

УДК 546.73-3:582.232

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]_2\text{F}[\text{PF}_6]$. ВЛИЯНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИМАТОВ $\text{Co}(\text{III})$ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ МИКРОВОДОРОСЛИ *Porphyridium cruentum*

© 2019 г. Э. Коропчану^{1, 2, *}, В. Рудик³, Л. Чепой³, Л. Рудь³, В. Лозан¹,
Т. Кирияк³, В. Миску³, И. Булхак¹, В. Кравцов⁴, П. Боурош^{2, 4}

¹Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

²Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

³Институт микробиологии и биотехнологии, Кишинев, Республика Молдова

⁴Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: ecoropceanu@yahoo.com

Поступила в редакцию 14.07.2018 г.

После доработки 15.08.2018 г.

Принята к публикации 24.08.2018 г.

Получены новые соединения класса фторсодержащих диоксиматов кобальта(III) с формулой $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]_2\text{F}[\text{PF}_6]$ (I) и $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Sam})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) (DmgH = моноанион диметилглиоксима, Thio = тиокарбамид, Sam = сульфаниламид). Структура I определена методом РСА (CIF file CCDC № 1852216). Кристаллы кубической сингонии, пр. гр. $Pn\bar{3}n$. Октаэдрический координационный полиэдр металла образован набором донорных атомов N_4S_2 двух лигандов DmgH⁻ и двух молекул Thio. Изучено влияние соединений I и II и двух ранее описанных соединений этого класса с фторсодержащими анионами $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]_2[\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{An})_2]_2[\text{ZrF}_6]$ (IV) (An = анилин) на физиологические процессы красной микроводоросли *Porphyridium cruentum*. Установлено, что комплекс III в концентрации 20 мг/л стимулирует продуктивность микроводоросли на 20% и биосинтез жиров на 17% и может быть предложен для внедрения в различные биотехнологии.

Ключевые слова: диоксиматы $\text{Co}(\text{III})$, кристаллическая структура, красная микроводоросль *Porphyridium cruentum*, накопление биомассы, синтез жиров

DOI: 10.1134/S0132344X19030058

Получение химических соединений в качестве биологических моделей и исследование степени их влияния на метаболические процессы микроорганизмов – перспективная область в направленном синтезе молекул с биологически активными свойствами. Особо привлекательны при этом координационные соединения переходных металлов [1], которые отличаются как разнообразием состава, так и строения. Микроэлементы соединений, вовлеченные в метаболическую активность организмов, в реакциях катализа, окисления и восстановления, гидратации и гидролиза, часто влияют на активность энзимов [2]. Одним из жизненно важных микроэлементов для микроорганизмов является кобальт [3], который наряду с ионами других металлов играет роль активатора большинства киназ, синтетаз и участвует в метаболических реакциях, зависящих от витамина B_{12} .

Свойства координационных соединений, хотя в большой степени определены атомом металла, также зависят от природы лигандов, которые, благодаря широкому набору донорных атомов, образуют с ионами переходных металлов устойчивые комплексы, разные по составу, строению и свойствам [4, 5]. Биологически активные молекулы или частицы, включенные в состав комплексов металлов в качестве лигандов, повышают их эффективность [4]. Таким образом, была установлена биологическая активность диоксиматов переходных металлов, которые можно рассмотреть как модели витамина B_{12} [5, 6]. Эти соединения по значимости находятся на стыке классической координационной химии, химии органометаллических соединений и биохимии. Мы описали ряд полученных фторсодержащих диоксиматов $\text{Co}(\text{III})$ [7–13], в том числе проявляющих свойства стимуляторов как биосинтеза витамина

V_{12} [14], так и гидролитических энзимов у некоторых микроскопических грибов [15–18].

Интерес представляет также исследование влияния комплексных соединений этого ряда на микроводоросли, в том числе на красную микроводоросль *Porphyridium cruentum*, которая используется в биотехнологии в качестве производителя полиеновых жирных кислот, фикобилинов и сульфатированных полисахаридов [19]. Известные технологии выращивания этой микроводоросли включают использование органических и неорганических симуляторов роста и биосинтетической активности, в том числе координационных соединений, которые воспринимаются клетками как ксенобиотики [20]. *Porphyridium cruentum*, являясь эукариотическим организмом, обладает системами и механизмами устойчивости к действию ксенобиотиков. В случае применения координационных соединений металлов часто наблюдается селективный эффект повышения количества биомассы и биологически активных веществ в водорослевой биомассе в зависимости от природы металла и лигандов в составе соединения [1].

Для установления степени влияния фторсодержащих диоксиматов кобальта(III) на физиологические процессы красной микроводоросли *Porphyridium cruentum* и определения роли разных координационных соединений было решено протестировать ряд комплексов $Co(III)$ с идентичным экваториальным фрагментом, однако различающихся как аксиальными лигандами, так и внешнесферными анионами: $[Co(DmgH)_2(Thio)_2]_2F[PF_6]$ (I), $[Co(DmgH)_2(Sam)_2]_2[TiF_6] \cdot 4H_2O$ (II), $[Co(DmgH)_2(Thio)_2]_2[TiF_6] \cdot 2H_2O$ (III), $[Co(DmgH)_2(An)_2]_2[ZrF_6]$ (IV) ($DmgH$ = моноанион диметилглиоксима, $Thio$ = тиомочевина, Sam = сульфаниламид, An = анилин). Синтез и структура комплексов III и IV описаны в [11, 21]; соединения I и II – новые материалы. Для соединения I методом РСА определена кристаллическая структура. Для II не удалось получить монокристаллы, пригодные для РСА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез I. 0.5 г (0.001 моль) $[Co(DmgH)_2(Thio)_2]F \cdot 3H_2O$ растворяли в 20 мл метанола. После фильтрования в раствор добавляли 15 мл раствора, содержащего 0.2 г (0.001 моль) KPF_6 в H_2O , затем 0.015 г (0.002 моль) тиомочевины в 10 мл воды для предотвращения процесса замещения тиомочевины водой из комплексного катиона. Раствор нагревали до $\sim 40^\circ C$ с перемешиванием ~ 5 мин, фильтровали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. В растворе образовывались мелкие кристаллы в форме пирамид вишневого цвета, которые отделяли фильтрованием и высушивали на воздухе. Выход

$\sim 55\%$. Вещество слабо растворимо в воде, метаноле и этаноле.

Найдено, %: C 22.73; H 4.21; N 21.32; Co 11.08.

Для $C_{20}H_{44}N_{16}O_8F_7S_4P_1Co_2$

вычислено, %: C 22.95; H 4.24; N 21.41; Co 11.26.

Комплекс I также получали из системы $CoF_2 \cdot 4H_2O - 2DmgH_2 - 2Thio - KPF_6$.

Синтез II. К раствору 0.33 г (0.001 моль) $CoTiF_6 \cdot 6H_2O$ в 30 мл воды добавляли 0.23 г (2 моль) диметилглиоксима в 40 мл метанола и 0.35 г (0.002 моль) сульфаниламида в 30 мл метанола. Полученный раствор нагревали на водяной бане при $60^\circ C$ в течение 10 мин. Из темно-коричневого раствора при медленном испарении получали коричневое порошкообразное вещество. Выход 37%. Вещество растворимо в воде, ДМСО, ДМФ, спиртах, менее растворимо в воде.

Найдено, %: C 31.89; H 4.41; N 14.78; Co 7.66.

Для $C_{40}H_{68}N_{16}O_{20}F_6S_4TiCo_2$

вычислено, %: C 32.00; H 4.57; N 14.93; Co 7.85.

РСА. Экспериментальный материал для I получен на дифрактометре STOE IPDS при комнатной температуре (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Структура соединений решена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [22]. Центральный атом комплексного катиона $[Co(DmgH)_2(Thio)_2]^+$ находится на оси 2, центральный атом аниона $[PF_6]^-$ – на оси 4. Ион F^- занимает пять позиций с различными коэффициентами заполнения, одна из которых в общем положении. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в модели “жесткого тела” с $U_{эф} = 1.2 U_{эКВ}$ или $1.5 U_{эКВ}$, соответствующих атомов O, N и C. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента РСА для I приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния и валентные углы соединений – в табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3.

Позиционные и тепловые параметры для структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД № 1852216); deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Биологические методы. Для опытов использовали штамм красной морской микроводоросли *Porphyridium cruentum* CNMN-AR-01 из Национальной Коллекции непатогенных микроорганизмов Института микробиологии и биотехнологии. Микроводоросль была культивирована на минеральной среде [20] в колбах Erlenmayer на

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для структуры I

Параметр	Значение
<i>M</i>	1046.78
Сингония	Кубическая
Пр. гр.	$Pn\bar{3}n$
<i>a</i> , Å	23.3960(10)
<i>V</i> , Å ³	12806.3(9)
<i>Z</i>	12
ρ (выч.), г/см ³	1.629
μ , мм ⁻¹	1.101
<i>F</i> (000)	6432
Размеры кристалла, мм	0.30 × 0.20 × 0.15
Область θ , град	2.46–25.24
Интервалы индексов отражений	–25 ≤ <i>h</i> ≤ 28 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 26 –23 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Число измеренных/независимых рефлексов (<i>R</i> _{int})	38570/1943 (0.1003)
Заполнение, %	99.7
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1524
Число уточняемых параметров	169
GOOF	1.004
<i>R</i> фактор (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0486, 0.1224
<i>R</i> фактор (по всему массиву)	0.0649, 0.1303
$\Delta\rho_{\max}/\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.775/–0.418

100 мл с экспериментальным объемом в 50 мл. Продолжительность эксперимента – 14 дней в условиях постоянного освещения при температуре 22°C. В таких условиях продуктивность составляет 2.2–2.5 г/л. Полученная биомасса содержит до 27–32% белка и 12–14% жиров.

В целях изучения биологического эффекта координационные соединения вносили в питательную среду в первый день культивирования микроводоросли в двух концентрациях – 10 и 20 мг/л.

Количество биомассы определяли спектрофотометрически на основании калибровочной кривой зависимости оптической плотности культуры при длине волны 545 нм от количества биомассы в среде. Содержание белков в водорослевой биомассе определяли по методу Лоури с применением реагента Фолин–Чикальтеу [23]. Количество липидов в биомассе определяли с применением фосфо-ванилинового реагента после их предварительной экстракции в хлороформе [24]. Опыт и измерения проводили в трех повторностях. Полученные результаты обрабатывали статистически согласно принятым для биологических исследований методам [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах координация DmgH⁻ к центральному атому в I и II подтверждена наличием полос при 1230–1245 $\nu_{as}(\text{NO})$ и 1080–1095 $\nu_s(\text{NO})$, которых нет в ИК-спектре некоординированного диметилглиоксима. Присутствие моноанионов диоксима также подтверждается полосами при 1560–1580 $\nu(\text{CN})$, 505–525 $\nu_{as}(\text{Co-N})$ и 425–440 $\nu_s(\text{Co-N})$. На присутствие координированной молекулы тиомочевины в I и III указывают полосы при 3312–3327 $\nu_{as}(\text{NH})$, 3215–3221 $\nu_s(\text{NH})$, 1617–1621 $\delta(\text{NH}_2)$, 1408 $\nu(\text{C=S})$. В случае диоксиматов Co(III), содержащих на 1.6 координатах молекулы сульфаниламида (II), также присутствуют полосы поглощения при 1580–1610 $\nu_{as}(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$, 1480–1495 $\nu_s(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$, 1310–1340 $\nu_{as}(\text{SO})$, 1150–1170 $\nu_s(\text{SO})$, полосы деформационных колебаний ароматического *para*-замещенного кольца 670–740 $\delta(\text{CH})$. Координация молекул анилина в IV на координатах 1.6 октаэдра в [Co(DmgH)₂(An)₂]⁺ подтверждается присутствием полос поглощения при 3068–3135 $\nu(\text{CH})$, 1590–1602 $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$, а также полосами при 670–770 $\delta(\text{CH})$, харак-

Таблица 2. Межатомные расстояния и валентные углы в I*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Co(1)–N(1)	1.876(3)	C(1)–C(1) ^{#1}	1.459(8)
Co(1)–N(2)	1.924(3)	C(1)–C(3)	1.500(6)
Co(1)–S(1)	2.2876(9)	C(2)–C(2) ^{#1}	1.462(10)
O(1)–N(1)	1.335(4)	C(2)–C(4)	1.491(6)
O(2)–N(2)	1.358(4)	S(1)–C(5)	1.741(4)
N(1)–C(1)	1.293(5)	N(3)–C(5)	1.309(5)
N(2)–C(2)	1.283(5)	N(4)–C(5)	1.317(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(1)Co(1)N(2)	99.4(1)	C(2)N(2)Co(1)	117.1(3)
N(1)Co(1)N(1) ^{#1}	81.4(2)	O(2)N(2)Co(1)	124.0(3)
N(1)Co(1)N(2) ^{#1}	178.2(1)	N(1)C(1)C(1) ^{#1}	112.5(2)
N(1)Co(1)S(1)	88.61(9)	N(1)C(1)C(3)	122.6(4)
N(1)Co(1)S(1) ^{#1}	97.13(9)	C(3)C(1)C(1) ^{#1}	124.9(3)
N(2)Co(1)N(2) ^{#1}	79.7(2)	N(2)C(2)C(2) ^{#1}	113.0(3)
N(2)Co(1)S(1)	84.53(10)	N(2)C(2)C(4)	124.4(5)
N(2)Co(1)S(1) ^{#1}	89.68(10)	C(4)C(2)C(2) ^{#1}	122.5(4)
S(1)Co(1)S(1) ^{#1}	172.45(6)	C(5)S(1)Co(1)	115.2(1)
C(1)N(1)O(1)	121.9(3)	N(3)C(5)N(4)	119.7(4)
C(1)N(1)Co(1)	116.8(3)	N(3)C(5)S(1)	115.6(3)
O(1)N(1)Co(1)	121.3(2)	N(4)C(5)S(1)	124.7(3)
C(2)N(2)O(2)	118.8(4)		

* Симметрическое преобразование: ^{#1} –*x* + 3/2, *z*, *y*.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в I

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрическое преобразование для A
	D–H	H...A	D...A		
O(2)–H(1)...O(1)	0.82	1.77	2.547(4)	158	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(3)–H(1)...O(1)	0.80	2.23	2.953(5)	150	<i>x</i> + 1, <i>y</i> – 1, <i>z</i>
N(3)–H(2)...F(4)	0.87	1.96	2.829(4)	173	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(4)–H(1)...F(1)	0.89	2.49	3.213(6)	139	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(4)–H(1)...F(2A)	0.89	2.48	3.16(3)	134	<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>
N(4)–H(1)...O(1)	0.89	2.21	2.956(5)	141	<i>x</i> + 1, <i>y</i> – 1, <i>z</i>
N(4)–H(2)...O(1)	0.84	2.25	2.977(5)	146	– <i>x</i> + 3/2, <i>z</i> , <i>y</i>

терными для монозамещенного ароматического кольца [26].

Соединение I дополняет полученный нами ранее ряд фторсодержащих диоксиматов [7–13], для которых методом РСА определена кристаллическая структура. В ионной структуре I, как в диоксиматах [12, 13], в качестве внешнесферного аниона использован [PF₆][–], однако в КБСД [27] есть

еще пять диоксиматов переходных металлов (в основном гетеросоединения) с этим же анионом [28–32]. В кристаллической структуре I выявлен необыкновенный тип расположения и упаковки структурных единиц, диктуемый кубической сингонией, в которой кристаллизует вещество. Частное положение центрального атома кобальта (на оси симметрии 2) предполагает, что в элементарной ячейке кристалла расположены 24 комплексных ка-

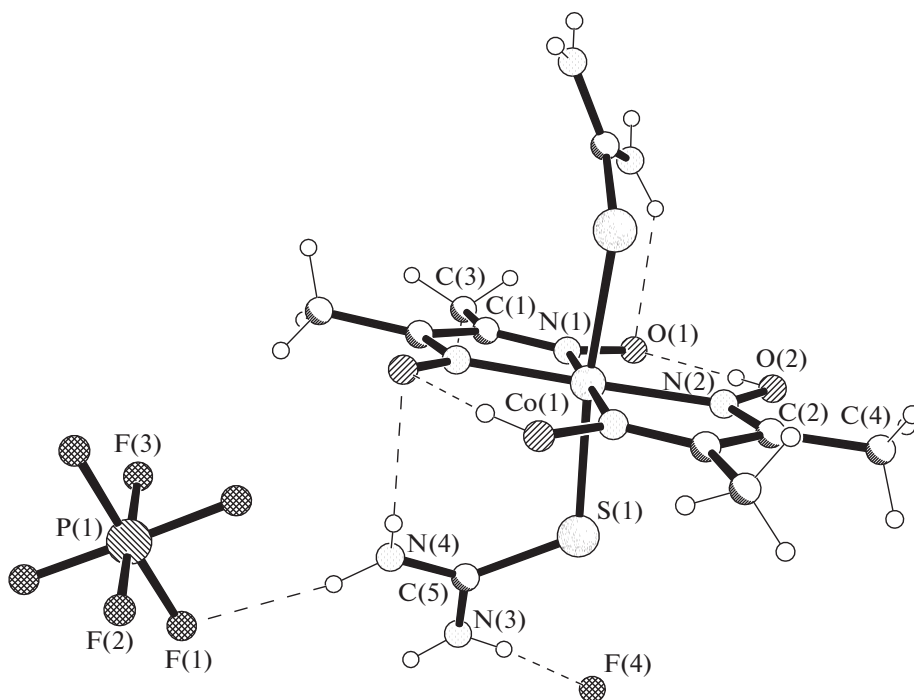


Рис. 1. Структура $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}[\text{PF}_6]$ с нумерацией кристаллографически независимых атомов.

тиона $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]^+$. Октаэдрическое окружение атома $\text{Co}(\text{III})$ образовано четырьмя атомами азота двух монодепротонированных бидентатно-хелатных лигандов DmgH^- и двумя атомами серы двух нейтральных монодентатных лигандов Thio (рис. 1). Межатомные расстояния в координационном полиэдре: $\text{Co}(1)-\text{N}(1)$ 1.876(3), $\text{Co}(1)-\text{N}(2)$ 1.924(3) и $\text{Co}(1)-\text{S}(1)$ 2.2876(9) Å (табл. 2). Если два лиганда DmgH^- расположены в экваториальной плоскости координационного полиэдра металла и объединены между собой двумя внутримолекулярными ВС $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.547(4) Å, табл. 3), в аксиальных позициях расположены молекулы Thio , что согласуется с ранее полученными результатами для диоксиматов $\text{Co}(\text{III})$ с Thio в $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}[\text{SiF}_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [7], $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]\text{F}[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [8], $\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2[\text{AlF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9], $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2][\text{ZrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10], $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2][\text{TiF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11], $[\text{Co}(\text{NioxH})_2(\text{Thio})_2][\text{PF}_6] \cdot \text{DMF} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ [12] ($\text{NioxH}_2 = 1,2$ -циклогексадиондиоксим). В результате координации DmgH^- к иону Co^{3+} образуются два практически копланарных металлоцикла, так как двугранный угол между плоскостями, проходящими через атомы металлоциклов, равен 2.8° . Для диоксиматов, содержащих координированные молекулы тиомочевины [7–12], было установлено, что последние могут располагаться в комплексном катионе как перпендикулярно экваториальной плоскости, так и практически параллельно ей или могут занимать

промежуточное положение. В результате внутримолекулярные взаимодействия между органическими лигандами в комплексном катионе также могут быть разными: а) DmgH^- и Thio объединены ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, в которых в качестве доноров протонов выступают аминные группы Thio , а в качестве акцепторов – атомы кислорода DmgH^- ; б) между молекулами Thio и металлоциклами, образованными в результате хелатирования DmgH^- , действуют слабые $\pi-\pi$ -взаимодействия. Установлено, что комплексный катион $[\text{Co}(\text{DmgH})_2(\text{Thio})_2]^+$ в I стабилизируется двумя симметричными внутримолекулярными ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ (рис. 1): $\text{N}(4)\cdots\text{O}(1)$ ($-x + 3/2, z, y$) 2.977(5), $\text{H}\cdots\text{O}(1)$ 2.25 Å, угол NHO 146° (табл. 3), что согласуется с данными для соединений, описанных в [7–12].

В кристалле I компоненты объединены системой ВС, в которых в качестве доноров протонов выступают аминные группы лигандов Thio комплексных катионов, а в качестве акцепторов – как атомы кислорода оксимных групп соседних катионов, так и ионы F^- и атомы фтора анионов $[\text{PF}_6]^-$. В результате в кристалле можно выделить катионные сетки (рис. 2 и 3), в образовании которых важную роль играют две межмолекулярные ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$: $\text{N}(3)\cdots\text{O}(1)$ ($x + 1, y - 1, z$) и $\text{N}(4)\cdots\text{O}(1)$ ($x + 1, y - 1, z$) 2.953(5) и 2.956(5), $\text{N}(3)-\text{H}(2)$ 0.80, $\text{H}(2)\cdots\text{O}(1)$ 2.23 Å, угол NHO 150° и $\text{N}(4)-\text{H}(1)$ 0.89, $\text{H}(1)\cdots\text{O}(1)$ 2.21 Å, угол NHO 141° .

Способ упаковки структурных единиц в кристалле I определяется и расположением в кристалле

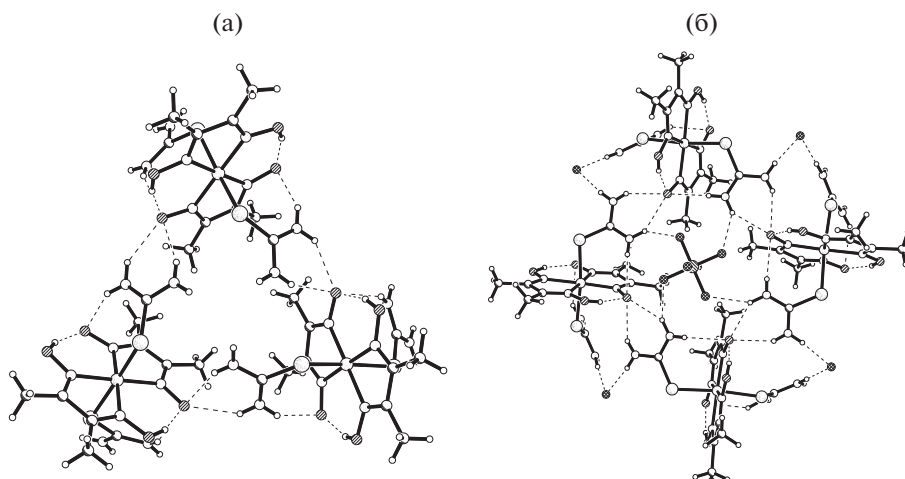


Рис. 2. Фрагмент катионной сетки в I (а); тунели, образованные комплексными катионами и занятые анионами $[\text{PF}_6]^-$ (б).

анионов $[\text{PF}_6]^-$ и F^- . Каждый анион $[\text{PF}_6]^-$, расположенный на оси симметрии четвертого порядка, вовлечен через атомы фтора в образование четырех ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ (рис. 2б) только через атом F(1), находящийся в общем положении: $\text{N}(4)\cdots\text{F}(1)$ 3.213(6), $\text{N}(4)-\text{H}(1)$ 0.89, $\text{H}(1)\cdots\text{F}(1)$ 2.49 Å, угол NHF 139°. Обнаружены взаимодействия $\text{F}\cdots\text{F}$ между атомами F(2) двух анионов $[\text{PF}_6]^-$ в частных положениях с различным коэффициентом заполнения (КЗ). Если F(2A) (КЗ 0.25) участвует в одной ВС ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ $\text{N}(4)\cdots\text{F}(2A)$ 3.16(3), $\text{N}(4)-\text{H}(1)$ 0.89, $\text{H}(1)\cdots\text{F}(2A)$ 2.48 Å, угол NHF 134°), то атом F(2) (КЗ 0.75) участвует лишь в одном слабом взаимодействии $\text{F}(2)\cdots\text{F}(2)$ ($x, -y - 1/2, -z + 1/2$) 2.638 Å (рис. 2б). Атомы F(3) не вовлечены во взаимодей-

ствия между компонентами кристалла. В КБСД [27] выявлены соединения с подобными типами взаимодействия $\text{F}\cdots\text{F}$ [33, 34], однако менее сильные, чем в I. Ион F^- (F(4)), расположенный в центре симметрии, вовлечен в ВС с шестью комплексными катионами, связанными между собой инверсионной осью третьего порядка (рис. 3) ($\text{N}(3)\cdots\text{F}(4)$ 2.829(4), $\text{N}(3)-\text{H}(1)$ 0.87, $\text{H}(1)\cdots\text{F}(4)$ 1.96 Å, угол NHF 173°), а ион F^- (F(6)), расположенный на оси третьего порядка, вовлечен лишь в слабые ВС $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$ ($\text{C}(3)\cdots\text{F}(6)$ ($x, -y - 1/2, -z - 1/2$) 3.42(2), $\text{C}(3)-\text{H}(2)$ 0.96, $\text{H}(2)\cdots\text{F}(6)$ 2.84 Å, угол NHF 119°).

В результате комплексные катионы $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2]^+$, объединяясь через ВС, образуют трехмерную решетку, полости которой заняты анионами F^- и $[\text{PF}_6]^-$.

Одним из основных параметров, который может указать на толерантность микроорганизмов к ксенобиотикам, проникающих из внешней среды, является процесс накопления биомассы. Поэтому в первую очередь было определено влияние координационных соединений на рост культуры порфиридиума.

При добавлении в питательную среду комплексных соединений в концентрации 10 мг/л, накопление биомассы микроводоросли *P. cruentum* существенно не изменилось (рис. 4). При наличии в среде комплексов II и IV произошло несущественное снижение (на 7%) биомассы микроводоросли. При концентрации 20 мг/л изучаемых комплексов наблюдается изменение процесса накопления биомассы *P. cruentum*. Так, наличие в питательной среде 20 мг/л комплекса III привело к увеличению биомассы микроводоросли на 20%. При добавлении соединения II произошло снижение биомассы порфиридиума на 15%, а при добавлении 20 мг/л комплекса IV реакция культуры

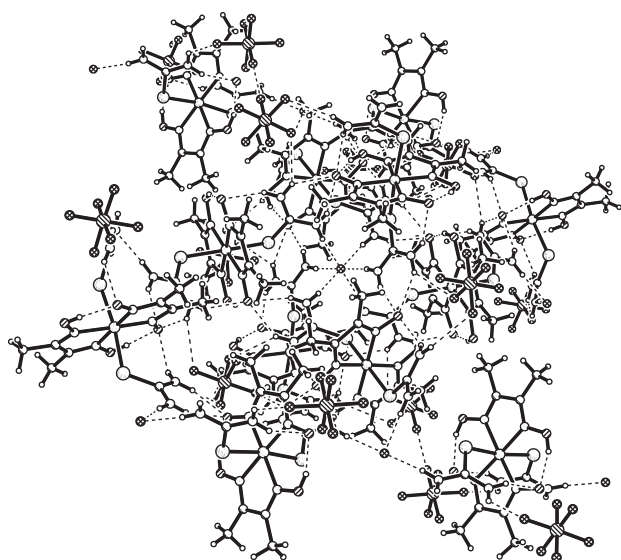


Рис. 3. Супрамолекулярная архитектура комплекса с ионами F^- в тунелях.

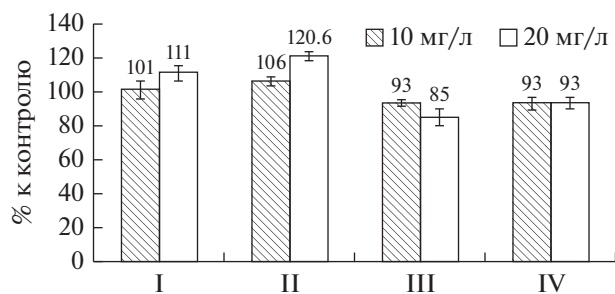


Рис. 4. Биомасса (% к контролю) микроводоросли *P. cruentum*, полученная при выращивании в присутствии комплексов кобальта.

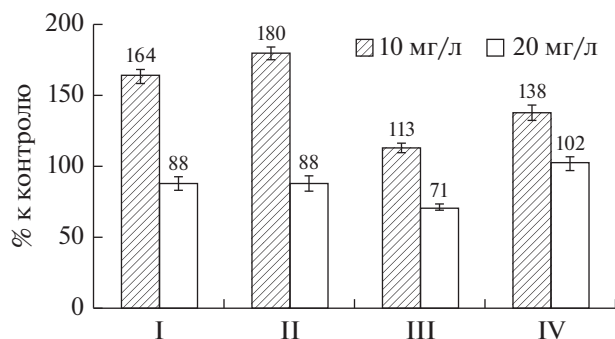


Рис. 5. Содержание белков (% к контролю) в биомассе *P. cruentum*, полученное при выращивании в присутствии комплексов кобальта.

микроводоросли идентична той, которая наблюдалась при концентрации 10 мг/л.

Накопление белков в биомассе является важным показателем биосинтетической активности микроводорослей.

При концентрации 10 мг/л соединений в среде происходит увеличение содержания белков в биомассе порфиридиума (рис. 5). Так, соединения I и III, при добавлении которых не наблюдалось ингибирование роста культуры микроводоросли, обеспечивают увеличение содержания белка в биомассе на 64–80% по сравнению с контролем. Повышение содержания белка на 38% наблюдается также в опытах с применением комплекса IV, а соединение II в той же концентрации (10 мг/л) не приводит к изменению содержания белка в биомассе. При концентрации 20 мг/л координационные соединения I–III ингибируют биосинтез белка, содержание которого в биомассе на 20–30% ниже, чем в контроле, а соединение IV в этой же концентрации не приводит к изменению содержания белков в биомассе.

Эффект стимуляции биосинтеза белков сопровождается также изменением других биосинтетических параметров микроводоросли. Повышение содержания липидов в биомассе порфиридиума на 17% наблюдалось при добавлении в

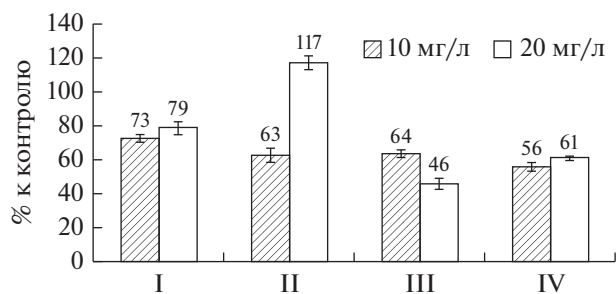


Рис. 6. Содержание жиров (% к контролю) в биомассе *P. cruentum*, полученное при выращивании в присутствии комплексов кобальта.

питательную среду комплекса III в концентрации 20 мг/л (рис. 6). При концентрации 10 мг/л данного соединения, наоборот, происходит снижение содержания липидов в биомассе на 37% по сравнению с контролем. Добавление в питательную среду соединения I в концентрациях 10 и 20 мг/л приводит к снижению содержания липидов на 19–27% по сравнению с контролем.

Эффект значительного снижения содержания липидов в биомассе порфиридиума, более чем на 30%, зарегистрирован в опытах с применением соединений II и IV, а в случае применения комплекса IV было установлено, что сокращение содержания липидов не зависит от его концентрации в питательной среде.

Таким образом, получены новые диоксиматы I и II и определена структура комплексного соединения I, в котором заряд комплексного катиона компенсируется одновременно двумя разными фторсодержащими анионами: F^- и $[PF_6]^-$. Результаты исследования влияния этих соединений, а также III и IV на физиологические процессы красной микроводоросли *Porphyridium cruentum* показали, что комплекс III в концентрации 20 мг/л стимулирует накопление биомассы микроводоросли (на 20%) и содержание липидов в биомассе (на 17%) и может быть предложен в качестве специфического стимулятора роста в рамках биотехнологий культивирования порфиридиума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудик В., Бульмага В., Кирияк Т., Чапурина Л. // Альгология. 2003. Т. 13. № 3. С. 322.
2. Grecu I., Neamtu M., Enescu L. Implicații biologice și medicale ale chimiei anorganice. Iași, 1982. 300 p.
3. Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life. Oxford Univ. Press, 2001. 650 p.
4. Bresciani-Pahor N., Farcolin M., Marzilli L.G. et al. // Coord. Chem. Rev. 1985. V. 63. № 4. P. 1.

5. Mokhir A., Krämer R., Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2004. V. 14. № 11. P. 2927.
6. Naur P., Petersen B.L., Mikkelsen M.D. et al. // Plant Physiol. 2003. V. 133. P. 63.
7. Симонов Ю.А., Кравцов В.Х., Гэрбэлэу Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 9. С. 1468.
8. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 689 (Bourosh P.N., Soropceanu E.B., Simonov Y.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 647. doi 10.1023/A:1020095101054).
9. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Симонов Ю.А. и др. // Журн. неорган. химия. 2002. Т. 47. № 10. С. 1604.
10. Малиновский С.Т., Коропчану Э.Б., Болога О.А. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 532.
11. Рижка А., Коропчану Э., Болога О. и др. // Журн. неорган. химия. 2013. Т. 58. № 4. С. 506 (Rija A., Soropceanu E., Bologa O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 440. doi 10.1134/S0036023613040153).
12. Боурош П.Н., Коропчану Э.Б., Чилоч А.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 11. С. 669 (Bourosh P.N., Soropceanu E.B., Ciloci A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 777. doi 10.1134/S107032841311002X).
13. Чиобэникэ О., Боурош П., Лозан В. и др. // Журн. неорган. химия. 2011. Т. 56. № 7. С. 1114 (Chiobenika O., Bourosh P., Lozan V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1050. // doi 10.1134/S0036023611070060).
14. Гуля А.П., Рудик В.Ф., Гэрбэлэу Н.В. и др. А.С. СССР № 1616111. 1990.
15. Десятник А.А., Гэрбэлэу Н.В., Коропчану Э.Б. и др. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 2. С. 144 (Desyatnik A.A., Gerbelev N.V., Koropchanu E.B. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. P. 135. doi 10.1023/A:1014240303176).
16. Соропсеану Е., Болога О., Десеатни А. et al. // Bul. Instit. Politehnic din Iași. 2003. V. 49(53). № 5. P. 293.
17. Соропсеану Е., Десеатни А., Рижка А. et al. // Chem. J. Mold. 2008. V. 3. № 2. P. 70.
18. Коропчану Э.Б., Кроитор Л., Чилочи А.А. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 399 (Soropceanu E., Croitor L., Ciloci A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. P. 433. doi 10.1134/S1070328417070053).
19. Reboloso F.M.M., Acien F.G.G., Sanchez P.J.A., Guil G.J.L. // Food Chem. 2000. V. 70. P. 345.
20. Rudic V., Chiriac T., Cojocari A. et al. Ficobiotehnologie – cercetări fundamentale și realizări practice. Chișinău: ed. Elena SRL, 2007. 365 p.
21. Рижка А.П., Коропчану Э.Б., Болога О.А. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 6. С. 1197.
22. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
23. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Downloaded from www.jbc.org by on March 31, 2008. P. 265.
24. Johnson K.R., Ellis G., Toothill C. // Clin. Chem. 1977. V. 23. № 9. P. 1669.
25. Marusteri M. Noțiuni fundamentale de biostatistica. Univ. Târgu Mureș, 2006. 219 p.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966. 411 с.
27. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. № 3–1. P. 380.
28. Lentz C., Schott O., Auvray T. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 18. P. 10835.
29. Chaudhuri P., Winter M., Della Vedova B.P.C. et al. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 25. P. 4777.
30. Jacques A., Schott O., Robeyns K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 1779.
31. Engrakul C., Shoemaker W.J., Grzybowski J.J. et al. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 22. P. 5161.
32. Kumar P., Singh A.K., Sharma S., Pandey D.S. // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 3643.
33. Huhn A., Geue R.J., Sargeson A.M., Willis A.C. // Chem. Commun. 1989. № 21. P. 1648.
34. Hayashi A., Nakajima K., Nonoyama M. // Polyhedron. 1997. V. 16. № 23. P. 4087.