

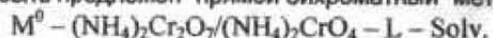
Таблица 4. Гетерополиядерные комплексы марганца, полученные "прямым перманганатным" синтезом

Исходная система	Состав комплекса
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{MnCl}_4] \cdot \text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{phen} \cdot \text{HCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}_2][\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{dmf}$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}^0 - \text{NBu}_4\text{MnO}_4 - \text{Me}_2\text{en} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH}$	$[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{en})_2][\text{Mn}_2\text{Ox}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - (\text{NH}_4)_2\text{Ox} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Mn}_2\text{Ox}_3]$
$\text{Cu}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{en} \cdot 2\text{HCl} - \text{H}_2\text{succ} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{dmf}$	$[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{Mn}_2(\text{succ})_2\text{Cl}_2]$
$\text{Ni}^0 - \text{KMnO}_4 - \text{H}_3\text{L}^4\text{-HCl} - \text{PhCOOH} - \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{MnNi}_2(\text{H}_2\text{L}^4)(\text{HL}^4)(\text{PhCOO})_4 \cdot \text{PhCOOH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Me_2en – N,N-диметилендиэтилендиамин, $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ – оксалат аммония, H_2succ – янтарная кислота, PhCOOH – бензойная кислота.

Метод "прямого перманганатного" синтеза основан на использовании перманганатов для получения гетерополиядерных комплексов марганца. Он может быть реализован в виде нескольких вариантов (табл. 4). Его интересной особенностью является то, что восстановителем перманганата выступает не металл, а метанол. Металл, как в предыдущих случаях, окисляется кислородом воздуха.

Для получения гетерополиядерных комплексов хрома может быть предложен "прямой бихроматный" метод:



Таким образом, развитие координационной химии от моно- к полиядерным, а затем к гетерополиядерным комплексам можно считать закономерным, а химия гетерополиядерных комплексов обещает много новых и интересных результатов.

1. Кокзай В.М., Шеєченко Д.В., Прима О.В., Петрусенко С.Р. Пат. № 51007 А, МПК C01G 1/00 (Україна). Спосіб прямого темплатного синтезу гетерометалевих комплексів. – Опубл. 15.11. 02. – Бюл. № 11. 2. Прямой синтез координационных соединений / Под ред. В.В. Слюпенко. – Киев, 1997. 3. Вувайю Е.А., Кокзай В.Н., Васильева О.Ю. et al. // Chem. Commun. – 2005. – P. 4978–4978. 4. Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burgess J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds – Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 5. House D.A., Curtis N.F. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86. – P. 1331. 6. Kahn O. Molecular Magnetism.

– N. Y., 1993. 7. Kaim W., Schwederski B. Bioinorganic Chemistry. Inorganic Elements in the Chemistry of Life. – Chichester, 1995. 8. Kovbasyuk L.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – P. 2735. 9. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 685. 10. Makhankova V.G., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 4253. 11. Nesterova O.V., Lipetskaya A.V., Petrusenko S.R. et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – P. 1425–1434. 12. Nesterova O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 2725–2738. 13. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2003. – Vol. 6. – P. 896. 14. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Z. Naturforsch., B. – 2003. – Vol. 58. – P. 1117. 15. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N., Skellton B.W. // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – Vol. 47. – P. 450. 16. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – P. 1426. 17. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chem. Commun. – 2005. – Vol. 8. – P. 665–668. 18. Shevchenko D.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 3889–3904. 19. Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N., Zhukova N.I., Kovbasyuk L.A. // Polyhedron. – 1997. – Vol. 16. – P. 263. 20. Vassilyeva O.Yu., Kovbasyuk L.A., Kokozay V.N., Linert W. // Z. Kristallogr. NCS. – 1998. – Vol. 213. – P. 437. 21. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // New J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – P. 949. 22. Vinogradova E.A., Vassilyeva O.Yu., Kokozay V.N. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – Vol. 22. – P. 4248–4252. 23. Zanello P., Tamburini S., Vigato P.A., Mazzocchin G.A. // Coord. Chem. Rev. – 1987. – Vol. 77. – P. 165–273.

Надійшла до редколегії 10.02.06

Г. Цинцадзе, д-р хим. наук, М. Цинцадзе, д-р хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ С АМИНАМИ, АМИДАМИ, ГИДРАЗИДАМИ И ГИДРАЗОНАМИ

Кратко изложены результаты синтеза и исследования физико-химических свойств и строения координационных металлов с аминами (орто-, мета-, парааминопиридины и метилпроизводные ортоаминопиридина), амидами пиридиновых кислот (орто-, мета-, параизомеры и их производные), гидразидами и гидразонами пиридинкарбоновых и других кислот). Строения синтезированных соединений установлены методами рентгеноструктурных, спектроскопических (ИК, КР, электронные спектры) исследований и другими физико-химическими методами. Приведены также результаты биологических исследований некоторых из исследуемых комплексов.

The present work describes briefly the results of the synthesis and investigation of physicochemical properties and structures of coordination compounds of metals with amines (ortho-, meta-, para-aminopyridines and methyl derivatives of ortho-aminopyridine), amides of pyridine acids (ortho-, meta-, para-isomers and their derivatives), hydrazides and hydrazone amine pyridine carboxylic acids and other acids. The structures of the compounds synthesized were determined with x-ray crystallography, spectroscopy (IR, Raman, electronic) and other physicochemical methods. The results of biological investigations of some of the compounds are also given.

На основании квантово-химических исследований (методами MINDO/3, AM1 и PM3) [59; 61; 62] можно заключить, что ОАП, МАП, ПАП и метилпроизводные ОАП (рис. 1) могут координироваться с металлами (независимо от природы металлов) через атомы азота. Это обстоятельство вызвано тем, что избыточный отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла.

Кроме того, результаты расчётов указывают на то, что МАП в некоторых случаях может координироваться с металлами через атомы азота гетероцикла, а в некоторых случаях через атомы азота аминногрупп. Это зависит от разности энергий между НЗО металла и ВЗО МАП. Если эта разность очень мала, то координация

осуществляется через атомы азота гетероцикла, если достаточно велика, то – через атомы азота аминогрупп. Таким образом, комплексообразующие свойства аминов зависят от расположения групп NH_2 в гетероцикле.

Расчёты показали также, что в ПАП на атоме азота гетероцикла больший отрицательный заряд, чем в ОАП. Самый высокий отрицательный заряд локализован на атоме азота гетероцикла для МАП (по сравнению с другими аминопиридинами). Следовательно, по возрастанию отрицательного заряда на атомах азота гетероцикла в молекулах аминопиридинов можно расположить в следующий ряд: ОАП < ПАП < МАП.

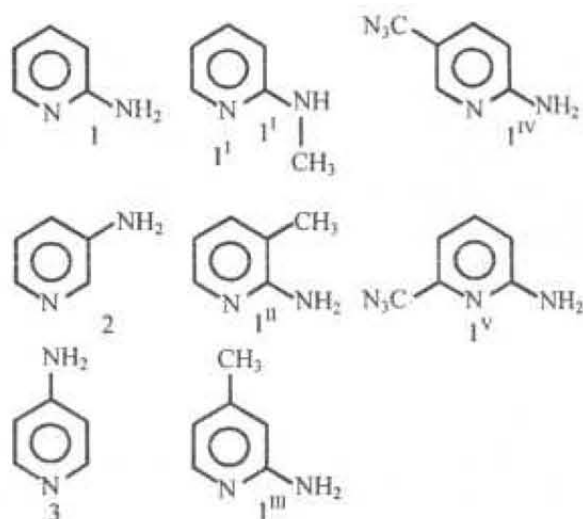


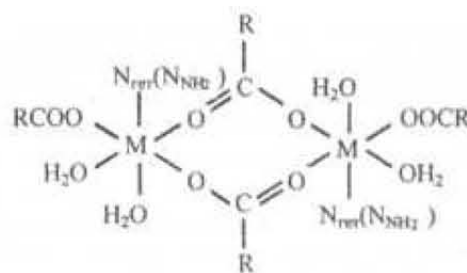
Рис. 1. 1-3 – орто-, мета-, парааминопиридины (О-, М-, ПАП); 1'-1'' – орто-амино(п)метилпиридины (ОА(п)МП – n = 2, 3, 4, 5, 6)

Квантовохимическое исследование монометилпроизводных ОАП показало, что при замещении метильных групп распределение электронных зарядов между электродонорными центрами качественно не меняется. Как в ОАП, так и в монометилпроизводных молекулах, избыточный отрицательный заряд (как фронтальных σ -орбиталей, так и полных) локализован на атоме азота гетероцикла и поэтому координация этих молекул с атомами (ионами) металлов осуществляется через атомы азота гетероцикла. Реакции комплексообразования (при прочих равных условиях) наиболее быстрее протекает для ОА6МП, далее (с одинаковой скоростью) для ОАП, ОА3МП и ОА4МП. С меньшей скоростью – для ОА5МП и ОА2МП. Таким образом, замещение метильных групп в ОАП меняет скорость комплексообразования. По скорости образования комплексов лиганды можно расположить в ряд:



Полученные результаты квантово-химическими расчетами демонстрировались на примерах получения и исследования физико-химических свойств и строения комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка и кадмия. Синтезированы комплексные соединения: $2\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mHA}$, где M и L – перечисленные металлы и амины, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{SeCN}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$, R-COO^- ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$), а $\text{A} = \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Установлено, что n всегда равно 1 или 2.

По данным рентгеноструктурных, ИК, КР и электронной спектроскопии, термогравиметрии и других исследований были установлены строения синтезированных комплексов. Установлено, что в галогенидных и псевдогалогенидных комплексах кобальт(II), никель(II) и цинк имеют тетраэдрическое $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ или октаэдрическое $[\text{MX}_2\text{L}_2\text{A}_2]$ окружения [5–7; 25–29; 41; 42; 46; 63]. Такие же строения имеют комплексы с карбоксилатными группами (монодентатные R-COO^- -группы): комплексы состава $2\text{M}(\text{RCOO})_2\text{L}_m\text{A}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) имеют строение



Была изучена токсичность на тест-микроорганизмах: *Pseudomonas tumefactions*, *Pseudomonas fluorescens*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *E. coli* *Sacharomyces cerevisiac*.

Анализ показал, что исследуемые комплексы не токсичны, не вызывают роста и торможения тест-микроорганизмов. Синтезированные вещества безопасны и возможно их дальнейшее исследование с целью выявления их бактерицидных и др. свойств.

Исследуя амиды пиридинкарбоновых кислот (рис. 2, 1-3 пиколин-, никотин-, изоникотинамиды и диамида) квантово-химическими методами (MINDO/3, AM1, PM3) показано, что (как по контролю зарядов на атомах, так и по заселению электронов на атомных орбиталях атомов), эти молекулы с металлами могут координироваться как через атомы азота гетероцикла и кислорода карбонильных групп (монодентатные или бидентатные лиганды в случае 2, 3 и 2', 3' или пятичленные металлоциклы в случае 1 и 1') [3; 10; 11; 14–17; 20–22; 24; 30; 36–40; 43; 53–55; 57; 58; 62].

Демонстрируя на примерах данные, полученные квантово-химическими расчетами молекул амидов пиридинкарбоновых кислот и их производных, нами первоначально были проанализированы данные синтеза координационных соединений металлов с перечисленными амидами и исследованы их строение и свойства.

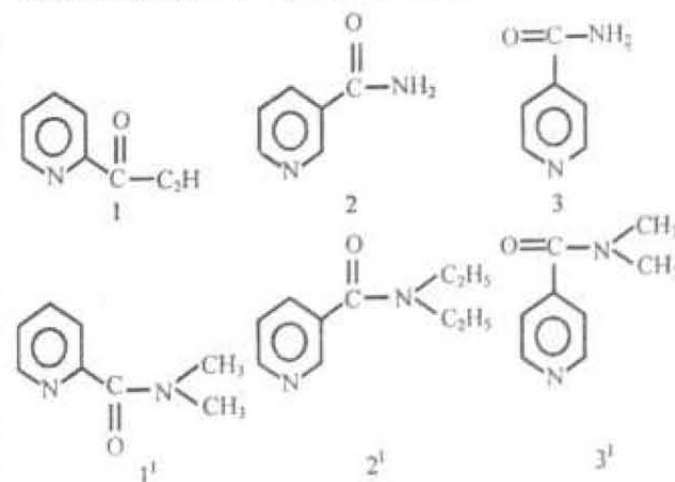


Рис. 2. 1-3 – пиколин-, никотин- и изоникотинамиды (ПА, НА, ИНА) 1'-3' – диэтилпиколин-, никотин- и изоникотинамиды (ДЭПА, ДЭНА, ДЭИНА)

Синтезированы и исследованы координационные соединения состава: $\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mH}_2\text{O}$ и $2\text{MX}_2\text{L}_m \cdot \text{mH}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{SeCN}^-, \text{R-COO}^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$); L – перечисленные амиды; n = 1, 2, 4; m = 0 ÷ 3. Из этих данных видно, что рентгеноструктурные, спектральные (ИК, КР) и другие (в некоторых ЭПР) исследования показали, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с квантово-химическими расчетами [3; 10; 11;

14–17; 20–22; 24; 30; 36–40; 43; 53–55]. Действительно, рентгеноструктурные исследования комплексов металлов с пиколинамидом показали, что последние с металлами координируются бидентатно, образуя пятичленные металлоциклы (рис. 3, а, б). Кристаллическая структура формиатного комплекса построена из дискретных молекул $[\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{ПА})_2]$, в которых атом кадмия имеет сильно искажённую *цис*-октаэдрическую координацию за счёт монодентатных формиатных лигандов и двух хелатных ПА-лигандов, координированных гетероатомом азота и амидным атомом азота (рис. 3, а).

Кристаллическая структура нитритного комплекса кадмия состоит также из дискретных молекул $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_2(\text{ПА})_2]$ в которых координационный полиэдр кадмия – двухшапочная тригональная призма. "Шапками" являются более удалённые от атома кадмия атомы кислорода NO_2^- -групп, расположенные над треугольными основаниями призмы, превращая последние в пирамиды. Надо отметить, что координационное число кадмия в этой структуре равно восьми (рис. 3, б).

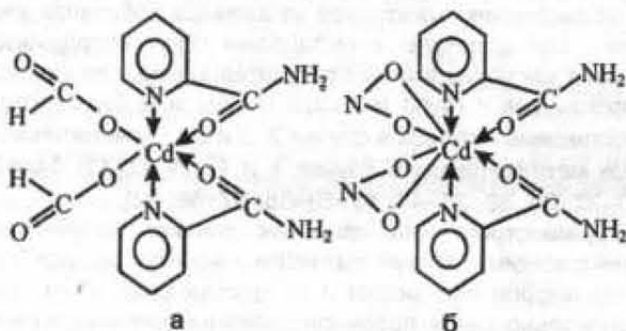


Рис. 3. Строение комплексов: а – $\text{Cd}(\text{HCOO})_2(\text{ПА})_2$; б – $[\text{Cd}(\text{NO}_2)_2(\text{ПА})_2]$

Анализируя данные структурных и синтетических данных, можно заключить, что в комплексах кадмия высокие координационные числа достигаются за счёт увеличения дентатности кислотных остатков, а не за счёт координирования большого числа ПА при кристаллизации (максимальное число координированных лигандов ПА равно двум).

Монодентатная функция НА и ИНА и их производных реализуются во многих структурах $[\text{MX}_2\text{L}_4]$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NCSe}^-$. В этих структурах молекулы амидов координируются только через атомы азота гетероцикла.

Любопытно отметить, что даже в кристаллической структуре $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, несмотря на существование двух независимых комплексов, молекулы органического лиганда координируются монодентатно через атомы азота гетероцикла (рис. 4).

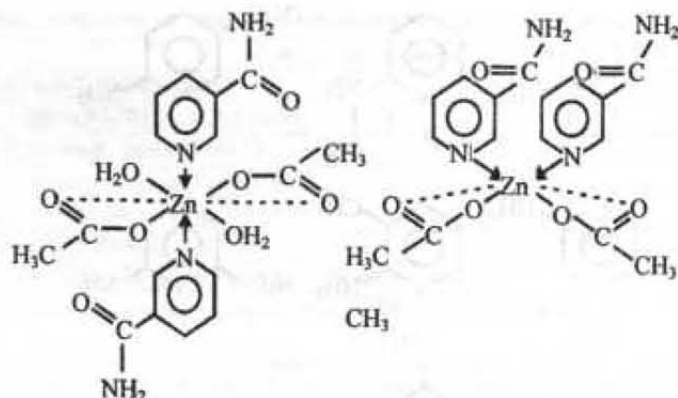


Рис. 4. Строение комплекса: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - ([\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{НА})_2(\text{H}_2\text{O})_2])_2$

Бидентатно-мостиковый характер ДЭНА выявлен в кристаллической структуре комплексного соединения $\text{Zn}(\text{NCSe})_2(\text{ДЭНА})_2$. Координационный полиэдр атома цинка (октаэдр) образован двумя атомами кислорода двух ДЭНА – лигандов и двумя атомами азота гетероцикла ДЭНА молекул. Линейные SeCN^- -группы координированы с металлом-комплексобразователем через атомы азота (изоселеноцианатная структура) (рис. 5).

Такое многообразие функционального характера амидов пиридинкарбоновых кислот и, следовательно, многообразие структурных (кристаллохимических и стереохимических) характеристик комплексов металлов на их основе, естественно вызывает их различные физикохимические и биологические свойства.

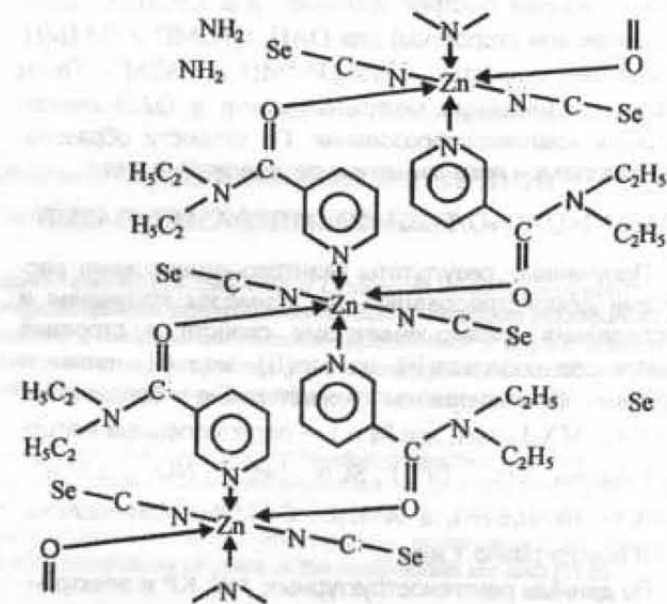


Рис. 5. Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{NCSe})_2(\text{ДЭНА})_2]$

Было проведено биологическое исследование амидов и координационных соединений карбоксилатов металлов на их основе. Установлено, что влияние лигандов на текучесть крови, уменьшается в ряду: АПК > ДЭАНК > АНК > АИНК. АИНК увеличивает потребление кислорода тканями, т. е. больше всего увеличивает артериовенозную разницу оксигемоглобина; АПК не влияет, АНК слегка уменьшает, а ДЭАНК резко уменьшает потребление кислорода тканями. Наибольшее накопление перекиси водорода в тканях вызывает кардинамин, судя по наибольшему увеличению каталазного показателя (КП). Несколько меньше

действует АПК и АНК; АИНК уменьшает КП, т. е. уменьшает накопление перекиси водорода в тканях. Электрическая систола остаётся нормальной после применения АНК и АПК, а уменьшается в одинаковой степени после АИНК и ДЭАНК, что указывает на улучшение метаболизма миокарда [39].

Координационные соединения кобальта увеличивают цветной показатель эритроцитов, КП эритроцитов, т. е. не обладают антиоксидантными свойствами, как это описано после применения витамина В₁₂. Важно отметить, что среди соединений кобальта больше всех увеличивает потребление кислорода тканями $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{АИНК})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Все соединения кобальта нормализуют метаболизм миокарда, укорачивая удлинённую электрическую систолу, что может найти применение в терапии кардиомиопатии [4; 47].

Координационные соединения меди увеличивают КП эритроцитов, т. е. ведут накопление перекиси водорода, снижают артериовенозную разницу оксигемоглобина. Формиаток комплексы меди вызывают гипергликемию, в то время как ацетаток комплексы снимают её. Поэтому указанные координационные соединения не могут быть рекомендованы при диабете.

Ацетатные координационные соединения меди с АНК и АИНК нормализуют электрическую систолу сердца и снимают явления ишемии миокарда на электрокардиограмме.

Координационные соединения цинка характеризуются нормализацией всех показателей по сравнению с лигандами и изученными формиатными и ацетатными координационными соединениями.

Как в углеводородах, так и пиридине зафиксирована связь С5–С6, т. е. так называемый индекс биоактивности Δ_k , который характеризуется энергией орто-локализации этой связи [62].

По корреляциям, построенным Пульманом [62], канцерогенность симбатно растёт в мета- Δ_k . Для производных пиридина аналогичная корреляция не наблюдается. Но надо сказать, что для орто-производных, которые не канцерогенны, величина Δ_k , соответственно низка (–0,90), а для мета- и парапроизводных значение Δ_k колеблется в пределах 2,96–3,01 [59].

Исследовано влияния координационного соединения $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{HA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на сердечно-сосудистую систему в норме и при патологии. Препарат обнаруживает кратковременный гипотензивный (вызывает снижение артериального кровяного давления на 40–60 мм Hg продолжительностью в 3 мин.) и явно выраженный кардиотонический эффект (при острой сердечной недостаточности снимает дефект сокращения миокарда на 40–50 мин.). Он успешно может быть использован в клинике при лечении сердечной недостаточности и гипертонической болезни [4].

Гидразиды и гидразоны. Совокупность синтетических, рентгеноструктурных, спектральных (ИК, КР, электронные) и других исследований дали возможность установить состав, строение, физикохимические, биологические свойства координационных соединений металлов с гидразидами и гидразонами, которые представлены на рис. 6.

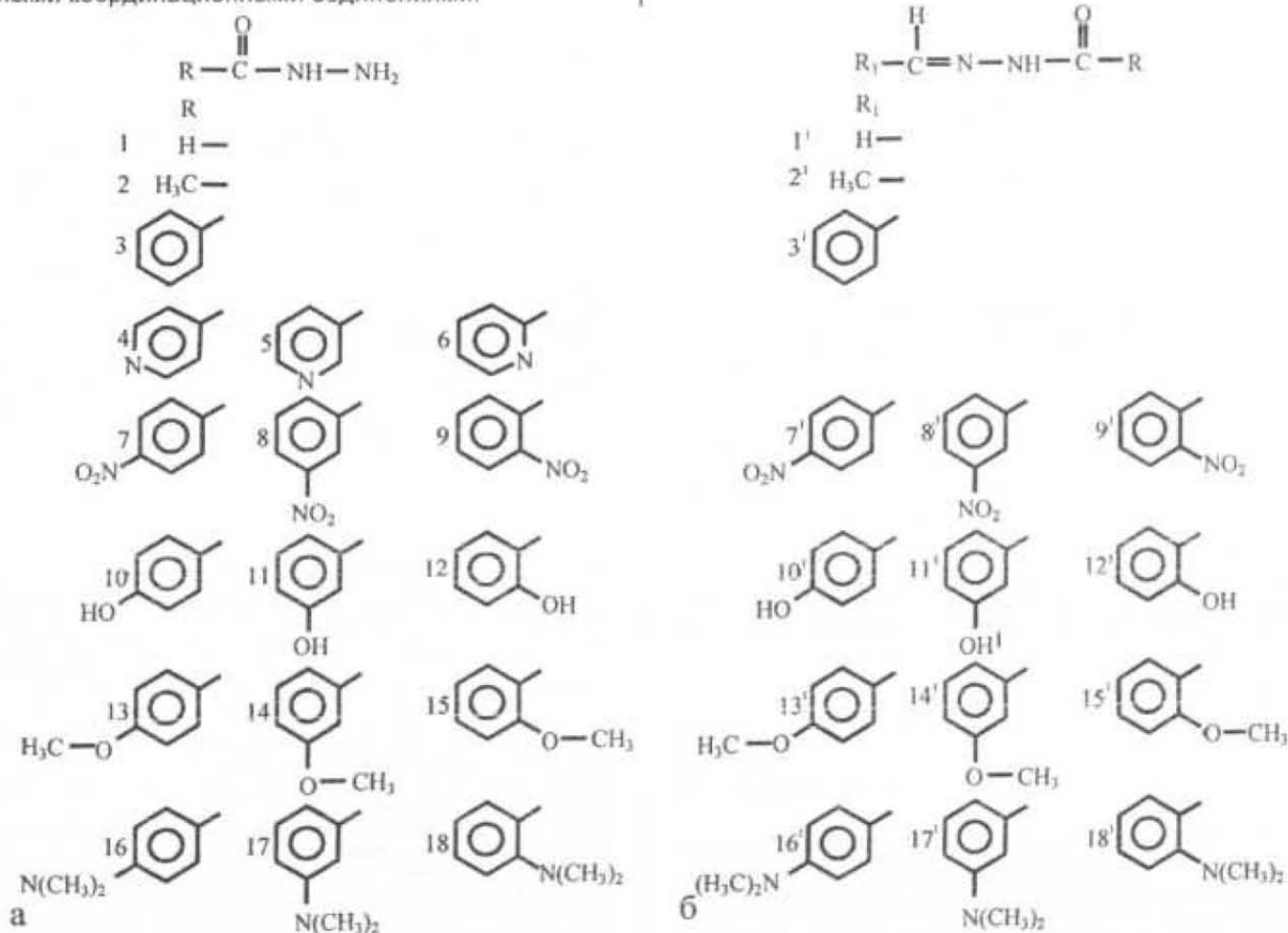
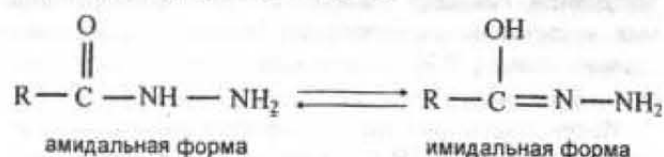
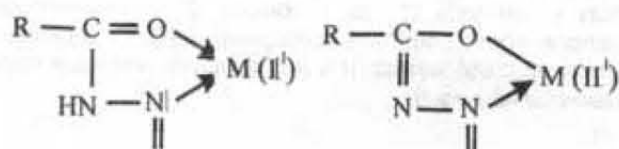
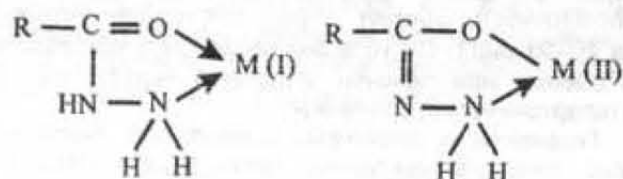


Рис. 6. а – формил-, ацетил- и бензоил- (1–3), изоникотин-, никотин- и пикотин- (4–6), орто-, мета-, пара-, нитро- (7–9), окси- (10–12), метокси- (13–15), диэтиламино-бензоил- (16–18) гидразинов; б – гидразоны формил-, ацетил- и бензоил- (1'–3'), окси- (10'–12'), метокси- (13'–15'), диэтиламино-бензальдегидов

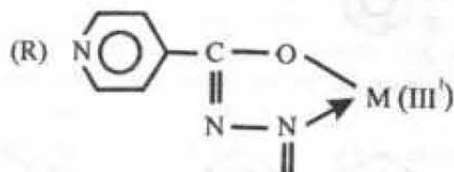
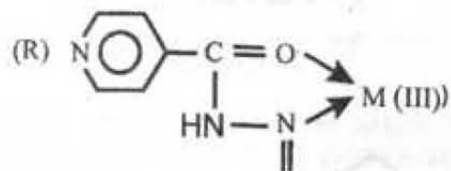
Отметим, что исследования координационных соединений металлов были изучены М.В. Гогоришвили, Ю.Я. Харитоновым и Р.И. Мачхошвили, которые установили условия синтеза, строения и свойства этих соединений [8]. Кроме того, ими экспериментально было доказано, что гидразиды способны к таутомерным превращениям, например, по схеме



По рентгеноструктурным и спектральным данным [11] установлено, что гидразиды и гидразоны могут координироваться с металлами следующим образом:



(R=H, CH₃, C₆H₅ и другие радикалы, не содержащие донорных атомов)



(R в кольце содержит N и другие донорные атомы)

Следует особо отметить, что у атома иминного азота электронная пара расположена на 2p_x-орбитали, которая может участвовать в образовании π-связей, а не образовывать σ-связи с металлами-комплексобразователями, т.е. наличие неподелённой электронной пары π-типа у этого атома азота исключает возникновение σ-связи M-N.

Таким образом, реальным становится образование вышеперечисленных типов структур для гидразидов и гидразонов [1; 2; 9; 12; 13; 18; 19; 23; 31-35; 44; 45; 48-51; 60; 64; 66].

В поисках создания более эффективных средств по сравнению с существующими противотуберкулёзными препаратами проведены испытания координационных соединений — [CoX₂L₃] и [NiX₂L₂], где X = Cl⁻, SCN⁻, а L — гидразид изоникотиновой кислоты тубазид- (ГИНК). В результате лечения ГИНК и его координа-

ционными соединениями был получен хороший эффект. Наиболее эффективными при лечении оказались тиоцианатный и хлоридный комплексы кобальта(II) с ГИНК. Лечение ларусаном и его координационными соединениями CoCl₂(Лар-н)Лар·C₂H₅OH(I), Co(NCS)₂(Лар)₂·3H₂O(II) и Zn[(NCS)₂(Лар)₂](III) дало заметный положительный эффект. В испытываемых группах ни одно животное не погибло спонтанно. Оказалось, что соединение I даёт лучший эффект, чем ларусан, по общему индексу поражения.

Изучены также бактерицидные, мутагенные, стимулирующие, эмбриотоксические и канцерогенные свойства координационных соединений с тубазидом (ГИНК) и фтивазидом CoCl₂(ГИНК)₃(I), NiCl₂(ГИНК)₂(II), Co(NCS)₂(ГИНК)₂(III), которые были выбраны по результатам исследования *in vitro* и приделались *in vivo* на цыплятах, белых мышах, морских свинках, кроликах и др.

Показана перспективность применения некоторых соединений в качестве лекарственных препаратов и стимуляторов в птицеводстве и животноводстве [47; 56; 59; 65].

1. Базадзе И.Г., Нариманидзе А.П., Харитонов Ю.Я. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1980. — № 11 (232). — С. 21-25.
2. Бативашвили О.Г., Шилакадзе К.М., Цинцадзе Г.В. и др. // Изв. АН ГССР. — 1979. — Т. 5, № 3. — С. 277-281.
3. Бацапов А.С., Мацаберидзе М.И., Стручков Ю.Т. и др. // Журн. координац. хим. — 1986. — Т. 12, № 11. — С. 1555-1558.
4. Гамбашидзе И.Б., Цинцадзе Г.В., Чавчавадзе Т.М. и др. А.с. 10009484 (СССР). Средство обладающее антиаритмической способностью. — Опубл. в Б.И. — 1982.
5. Кипуани Т.И., Гулбани Д.Б., Куртанидзе Р.Ш. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 2. — С. 74-77.
6. Кипуани Т.И., Гулбани Д.Б., Цинцадзе Г.В. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 3. — С. 75-77.
7. Кипуани Т.И., Гулбани Д.В., Цинцадзе М.Г. и др. // Georg. engineer. news. — 1999. — № 3. — С. 72-73.
8. Мачхошвили Р.И. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М.: ИОНХ АН СССР, 1985.
9. Петриашвили Ж.Д., Цивадзе А.Ю. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1975. — 4 (177). — С. 39-42.
10. Харитонов Ю.Я., Цивадзе А.Ю., Смирнов А.Н., Цинцадзе Г.В. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 5. — С. 641-655.
11. Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.А., Смирнов А.Н. и др. // Журн. неорганич. хим. — 1979. — Т. 24, вып. 5. — С. 1269-1278.
12. Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 4. — С. 525-530.
13. Цивадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д. // Координац. хим. — 1977. — Т. 3, № 8. — С. 1164-1169.
14. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 8. — С. 1084-1094.
15. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 9. — С. 1212-1220.
16. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 9. — С. 1221-1225.
17. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Гонгадзе Н.П., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 10. — С. 1385-1393.
18. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1975. — Т. 1, № 11. — С. 1472-1478.
19. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Петриашвили Ж.Д., Харитонов Ю.Я. // Координац. хим. — 1977. — Т. 3, № 7. — С. 1062.
20. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гвердцители Л.В. // Журн. неорганич. хим. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447-453.
21. Цивадзе А.Ю., Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Гвердцители Л.В. // Журн. неорганич. хим. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447-453.
22. Цинцадзе Г.В. Химия и химическая технология: Сб. тр. — Тбилиси, 2001. — С. 234-252.
23. Цинцадзе Г.В., Базадзе И. Г. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. — 1986. — Т. 12, № 4. — С. 256-259.
24. Цинцадзе Г.В., Гвердцители Л.В., Шавталадзе М.В., Чихладзе Л.Г. // Науч. тр. Груз. политехн. ин-та. — 1982. — № 12 (257). — С. 5-14.
25. Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Мамулашвили А.М., Схиртладзе Л.И. // Тр. Груз. политехн. ин-та. — 1979. — № 2 (212). — С. 28-31.
26. Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И., Джаваридзе А.В. // Тез. докл. XIV Всесоюз. Чугаев. совещ. по химии комплекс. соед. — Иваново, 1981. — С. 55.
27. Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И., Иашвили З.А. // Матер. IV Всесоюз. конф. "Синтез и исследование координационных соединений в неводных средах. — Иваново, 1980. — С. 113.
28. Цинцадзе Г.В., Джашишвили Т.К., Схиртладзе Л.И. и др. // Сообщения АН ГССР. — 1982. — Т. 108, № 3. — С. 549-551.
29. Цинцадзе Г.В., Джорбенадзе Р.П., Схиртладзе Л.И. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по химии неводных растворов неорганич. и комплекс. соед. — Ростов н/Д. — 1987. — С. 96.
30. Цинцадзе Г.В., Кизурадзе Р.А., Шнулин А.Н. и др. // Журн. структур. хим. — 1986. — Т. 27, № 2. — С. 123-131.
31. Цинцадзе Г.В., Кур-

танидзе Р.Ш., Бахтадзе Д.Д. // Сб. науч. тр. Груз. техн. ун-та. – 1992. – № 1 (387). – С. 24–28. 32. Цинцадзе Г.В., Майсурадзе Н.А. // Сообщ. АН ГССР. – 1974. – Т. 73, № 2. – С. 349–352. 33. Цинцадзе Г.В., Майсурадзе Н.А. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 81, № 1. – С. 97–100. 34. Цинцадзе Г.В., Манвелидзе Г.М., Мдивани М.А. и др. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 4. – С. 5–9. 35. Цинцадзе Г.В., Манвелидзе Г.М., Мдивани М.А. и др. // Научн. тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 4. – С. 8–10. 36. Цинцадзе Г.В., Мацаберидзе М.И., Баца-нов А.С. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. – 1987. – Т. 13, № 1. – С. 20–25. 37. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Ибрагимов Е.Т., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1979. – Т. 93, № 3. – С. 597–600. 38. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1981. – Т. 102, № 3. – С. 601–604. 39. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И. // Сообщ. АН ГССР. – 1981. – Т. 103, № 1. – С. 69–72. 40. Цинцадзе Г.В., Микелашвили З.В., Цивцадзе Т.И., Сергиенко В.С. // Сообщ. АН ГССР. – 1979. – Т. 96, № 1. – С. 85–88. 41. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К., Схиртладзе Л.И. // Координац. хим. – 1982. – Т. 8, вып. II. – С. 1493–1496. 42. Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Марченко Т.Г. и др. // Координац. хим. – 1987. – Т. 13, вып. 2. – С. 215–216. 43. Цинцадзе Г.В., Церетели К.И., Кузнецов С.П. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1991. – № 9. – С. 28–33. 44. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе А.Ю., Базадзе И.Г., Куртанидзе Р.Ш. // Координац. хим. – 1985. – Т. 11, № 6. – С. 1068–1073. 45. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе А.Ю., Базадзе И.Г., Нариманидзе А.П. // Журн. неорган. хим. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 705–709. 46. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе А.Ю., Харитонов Ю.Я. и др. // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по применен. колебат. спектров к исслед. неорган. и координац. соед. – М., 1985. – С. 98. 47. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе А.Ю., Чигогидзе Н.Ш. и др. // Тез. докл. выезд. сессии науч. сов. АН СССР, посвященной пробл. биснеорган. хим. – Краснодар, 1976. – С. 11. 48. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Квиташвили А.И., Туриашвили Т.Н. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 260, № 5. – С. 1136–1139.

49. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Мацаберидзе М.И., Туриашвили Т.Н. // Науч. тр. Груз. политехн. ин-та. – 1987. – № 17 (329). – С. 5–10. 50. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Туриашвили Т.Н. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1983. – Т. 111, № 1. – С. 65–68. 51. Цинцадзе Г.В., Цивцадзе Т.И., Туриашвили Т.Н. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1984. – Т. 115, № 3. – С. 537–540. 52. Цинцадзе Г.В., Цинцадзе К.И., Геордцители Л.В. и др. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1992. – № 1 (384). – С. 16–18. 53. Цинцадзе Г.В., Цулукидзе Л.А., Гонгадзе Н.П. и др. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1974. – 3 (167). – С. 5–9. 54. Цинцадзе Г.В., Цулукидзе Л.А., Цивцадзе А.Ю., Гонгадзе Н.П. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1974. – 4 (177). – С. 23–26. 55. Цинцадзе Г.В., Цулукидзе Л.А., Цивцадзе А.Ю., Гонгадзе Н.П. // Тр. Груз. политехн. ин-та. – 1975. – Т. 177, № 4. – С. 23–26. 56. Цинцадзе М.Г., Нариманидзе А.П., Шилакадзе Е.М. и др. // Сообщ. АН Республики Грузия. – 1995. – Т. 152, № 2. – С. 287–289. 57. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н., Кереселидзе Дж.А. и др. // Грузинский хим. журн. – 2005. – № 5(1). – С. 59–61. 58. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н., Цинцадзе М.Г. и др. // Изв. АН Грузии. Сер. хим. – 2005. – Т. 1, № 3–4. – С. 207–211. 59. Цинцадзе М.Г. Дис. ... д-ра хим. наук. – Тбилиси, 1997. 60. Цинцадзе М.Г. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 2005. – № 1 (455). – С. 13–20. 61. Цинцадзе М.Г., Меладзе М.А. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 1993. – № 6 (399). – С. 9–21. 62. Цинцадзе Т.Г., Тусиашвили Т.Н. // Тр. Груз. техн. ун-та. – 2005. – № 1 (455). – С. 37–42. 63. Цинцадзе М.Г., Чактурия М.М., Гупбани Д.В. и др. // Georgian Engineering News. – 2003. – № 2. – С. 122–125. 64. Шапиро Н.И., Стукан Р.А., Мдивани М.А., Цинцадзе Г.В. // Координац. хим. – 1980. – Т. 6, № 9. – С. 1429–1436. 65. Шилакадзе Б.М., Баишашвили О.Г., Нариманидзе А.П. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 82, № 1. – С. 185–189. 66. Шилакадзе Е.М., Баишашвили О.Г., Цинцадзе Г.В. и др. // Сообщ. АН ГССР. – 1976. – Т. 82, № 3. – С. 713–719.

Надійшла до редколегії 17.02.06