

УДК 539.26:547.812.7

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМЕНАТА МАГНИЯ

© 2023 г. Л. И. Ивашенко<sup>1, \*</sup>, С. В. Козин<sup>1, 2</sup>, Л. В. Васильева<sup>1</sup>, А. М. Васильев<sup>1</sup>,  
В. В. Доценко<sup>1, 3</sup>, Н. А. Аксёнов<sup>3</sup>, А. А. Кравцов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

\*e-mail: levmag1@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Координационное соединение  $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) получено реакцией коеновой кислоты ( $\text{H}_2\text{Com}$ ) с ацетатом магния в водном растворе. Методом (P)XRD подтверждено образование новой индивидуальной фазы. Брутто-формула полученного соединения определена на основании данных EDXRF и термогравиметрии. Изучена термоокислительная стабильность коената магния методом синхронного термического анализа в атмосфере воздуха. Молекулярное строение комплекса обсуждается посредством спектральных методов (ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии) и детально исследовано с привлечением метода рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2207835). Коенат магния кристаллизуется в триклинной сингонии пространственной группы  $P\bar{1}$ , структура комплекса стабилизируется за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей между координированными молекулами воды, анионами кислоты и  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

**Ключевые слова:** коеновая кислота,  $\beta$ -гидрокси- $\gamma$ -пироны, нейропротекторные средства, комплексы магния, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22600412, **EDN:** TUXRAK

Коеновая кислота (5-гидрокси-4-оксо-4*H*-пиран-2-карбоновая кислота,  $\text{H}_2\text{Com}$ ,  $\text{H}_2\text{L}$ ) достаточно долгое время активно используется как молекулярная платформа для получения новых производных  $\gamma$ -пирана (4-оксо-4*H*-пирана), а также как комплексообразующий агент [1, 2]. Микробиологический способ получения  $\text{H}_2\text{Com}$  основан на переработке природного сырья, содержащего галактозу, бактериями *Glucanobacter oxydans* [3].

Как сама коеновая кислота, так и ее производные обладают рядом биологических эффектов. Коеновая кислота и ее магниевые и литиевые производные обладают нейропротекторными свойствами, проявляя ярко выраженное антиоксидантное, умеренное анксиолитическое и антиамнестическое действие [4–6].

В лечении язвенных болезней желудочно-кишечного тракта и ожогов кожных поверхностей клинически доказан хороший эффект препарата Бализ-2, в состав которого входит коеновая кислота [7]. Коеновая кислота оказывает анальгетический эффект, будучи агонистом  $\mu$ -опиоидных рецепторов [8]. Теоретическими расчетами было показано, что взаимодействие с  $\mu$ -опиоидными

рецепторами возможно только в том случае, если  $\text{H}_2\text{Com}$  образует хелатные комплексы с ионами металлов [9, 10]. В связи с этим представляет интерес экспериментальное изучение возможности образования, строения и свойств комплексных соединений подобных лигандов с ионами  $\text{Mg}^{2+}$  в водном растворе.

Препараты магния широко применяются и исследуются в фармакологии в связи с высокой биологической активностью солей магния(II). Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  оказывают антигипертензивное, антиаритмическое, противовоспалительное и антикоагулянтное действие, поэтому применение препаратов магния может быть полезным при профилактике и лечении сердечно-сосудистых заболеваний [11]. Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  способны предотвращать кальциевую перегрузку нейронов за счет блокирования ионных каналов NMDA-рецепторов, а также регулировать функцию тормозных рецепторов  $\gamma$ -аминомасляной кислоты (ГАМК) [12]. Данные эффекты позволяют рассматривать соли магния(II) как потенциальные средства в борьбе с последствиями постинсультных состояний и лечения нейродегенеративных заболеваний ЦНС. Актуальной

задачей фармакологии является поиск новых лигандов, которые бы усиливали воздействие ионов биометаллов за счет синергии. Установленный защитный эффект  $H_2Com$  дает основание рассматривать ее как потенциальный лиганд для ионов  $Mg^{2+}$  в контексте поиска новых нейропротекторных и кардиопротекторных средств.

Ранее нами были исследованы свойства и биологические эффекты комената магния [4, 13–15], однако в литературе отсутствуют данные о структурных особенностях данного соединения. В настоящей работе впервые представлены результаты структурных и спектральных исследований комената магния  $[Mg(HCom)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$  (I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на приборе JEOL 400 (400 МГц на ядрах  $^1H$ , 100 МГц –  $^{13}C$ ) в растворе  $D_2O$  при 298 К. В качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение  $\pm 4$   $cm^{-1}$ . Элементный анализ проводили методом фундаментальных параметров на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе EDX-8000. Чистоту полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО “Имид”, Краснодар), элюент ацетон–гексан (1 : 1), проявитель – пары йода, УФ-детектор. Для синтеза в качестве исходных соединений использовали  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (“ч. д. а”, >99.5%, Хим-Крафт). Все эксперименты проводили с использованием бидистиллированной воды.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматическом дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Измерения кривых зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения  $2\theta$  проводили при комнатной температуре (298 К). Условия проведения съемки: излучение –  $CuK_\alpha$  – 1.54 Å, 40 кВ, 30 мА, скорость съемки  $1^\circ/мин$  в диапазоне углов  $2\theta$   $10^\circ$ – $60^\circ$  с шагом сканирования 0.02; отклоняющая щель (DS)  $1^\circ$ , рассеивающая щель (SS)  $1^\circ$  и приемная щель (RS) 0.3 мм, время экспозиции 1.2 с. Идентификацию пиков на дифрактограммах и количественное содержание фаз проводили с помощью программного комплекса PDWin 2.0 и пакета Crystallographica Search-Match, интегрированных в программно-аппаратный комплекс прибора.

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA-409

PC Luxx (Netzsch, Германия). Испытания осуществляли в окислительной атмосфере (воздух) в алундовых тиглях в условиях программируемого изотермического нагрева с эталоном  $\alpha-Al_2O_3$  при скорости нагрева  $10^\circ C/мин$ , диапазон температур  $30$ – $1000^\circ C$ .

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на двухлучевом спектрофотометре U-2900 (НИТАСНИ, Япония) в кварцевых кюветках ( $l = 10$  мм) в спектральном диапазоне 190–400 нм. Эмпирические спектры сглаживали при помощи быстрого Фурье-преобразования (FFT) с использованием программного комплекса OriginLab 2019.

**Синтез 5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновой (коменовой) кислоты** с выходом 80% выполняли окислением глюкозы с помощью штамма 003 бактерий *Gluconobacter oxydans* по методикам [16, 17] и с последующей очисткой методом колоночной хроматографии.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3339 ( $O^8-H(H_2L)$ ), 3089 ( $C-H$ ), 2997–2467 ( $O-H$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ; 298 К;  $\delta$ , м.д.): 7.03 (с., 1H,  $C^3-H$ ), 8.02 (с., 1H,  $C^6-H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $D_2O$ ; 298 К;  $\delta$ , м.д.): 176.9 ( $C^4$ ), 164.2 (COOH), 156.5 ( $C^2$ ), 146.4 ( $C^5$ ), 142.3 ( $C^6$ ), 115.3 ( $C^3$ ).

**Синтез 5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоксилата (комената) магния (I)** выполняли по модифицированной методике [13] обработкой раствора 1.00 г (6.4 ммоль) коменовой кислоты в 25 мл воды при температуре  $80 \pm 2^\circ C$  раствором 0.69 г (3.2 ммоль)  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  в 5 мл воды. В результате реакционная масса приобретала значение pH 4.5–5.0 и окрашивалась в желтый цвет. Коменат магния выделяли из раствора упариванием на  $\sim 3/4$  от первоначального объема, при этом коменат магния начинал кристаллизоваться из горячего раствора. Полученный продукт дополнительно очищали перекристаллизацией из бидистиллята. Выход 2.61 г (85%).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3500 ( $O^8-H(H_2L)$ ), 3190, 3093 ( $C-H$ ), 2976 ( $O-H$   $H_2O$ ), 1691 ( $\nu(C^4=O)$ ), 1601  $\nu_{as}(COO^-)$ , 1556 ( $C^1=O$ ), 1462, 1352  $\nu_s(COO^-)$ , 1271, 1213 ( $C^1-O$ ), 1157 ( $C^5-O-H$ ), 1101, 935, 893, 854, 804, 771, 663, 561, 517, 411.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $D_2O$ ; 298 К;  $\delta$ , м.д.): 6.94 (с., 1H,  $C^3-H$ ), 8.00 (с., 1H,  $C^6-H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $D_2O$ ; 298 К;  $\delta$ , м.д.): 177.2 ( $C^4$ ), 165.3 (COOH), 158.6 ( $C^2$ ), 146.1 ( $C^5$ ), 142.0 ( $C^6$ ), 114.4 ( $C^3$ ).

Найдено, %: C 28.11; H 4.45; O 57.81; Mg 5.14.

Для  $C_{12}H_{22}O_{18}Mg$

вычислено, %: C 30.11; H 4.63; O 60.17; Mg 5.08.

РСА кристалла соединения I выполняли на автоматическом четырехкружном дифрактометре SuperNova, Dual, Cu at zero, Atlas S2 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ) при 293(2) К. Структуры решены с помощью программных пакетов Olex2 [18] и SHELXT [19] с использованием метода наименьших квадратов. Оставшиеся неводородные атомы локализованы прямым методом посредством последовательных вычислений разностных карт Фурье. Положения атомов уточнены полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием SHELXL [20]. Вклады атомов водорода учтены при вычислениях, но не уточнены. Во всех случаях местоположения наибольших пиков, а также величины остаточной электронной плотности в окончательных разностных картах Фурье химически незначительны.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки: триклинная сингония, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $M = 478.60 \text{ г/моль}$ ,  $a = 6.7265(2)$ ,  $b = 7.0802(2)$ ,  $c = 10.7367(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103.337(3)^\circ$ ,  $\beta = 96.095(2)^\circ$ ,  $\gamma = 103.071(2)^\circ$ ,  $V = 477.84(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.711 \text{ мм}^{-1}$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.663 \text{ г/см}^3$ ,  $F(000) = 250.0$ , область углов съемки  $\theta = 8.584^\circ - 152.2^\circ$ ; интервалы индексов отражений:  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-8 \leq k \leq 8$ ,  $-12 \leq l \leq 13$ , число измеренных отражений 9635 ( $8.584^\circ \leq 2\theta \leq 152.2^\circ$ ), число независимых отражений 1990 ( $R_{\text{int}} = 0.0180$ ,  $R_\sigma = 0.0104$ ).  $R$ -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ ):  $R_1 = 0.0248$  ( $wR_2 = 0.0657$ ),  $R$ -факторы по всем отражениям:  $R_1 = 0.0251$  ( $wR_2 = 0.0657$ ); GOOF по  $F^2$  1.107,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.38/-0.21 \text{ e \AA}^{-3}$ .

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2207835); [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Элементный состав комплекса определяли методом количественного рентгенофлуоресцентного анализа с энергетической дисперсией. Прибор EDX-8000 (Shimadzu, Япония) на базе кремниевого дрейфового детектора (SDD) с термоэлектрическим охлаждением. Условия проведения анализа: в качестве источника возбуждающего излучения использовали рентгеновскую трубку с родиевым анодом, время экспозиции 500 с, диаметр облучаемой зоны 10 мм, угол падения на образец  $45^\circ$ , угол рассеяния на детектор  $45^\circ$ , процессы рассеяния и отражения излучения происходили в вакуумированной среде. Для приготовления пробы использовали 1.0–1.2 г пробы, истертой до 10 мкм в агатовой ступке. Навеску прессовали в таблетку диаметром 20 мм (подложкой служил воск (WAX) – 0.7 г) с использованием пресс-формы с усилием 15 тонн.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коменат магния  $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I) получен взаимодействием коеновой кислоты с гидратом ацетата магния при нагревании в воде (схема 1). Строение продукта реакции было детально исследовано с использованием РФА, термического анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , УФ-спектроскопии и РСА.

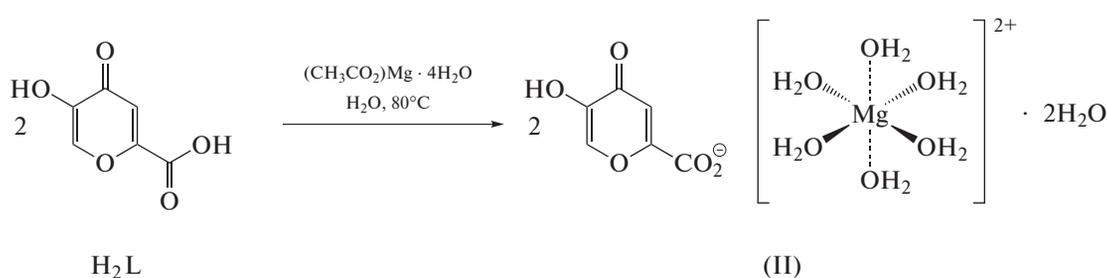
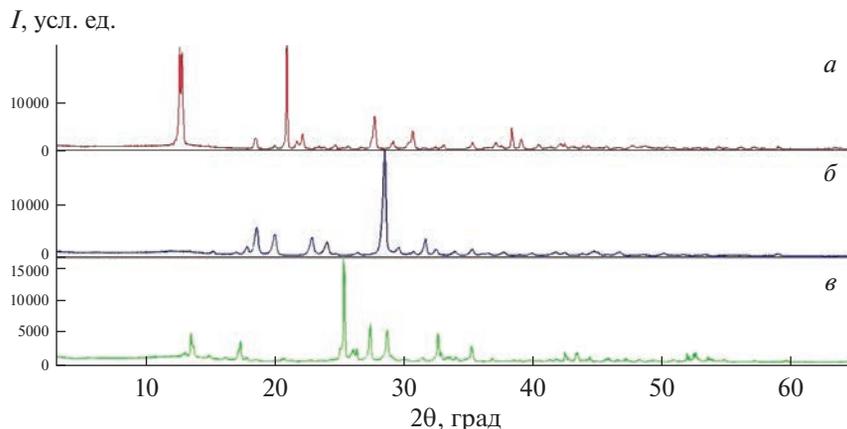


Схема 1.

Индивидуальность фазы определяли с помощью РФА. Согласно экспериментально полученной дифрактограмме порошка, исследуемый образец I имеет кристаллическую структуру и характеризуется определенным набором значений  $2\theta$ , межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  и относительных интенсивностей  $I$  (%). Определение фазового состава синтезированного вещества проводили путем соотнесения полученного экспериментального

набора значений  $2\theta$  и  $d_{hkl}$  со значениями  $2\theta$  и  $d_{hkl}$  эталонных дифрактограмм однофазных веществ ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , коеновая кислота), которые были предварительно записаны.

Три дифрактограммы, представленные на рис. 1, показывают наличие фаз индивидуальных соединений, причем принадлежащих к разным кристаллографическим группам, и отсутствие аморф-



**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы: тетрагидрата ацетата магния (а); коленовой кислоты (б); синтезированного колената магния I (в).

ных примесей. Идентифицировать отличие можно по нескольким наиболее высоким по величине интегральной интенсивности рефлексам. Так, для исходных компонентов ( $d$ , Å): ацетата магния – 7.03431, 6.92693, 4.24540; коленовой кислоты – 3.13068, 4.76088, 4.43165; продукта реакции (колената магния) – 3.51591, 3.25920, 3.11460 (рис. 1). Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей исходных соединений и синтезированного координационного соединения показало, что новое координационное соединение существенно различается от подобного ему исходного соединения – коленовой кислоты. Следовательно, полученный комплекс имеет индивидуальную кристаллическую решетку.

Термическое поведение и гидратный состав координационного соединения были исследованы по данным синхронного термического анализа. На рис. 2 приведены кривые термического анализа (ТГ, ДТГ, ДСК), колената магния I. Тер-

молит данного соединения включает нескольких стадий. На кривой ДСК отмечается интенсивный эндоэффект ( $-4.193$  мВт/мг), по которому можно судить о том, что при температуре до  $205^{\circ}\text{C}$  происходит дегидратация с потерей массы  $29.73\%$  по кривой ТГ, что соответствует потере восьми молекул воды. Высокая температура дегидратации свидетельствует о том, что молекулы воды в составе комплекса занимают внутрисферное положение. Дальнейшее повышение температуры в диапазоне  $205\text{--}304^{\circ}\text{C}$  сопровождается слабым поглощением тепла ( $-1.122$  мВт/мг) с потерей массы в  $11.83$  и  $3.94\%$ , что указывает на протекание процессов внутримолекулярной дегидратации (отщепление одной ОН-группы) и декарбоксилирования молекул лиганда, окружающих катион  $\text{Mg}^{2+}$ . Можно предположить, что в этом случае протекают сложные преобразования, обусловленные внутримолекулярной перегруппировкой в более выгодное термодинамическое состояние. В темпе-

**Таблица 1.** Сопоставление результатов физико-химического анализа, полученных при установлении брутто-формулы колената магния

Составные части комплекса	Найдено, мас. %			Вычислено, мас. %
	термогравиметрия	РФ-элементный анализ	комплексометрическое титрование	
$\text{Mg}^{2+}$	5.30	5.14	5.25	5.08
$\text{HCom}^-$	61.47	63.52		64.81
$\text{H}_2\text{O}$	29.73			30.11

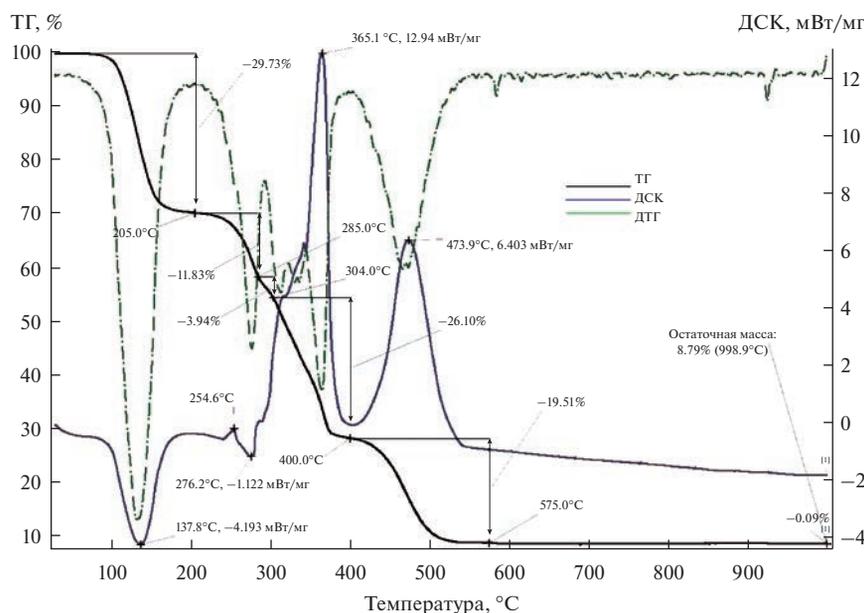


Рис. 2. ТГ-, ДТГ-, ДСК-кривые комплекса I.

ратурных интервалах 304–400 и 400–575°C на кривой ДСК отмечаются два сильно выраженных экзоэффекта (365.1°C, 12.94 мВт/мг и 473.9°C, 6.403 мВт/мг). Это можно объяснить дальнейшим протеканием термолитического разложения остатков коеновой кислоты в две четко выраженные стадии с уменьшением массы на 26.10%, а затем на 19.51%. Конечным продуктом термолитического разложения является оксид магния, что подтверждается результатом рентгенофлуоресцентного элементного анализа продукта озольнения. В табл. 1 представлены обобщенные результаты физико-химических методов исследования, использованных для нахождения общей формулы коената магния –  $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Способ координации анионов коеновой кислоты ( $\text{HCom}^-$ ) в комплексе магния(II) определяли

по данным ИК-спектроскопии. Отнесение характеристических полос поглощения в ИК-спектре проводили путем сравнения его со спектром  $\text{H}_2\text{Com}$  и анализом литературных данных по  $\beta$ -гидрокси- $\gamma$ -пиронам. В ИК-спектре (табл. 2) отмечается смещение на  $162 \text{ см}^{-1}$  полосы  $\nu(\text{O}-\text{H})$  в составе  $\text{H}_2\text{Com}$  ( $3500 \text{ см}^{-1}$ ), что говорит о разрыве внутримолекулярных водородных связей в исходных димерах лиганда (полосы поглощения в области  $3000\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ ). Наблюдается уширение полосы вблизи  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$   $\gamma$ -пириновой структуры, которая перекрывается с  $\nu(\text{O}-\text{H})(\text{H}_2\text{O})$ , что подтверждает данные термического анализа, показавшие наличие в составе комплекса большое количество координированных молекул воды. В ИК-спектре комплекса полоса валентных колебаний  $\text{COOH-}$

Таблица 2. Характеристические частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и их отнесения в ИК-спектрах коеновой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ ) и коената магния I

Соединение	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $>\text{C}4=\text{O}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $>\text{COOH}$ )	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ $-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ( $\gamma$ -пириона)	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	$\delta(\text{C}-\text{OH})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
$\text{H}_2\text{L}$	3338	3086	3000– 2450	1726	1628				1219	1203	1144	1099	
I	3500	3093	3190– 2975	1691		1601	1352	249	1271	1213	1157	1101	517

**Таблица 3.** Параметры полос поглощения в электронном спектре комената магния I

$\lambda_{\max}$ , нм	Сопряженная система	Переход	$A$ , отн. ед.	$\epsilon_{\text{каж}}$ , л/моль см*	$\lg \epsilon_{\text{каж}}$
204.6	–COOH	$n \rightarrow \pi^*$	0.1205	19400	4.08
222.4	=C–O–C=	$n \rightarrow \pi^*$	0.2338	23380	4.37
246.8	>C=O	$n \rightarrow \pi^*$	0.0557	5570	3.75
285.2	–OH	$\pi \rightarrow \pi^*$	0.0588	5880	3.77

\*  $\epsilon_{\text{каж}}$  – кажущийся молярный коэффициент экстинкции.

группы расщепляется на  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  1601  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$  1352  $\text{см}^{-1}$ . Разница составляет 249  $\text{см}^{-1}$ , что намного больше 200  $\text{см}^{-1}$  и, следовательно, в комплексе каждый лиганд связывается монодентатно. Подтверждает наличие связи Mg–O появление среднеинтенсивной полосы поглощения при 517  $\text{см}^{-1}$ .

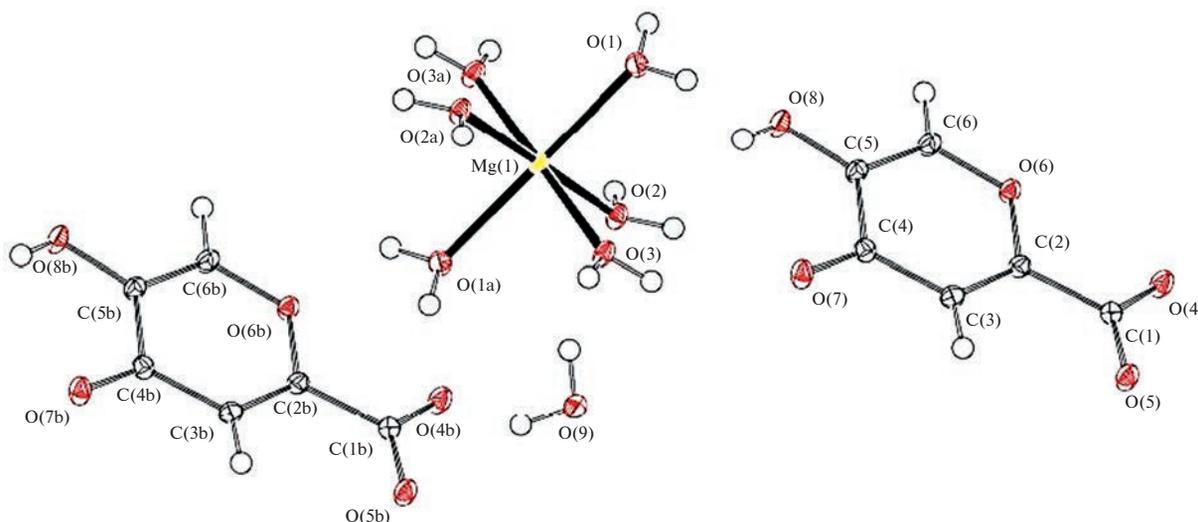
Смещение сигнала протона Н(3) в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комената магния на 0.09 м.д. в сильное поле по сравнению с аналогичным сигналом в спектре коеновой кислоты можно объяснить усилением донорного эффекта  $\text{COO}^-$  по сравнению с  $\text{COOH}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается смещение ряда сигналов в слабое поле (м.д.): на 1.15 для  $\text{COOH}$ , 2.12 C(2) и 0.96 C(3), что свидетельствует о депротонировании карбоксильной группы.

В УФ-спектре коеновой кислоты (табл. 3) наблюдалась интенсивная полоса при 199.5 нм ( $\log \epsilon$  4.29) из-за поглощения  $n-\pi^*$  хромофорной кар-

бонильной группы в составе карбоксильной группы. Интенсивность этой полосы значительно уменьшилась в случае комплекса I (табл. 3) ( $\lg \epsilon$  4.08) и превратилась в плечо полосы при 222.4 нм ( $\lg \epsilon$  4.37), которая относится к поглощению сопряженной системы =C–O–C=  $\gamma$ -пиранового кольца. Сдвиг и уменьшение интенсивности было обусловлено вовлечением группы –COOH в комплексообразование.

Триклинные кристаллы, подходящие для рентгеноструктурного исследования, были получены перекристаллизацией коената магния I из водного раствора.

Комплексное соединение I кристаллизуется с восемью молекулами воды, причем шесть молекул являются гидратной оболочкой катиона  $\text{Mg}^{2+}$ , а еще две молекулы связывают аквакатион  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с ионизированными молекулами лиганда межмолекулярными водородными связями. Молекулярная структура комплекса I представлена на рис. 3, штрихами показаны сокращенные



**Рис. 3.** Общий вид молекулы комплексного соединения магния с 5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновой кислотой в кристалле.

Таблица 4. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комената магния I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{12}H_{22}MgO_{18}$
$M$	478.60
Температура, К	293(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
$a$ , Å	6.7265(2)
$b$ , Å	7.0802(2)
$c$ , Å	10.7367(4)
$\alpha$ , град	103.337(3)
$\beta$ , град	96.095(2)
$\gamma$ , град	103.071(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	477.84(3)
$Z$	1
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.663
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.711
$F(000)$	250.0
Размер кристалла, мм	0.417 × 0.324 × 0.307
Диапазон сбора данных по $2\theta$ , град	8.584–152.2
Диапазоны $h, k, l$	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -12 \leq l \leq 13$
Число измеренных рефлексов	9635
Число независимых рефлексов ( $R_{int}, R_{\sigma}$ )	1990 (0.0180, 0.0104)
Данные/ограничения/параметры	1990/0/179
GOOF по $F^2$	1.107
$R$ -фактор ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0248, wR_2 = 0.0655$
$R$ -фактор (все данные)	$R_1 = 0.0251, wR_2 = 0.0657$
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ , e Å <sup>-3</sup>	0.38/–0.21

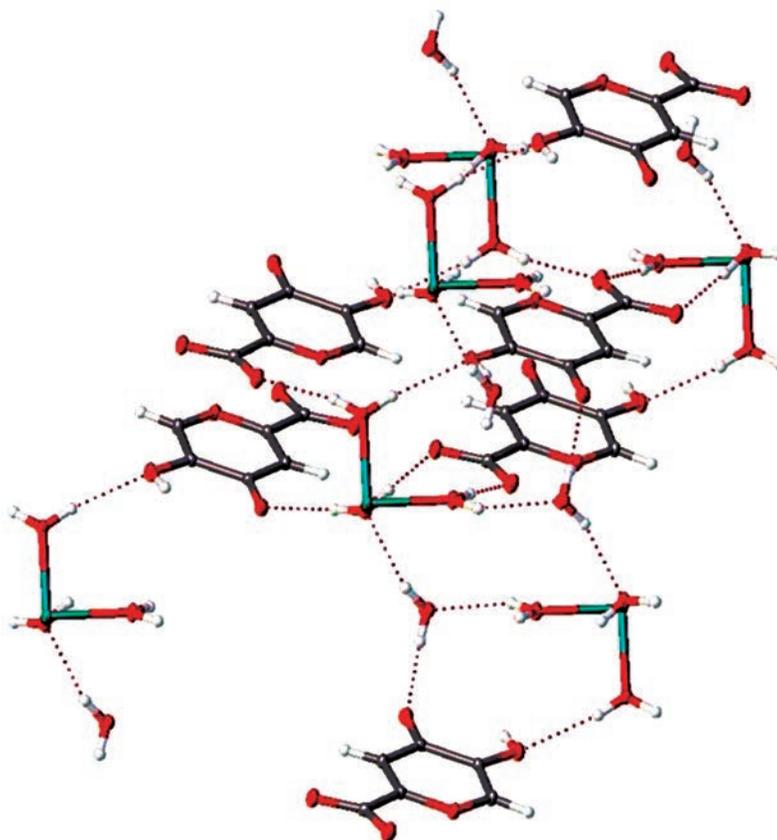
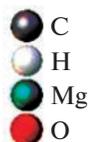


Рис. 4. Короткие межмолекулярные контакты в кристалле кошената магния I.

контакты (рис. 4), которые наблюдаются в данной структуре. Упаковка молекул в кристаллической решетке стабилизируется разветвленной системой водородных связей с участием сольватных молекул воды и атомов кислорода различных функциональных групп ионизированных молекул лигандов. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурных экспериментов для соединения приведены в табл. 4. Наиболее важные длины связей и величины валентных углов в пределах координационного полиэдра представлены в табл. 5. Ион  $Mg^{2+}$  находится в шестикоординированном кислородном окружении, образованном внутрисферно координированными молекулами воды.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования НОЦ ЦКП “Диагностика структуры и свойств наноматериалов” (регистрационный номер 3109) и оборудования центра коллективного пользования “Эколого-аналитический центр” (уникальный идентификатор RFMEFI59317X0008) Кубанского государственного университета.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Южного научного центра РАН (AAAA-A19-119040390083-6) и Кубанского научного фонда в рамках Конкурса научно-инновационных проектов, ориентированных на коммерциализацию (НИП-20.1/15).

Таблица 5. Основные длины связей и валентные углы для  $[\text{Mg}(\text{HCom})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Mg(1)–O(2) <sup>1</sup>	2.0684(8)	O(8)–C(5)	1.3481(13)
Mg(1)–O(2)	2.0684(7)	O(7)–C(4)	1.2498(13)
Mg(1)–O(1) <sup>1</sup>	2.0841(8)	O(4)–C(1)	1.2508(13)
Mg(1)–O(1)	2.0841(8)	C(5)–C(4)	1.4512(14)
Mg(1)–O(3)	2.0400(8)	C(5)–C(6)	1.3519(15)
Mg(1)–O(3) <sup>1</sup>	2.0400(8)	C(4)–C(3)	1.4403(14)
O(6)–C(2)	1.3467(12)	C(2)–C(1)	1.5230(14)
O(6)–C(6)	1.3583(13)	C(2)–C(3)	1.3510(15)
O(5)–C(1)	1.2463(13)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O(2)Mg(1)O(2) <sup>1</sup>	180.0	C(2)O(6)C(6)	118.94(8)
O(2) <sup>1</sup> Mg(1)O(1) <sup>1</sup>	90.83(3)	O(8)C(5)C(4)	120.80(9)
O(2)Mg(1)O(1)	90.83(3)	O(8)C(5)C(6)	119.27(9)
O(2 <sup>1</sup> )Mg(1)O(1)	89.17(3)	C(6)C(5)C(4)	119.90(10)
O(2)Mg(1)O(1) <sup>1</sup>	89.17(3)	O(7)C(4)C(5)	121.06(9)
O(1) <sup>1</sup> Mg(1)O(1)	180.00(3)	O(7)C(4)C(3)	124.32(9)
O(3) <sup>1</sup> Mg(1)O(2) <sup>1</sup>	86.85(3)	C(3)C(4)C(5)	114.60(9)
O(3)Mg(1)O(2)	86.85(3)	O(6)C(2)C(1)	112.80(9)
O(3) <sup>1</sup> Mg(1)O(2)	93.15(3)	O(6)C(2)C(3)	122.42(9)
O(3)Mg(1)O(2) <sup>1</sup>	93.15(3)	C(3)C(2)C(1)	124.77(9)
O(3) <sup>1</sup> Mg(1)O(1) <sup>1</sup>	90.32(3)	C(5)C(6)O(6)	122.96(9)
O(3)Mg(1)O(1)	90.32(3)	O(5)C(1)O(4)	127.81(10)
O(3)Mg(1)O(1) <sup>1</sup>	89.68(3)	O(5)C(1)C(2)	115.19(9)
O(3) <sup>1</sup> Mg(1)O(1)	89.68(3)	O(4)C(1)C(2)	116.99(9)
O(3) <sup>1</sup> Mg(1)O(3)	180.0	C(2)C(3)C(4)	121.06(10)

Коды симметрии: <sup>1</sup> – x, 1 – y, 2 – z.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cavalieri L.F.* // Chem. Rev. 1947. V. 41. № 3. P. 525. <https://doi.org/10.1021/cr60130a004>
2. *Kandioller W., Kurzwernhart A., Hanif M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 5. P. 999.
3. *Aida K.* // J. Agric. Chem. Soc. Jpn. 1955. V. 19. № 2. P. 97. <https://doi.org/10.1080/03758397.1955.10857272>
4. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2021. Т. 171. № 3. С. 319 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2021. V. 171. № 3. P. 319). <https://doi.org/10.47056/0365-9615-2021-171-3-319-322>
5. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцова А.Н. и др.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2017. Т. 163. № 3. С. 325 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsova A.N. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2017. V. 163. № 3. P. 344). <https://doi.org/10.1007/s10517-017-3800-4>
6. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др.* // Экспер. клин. фармакол. 2013. Т. 76. № 8. С. 9 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A. et al.* // Russ. J. Exp. Clin. Pharmacol. 2013. V. 76. № 8. P. 9). <https://doi.org/10.30906/0869-2092-2013-76-8-9-12>
7. *Шурыгин А.Я., Злищева Л.И., Расулов Ж.Г., Ушаков А.Д.* Патент № 2026351 С1 Российская Федерация. Заявл. 01.09.1992. Оpubл. 09.01.1995. Заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью “Бализ Фарм”.
8. *Дик О.Е., Шельх Т.Н., Плахова В.Б. и др.* // Докл. РАН. Биохимия, биофизика и молекулярная биология. 2015. Т. 462. № 2. С. 230 (*Dick O.E., Shelykh T.N., Plakhova V.B. et al.* // Dokl. Biochem. Biophys. 2015. V. 462. № 1. P. 155). <https://doi.org/10.7868/S086956521514025X>
9. *Рогачевский И.В., Плахова В.Б., Домнин И.Н. и др.* // Клин. патофизиология. 2006. № 1. С. 15.
10. *Рогачевский И.В., Плахова В.Б.* // Журн. общ. хим. 2006. Т. 76. № 11. С. 1904 (*Rogachevskii I.V., Plakho-*

- va V.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. № 11. P. 1820).  
<https://doi.org/10.1134/S1070363206110272>
11. *Fiorentini D., Cappadone C., Farruggia G. et al.* // Nutrients. 2021. V. 13. № 4. P. 1136.  
<https://doi.org/10.3390/nu13041136>
  12. *Kirkland A.E., Sarlo G.L., Holton K.F.* // Nutrients. 2018. V. 10. № 6. P. 730.  
<https://doi.org/10.3390/nu10060730>
  13. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А. и др.* Патент № 2528914 С1 Российская Федерация. № 2013141871/15. Заявл. 12.09.2013. Оpubл. 20.09.2014. Заявитель Кубанский государственный университет.
  14. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Хаблюк В.В. и др.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2015. Т. 159. № 4. С. 457 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Khablyuk V.V. et al.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2015. V. 159. № 4. P. 466).  
<https://doi.org/10.1007/s10517-015-2993-7>
  15. *Шурыгина Л.В., Злищева Э.И., Кравцов А.А.* // Бюл. эксперим. биол. мед. 2018. Т. 165. № 4. С. 457 (*Shurygina L.V., Zlishcheva E.I., Kravtsov A.A.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2018. V. 165. № 4. P. 465).  
<https://doi.org/10.1007/s10517-018-4195-6>
  16. *Шурыгин А.Я., Шурыгина Л.В., Лобова Н.Н.* Патент № 2459623 С1 Российская Федерация. № 2011134045/10. Заявл. 16.08.2011. Оpubл. 27.08.2012.
  17. *Шурыгин А.Я.* Патент № 2287583 С1 Российская Федерация. № 2005117323/13. Заявл. 06.06.2005. Оpubл. 20.11.2006.
  18. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339–341.  
<https://doi.org/10.2138/am-2021-7785>
  19. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
  20. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>