ вдоль оси *c*

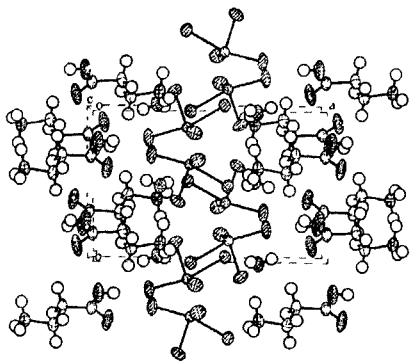


Рис. 5. Проекция структуры $\{NH_3(CH_2)_2COOH\}SbF_4$ вдоль оси *c*.

В системе Val : SbF_3 : H_2O при малых мольных соотношениях исходных компонентов (0.25–0.5) : 1 образуется $Sb_3O_2F_5$. При соотношении 1 : 1 и различных значениях pH получено два комплексных соединения сурьмы(III): молекулярное комплексное соединение фторида сурьмы(III) с валином состава $SbF_3\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COO\}$ ($SbF_3 \cdot Val$) и моногидрат тетрафторантимоната(III) валиния – $\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COOH\}SbF_4 \cdot H_2O$ ($(ValH)SbF_4 H_2O$). При перекристаллизации из воды молекулярный комплекс не изменяется в составе. Моногидрат тетрафторантимоната(III) валиния в водном растворе разлагается, при этом образуется соединение $SbF_3 \cdot Val$.

Кристаллическая структура молекулярного комплекса $SbF_3\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COO^-\}$ образована группами SbF_3 и молекулами валина, объединенными атомами кислорода бидентатных мостиковых карбоксильных групп аминокислоты в полимерные цепи, вытянутые вдоль оси b ячейки (рис. 6).

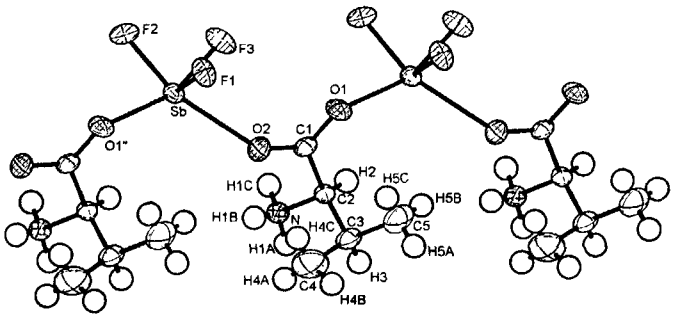


Рис. 6. Фрагмент строения полимерной цепи в структуре $SbF_3\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COO^-\}$.

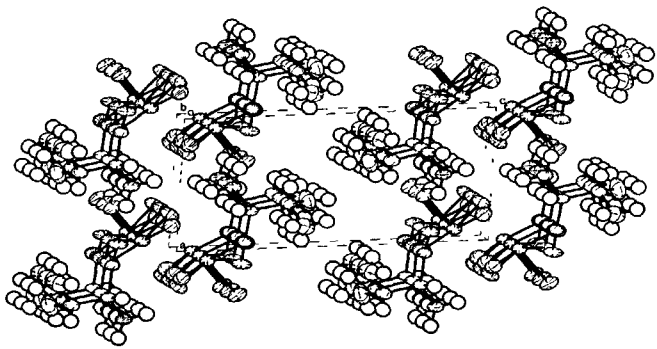


Рис. 7. Проекция структуры $SbF_3\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COO^-\}$ вдоль оси *b*.

Полимерные цепи в структуре образуют сдвоенные слои, внутрь которых направлены неподеленные электронные пары катионов Sb^{3+} (рис. 7).

<u>В четвертой главе</u> приводятся данные о биологическом действии фторсодержащих соединений сурьмы(III) на различные тест-объекты.

Влияние комплексных фторидных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7, $MSbF_4$ и M_2SbF_5 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl), простых фторидов щелочных металлов и аммония, а также трехокиси и трифторида сурьмы на морской бактериоценоз оценивали по методу диффузии испытуемого вещества в агар, содержащий тест-объект. Все исходные для синтеза ком-

плексных соединений сурьмы(III) вещества: MF (M = Na, K, Rb, NH_4), SbF_3 и Sb_2O_3, являются ингибиторами по отношению к морскому бактериоценозу, а степень их токсичности по величине ЗОР (зона отсутствия роста) меняется в области 0.1-1.5 см.

Из группы фторидных комплексных соединений сурьмы(III) бактерицидное действие проявляют соединения MSb_2F_7 (M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl), $MSbF_4$ (M = Na, Rb, Cs, NH_4) и M_2SbF_5 (M = K, Tl). Соединения $KSbF_4$ и M_2SbF_5 (M = Na, Rb, Cs, NH_4), напротив, стимулируют развитие бактерий. Токсичность гептафтордиантимонатов(III) по отношению к морским бактериям уменьшается в ряду:

$$KSb_2F_7, NH_4Sb_2F_7 > RbSb_2F_7 > CsSb_2F_7 > TlSb_2F_7$$

и, вероятно, зависит от строения комплексов.

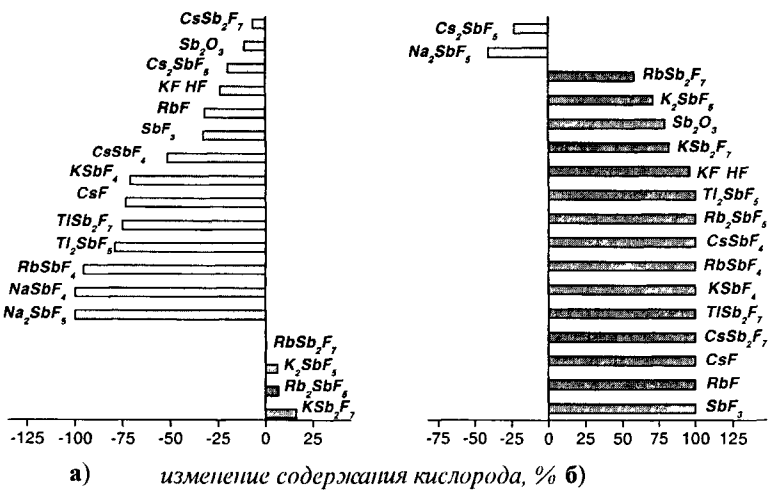
Комплексные тетрафторантимонаты(III) не изоструктурны между собой, однако соединения $MSbF_4$ (M= Na, Rb, Cs, NH_4) объединены между собой полимерным строением анионов, за исключением $KSbF_4$, в котором анион построен из тетрамера $[Sb_4F_{16}]^{4-}$. В соответствии со строением различаются и биоцидные свойства этих веществ: соединения $MSbF_4$ (M= Na, Rb, Cs, NH_4) оказывают практически одинаковое, в отличие от MSb_2F_7, ингибирующее действие на развитие бактерий, а соединение $KSbF_4$, напротив, стимулирует развитие бактерий.

Комплексные соединения ряда M_2SbF_5 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4 и Tl) построены из изолированных анионов SbF_5^{2-} и катионов металла и, за исключением Na_2SbF_5, изоструктурны между собой. Согласно полученным результатам, слабым ингибирующим действием на развитие морских бактерий обладают только два пентафторантимоната(III) с катионами K^+ и Tl^+, значения ЗОР для которых равны 0.3 и 0.4 см, соответственно. Остальные соединения ряда M_2SbF_5 (M= Na, Rb, Cs, NH_4) активизируют рост ассоциаций морских бактерий. Разная биологическая активность изоструктур-

ных пентафторантимонатов(III), возможно, связана как с природой катиона, так и некоторыми, выявленными ранее, особенностями электронного и кристаллического строения этих комплексов.

Таким образом, из приведенных данных следует, что SbF_3 и соединения состава $MSbF_4$, MSb_2F_7 (кроме M = K) и M_2SbF_5 (M = K, Tl) обладают сильной бактерицидностью; $KSbF_4$ и M_2SbF_5 (M = Na, Rb, Cs, NH_4), напротив, стимулируют рост бактерий. Простые фториды щелочных металлов, аммония и сурьмы(III) не проявляют активизирующего рост ассоциации бактерий действия.

Альгицидное действие фторидных комплексных соединений сурьмы(III) состава MSb_2F_7, $MSbF_4$ и M_2SbF_5 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl), фторидов щелочных металлов, сурьмы(III) и трехокиси сурьмы определяли по влиянию испытуемых веществ на процессы фотосинтеза и дыхания водоросли *Ulva fenestrata*.



а) *изменение содержания кислорода, %* б)

Рис 8. Влияние фторидов щелочных металлов, оксида, фторида сурьмы(III) и комплексных фторантимонатов(III) на процессы фотосинтеза (а) и дыхания (б) водоросли *U. fenestrata*.

Фотосинтез стимулируют четыре фторидных комплекса сурьмы(III): MSb_2F_7 и M_2SbF_5 (M = K, Rb) (рис. 8). Наибольшее активизирующее действие оказывает KSb_2F_7. Сила действия остальных соединений незначительна. Соединения MSb_2F_7 (M = Cs, Tl), $MSbF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs), M_2SbF_5 (M = Na, Cs, Tl), MF (M = K, Rb, Cs), SbF_3 и Sb_2O_3 проявляют альгицидность, ингибируя процесс фотосинтеза и понижая содержание растворенного кислорода в воде по сравнению с контрольными опытами. Альгицидный эффект фторидных комплексных соединений сурьмы(III) на процесс фотосинтеза водоросли *U. fenestrata* зависит от состава комплекса и может увеличиваться или, наоборот, ослабляться по сравнению с исходными для их синтеза простыми соединениями.

Процесс дыхания водоросли *U. fenestrata* также изменяется в зависимости от состава присутствующего в аквариуме вещества. Токсическое действие, проявляющееся в угнетении функции дыхания растения, обнаруживают только два фторидных комплекса сурьмы(III): M_2SbF_5 (M= Na, Cs). Эти же соединения угнетают и процесс фотосинтеза. Остальные вещества, как простые, так и комплексные, вызывающие подавление функции выделения кислорода в процессе фотосинтеза, являются веществами, стимулирующими процесс дыхания водоросли.

Результаты проведенного испытания альгицидности показали, что большинство растворов фторидных соединений сурьмы(III) при концентрации 0.01 г/л ингибирует процесс фотосинтеза водоросли (за исключением MSb_2F_7 и M_2SbF_5 (M = K, Rb)) и активизирует процесс дыхания.

Вещества, обладающие ингибирующим жизнедеятельность морских микро- и макроорганизмов действием, могут представлять интерес для разработчиков противообрастающих паст или красок. В связи с предположением наличия у фторидных комплексных соединений сурьмы(III) противообрастающих свойств нами были проведены натурные испытания

биологического действия фторантимонатов сурьмы(III) по отношению к морским обрастателям. При анализе процесса оседания организмов на пластинах, покрытых составами, включающими исследуемые вещества, выявлены соединения, проявившие биоцидное действие. Наиболее токсичными по отношению к заселяющимся видам оказались комплексные соединения состава $Sb_3F_2O_5$, MSb_3F_{10} (M = Na, NH_4), MSb_2F_7 (M=Rb, Cs, NH_4) и $NaSbF_4$. Вещества, по-видимому, проявляют избирательную токсичность либо репеллентность по отношению к макрофитам.

При оценке биомассы обрастания можно построить ряд по силе влияния различных соединений на оседание макрофитов (следует отметить, что полученные результаты согласуются с данными по исследованию биоцидного действия веществ по отношению к ассоциации морских бактерий:

$NH_4Sb_2F_7 = NaSbF_4 > NaSb_3F_{10} = NH_4Sb_3F_{10} = (NH_4)_3Sb_4F_{15} > CsSb_2F_7 > Sb_3O_2F_5$.

Испытания биологического действия фторантимонатов сурьмы(III) по отношению к морским обрастателям показали, что наиболее перспективными для дальнейших исследований с целью разработки противообрастающих покрытий являются $NH_4Sb_2F_7$, $NaSbF_4$, $NH_4Sb_3F_{10}$, $(NH_4)_3Sb_4F_{15}$ и $CsSb_2F_7$.

Проведенный скрининг биологического действия фторантимонатов(III) на выбранные тест-объекты показал наличие как токсического, так и стимулирующего эффекта в зависимости от состава и строения вещества по отношению к различным организмам. Наличие у некоторых комплексных соединений сурьмы(III) противоопухолевых свойств стимулировало наш интерес к исследованию цитостатического действия фторантимонатов(III) состава MSb_2F_7, $MSbF_4$ и M_2SbF_5 (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl) на опухолевые клетки K562 (клеточная линия эритромиелолейкоза человека) радиометрическим методом.

Анализ цитостатического действия простых фторидов щелочных металлов, аммония и сурьмы на опухолевые клетки К562 показал, что фториды щелочных металлов и аммония в области низких концентраций 10^{-5}-10^{-2} М/л обладают стимулирующим эффектом, величина которого зависит от природы катиона и концентрации растворов. При увеличении последней до 10^{-1} М/л они демонстрируют токсическое действие, вызывая практически 100% гибель опухолевых клеток.

Трехфтористая сурьма SbF_3 в исследованном интервале концентраций (6.25 x 10^{-5} - 10^{-3} М/л) проявляет только ингибирующие свойства, возрастающие с увеличением концентрации раствора. Практически 100% гибель опухолевых клеток достигается при более низкой концентрации вещества (10^{-3} М/л) по сравнению с растворами MF.

На диаграмме (рис. 9) показаны концентрации образцов, при которых общее количество опухолевых клеток в пробе сокращается на 50% относительно контроля ($ЛК_{50}$).

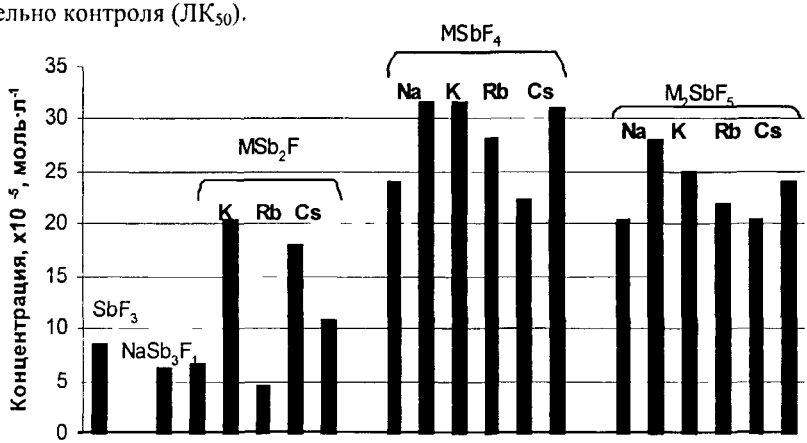


Рис 9. Концентрация образцов, при которых подавляется 50% клеток крови К562 в пробе.

Полученные данные свидетельствуют о том, что все водные растворы фторидных комплексных соединений сурьмы(III) оказывают действие на опухолевые клетки К562, сила которого зависит от состава и концентрации вещества. Токсичность комплексных соединений сурьмы выше, чем простых фторидов щелочных металлов и аммония, и, как правило, ниже SbF_3, за исключением $NaSb_3F_{10}$ и MSb_2F_7 (M – K, Cs), проявивших наибольшую токсичность В однотипных по составу группах фторидных комплексов сурьмы(III) наблюдается зависимость токсичности от природы катиона, за исключением соединений с NH_4^+: все фторантимонаты(III) аммония проявляют одинаковое действие.

Исследование цитостатического действия фторидных комплексных соединений сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония, таллия на клеточную линию К562 в интервале концентраций веществ 10^{-6}–10^{-1} моль/л выявило наличие веществ с ингибирующими и стимулирующими свойствами Определены интервалы концентраций, при которых выявлен тот или иной эффект, проведена оценка токсичности веществ по величине $ЛК_{50}$. Показано, что комплексные фториды сурьмы(III) являются более токсичными веществами, чем простые фториды одновалентных металлов и аммония и, как правило, токсичны менее SbF_3, за исключением $NaSb_3F_{10}$ и MSb_2F_7 (M – K, Cs).

ВЫВОДЫ

1 Определены условия синтеза в кристаллическом состоянии изоморфных оксофторидов сурьмы(III) и комплексных фторидов с одновалентными катионами состава MSb_4F_{13}, MSb_3F_{10}, MSb_2F_7, $M_2Sb_3F_{11}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $MSbF_4$, M_2SbF_5 в системе MX - SbF_3 - H_2O (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl; X = F^-, Cl^-, NO_3^-, SCN^-, ClO_4^-, BF_4^-) в зависимости от соотношения, природы катиона M и аниона X. Установлена возможность получения

полных рядов комплексных фторидов сурьмы(III) в зависимости от природы внешнесферного катиона. Впервые получены четыре новых комплексных соединения SbF_3 с аминокислотами алифатического ряда β-аланином и DL-валином состава $(NH_3(CH_2)_2COOH)SbF_4$, $(NH_3(CH_2)_2COOH)SbF_4 \cdot H_2O$, $SbF_3\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COO^-\}$, $\{(CH_3)_2CHCH(^+NH_3)COOH\}SbF_4 \cdot H_2O$. Впервые синтезированы два кристаллогидрата в группе комплексных тетрафторантимонатов(III) с одновалентными катионами.

2 Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа изучено строение оксофторидов и четырех новых фторокомплексов сурьмы(III) с аминокислотами алифатического ряда – β-аланином и DL-валином. Обнаружено существование новой модификации $\beta\text{-}Sb_3O_2F_5$ и уточнено строение $\alpha\text{-}Sb_3O_2F_5$. Установлено наличие в структуре $\beta\text{-}Sb_3O_2F_5$ двух новых для оксофторидов сурьмы(III) типов полиэдров. Определено строение тетрафторантимонатов(III) β-аланиния и установлено, что структуры моногидрата и безводного тетрафтороантимонатов(III) образованы из катионов β-аланиния и полимерных цепей комплексных анионов $[SbF_4]_n^{n-}$. Изучена кристаллическая структура аддукта трифторида сурьмы(III) с валином, имеющая слоистое строение.

3. Исследован процесс комплексообразования трифторида сурьмы(III) с фторидами щелочных металлов, аммония и таллия в водном растворе. Определены значения хим. сдвигов сигнала ЯМР ^{19}F для фторидных комплексных соединений сурьмы(III). Рассчитаны термодинамические характеристики процессов образования фторантимонатов(III) калия. Найдено, что наибольшей устойчивостью к процессу гидролиза из фторидных комплексных соединений сурьмы(III) обладают соединения M_2SbF_5. С использованием ПМР-спектроскопии показано, что комплексы SbF_3 с аминокис-

лотами алифатического ряда β-аланином и DL-валином в водном растворе стабильны в ограниченном интервале pH = 1 - 4.

4. Проведен скрининг биологического действия комплексных фторидов сурьмы(III) на морской бактериоценоз, морскую водоросль *Ulva fenestrata*, морские обрастатели и опухолевые клетки линии K562. Выявлены вещества, тормозящие и стимулирующие процессы жизнедеятельности разных биологических объектов. Установлено, что экотоксикологические свойства фторидных комплексных соединений сурьмы(III) зависят от состава вещества, а в ряду однотипных комплексов – от природы катиона. Предложен ряд веществ для использования их в качестве противоопухолевых препаратов.

5. Проведен анализ взаимосвязи состава, строения и биологического действия фторидных комплексных соединений сурьмы(III). Показано, что степень влияния одного и того же по составу вещества разная в зависимости от биологического объекта. Активность соединений при одной и той же концентрации на конкретный тест-объект определяется как составом вещества, так и его строением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Никитин В.М., Корякова М.Д, Спешнева Н.В. Исследование биологических свойств фторидных комплексных соединений сурьмы(III) // ЖПХ. 2002. Т. 75, № 6. С. 971-975.

2. Ковалева Е.В., Земнухова Л.А., Коньшин В.В. Исследование фторидных комплексных соединений сурьмы(III) в растворе методом ЯМР ^{19} // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 809-811.

3 Удовенко А А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Горбунова Ю.Е., Михайлов Ю.Н Кристаллические структуры тетрафтороантимонатов(III) рубидия и 4-амино-1,2,4-триазолия // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 8. С. 587-591.

4 Удовенко А.А., Земнухова Л А , Ковалева Е.В., Федорищева Г.А. Синтез и кристаллические структуры оксофторидов сурьмы(III) α-$Sb_3O_2F_5$ и β-$Sb_3O_2F_5$ // Коорд. химия. 2004 Т. 30, № 9. С. 656-663.

5. Мамонтова В.А., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Токсическое действие фторидных соединений сурьмы (III) на опухолевые клетки карциномы Эрлиха и эмбрионы морского ежа Strongylocentrotus intermedius // Исследовано в России [Электронный ресурс] : многопредмет. науч. журн. / Моск. физ.-техн. ин-т. Долгопрудный : МФТИ, 2004. - http: // zhurnal.mipt.rssi.ru.

6 Заявка 2004106811 Российская Федерация. Противоопухолевый препарат / Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Мамонтова В.А., Федорищева Г.А.; заявл. 03.09.2004; опубл. 08.20 2004, Бюл. № 23.

7. Земнухова Л.А., Ковалева Е.В., Федорищева Г.А., Коньшин В.В., Давидович Р.Л. Условия образования комплексных фторидов сурьмы(III) в водном растворе // Коорд. химия. 2004. Т. 30, № 12.

Елена Викторовна КОВАЛЕВА

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (III)

Автореферат

Изд лиц № 05497 от 01 08 2001 г Подписано к печати 03 11 2004 г
Бумага офсетная Формат 60x84/16 Печать офсетная Усл п л 1,5 Уч -изд л 1,03
Тираж 100 экз. Заказ 152

Отпечатано в типографии ФГУП Издательство "Дальнаука" ДВО РАН
690041, г Владивосток, ул Радио,7

Р-- 53

РНБ Русский фонд

2006-4
2420