

На правах рукописи



Новикова Галина Владимировна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ
 $6s^2$ - и nd^m -ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ**

02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск - 2006

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Головнев Николай Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Ступко Татьяна Владиславовна

кандидат химических наук

Нефедов Андрей Алексеевич

Ведущая организация:

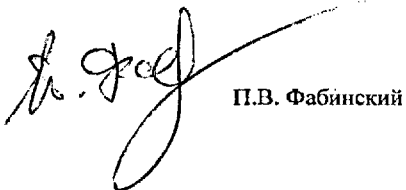
Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится *19* декабря 2006 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.253.02 при Сибирском государственном технологическом университете по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке СибГТУ.

Автореферат разослан «*16*» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



П.В. Фабинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аминокислоты - важнейшие биолиганды, они являются составными частями пептидов и белков. Последние играют первостепенную роль во всех жизненных процессах. Аминокислоты (АМК) можно рассматривать в качестве модельных лигандов при оценке и прогнозировании взаимодействий «металл-белок». Поэтому разработка методов синтеза новых комплексных соединений АМК с металлами, изучение их строения и свойств в твердом состоянии являются вкладом как в фундаментальные знания по химии комплексных соединений, так и в области связанные с регулированием ионами металлов биопроцессов. Новые сведения о характерных типах координации АМК позволяют повысить достоверность прогнозов о строении ещё неизученных соединений и представляют дополнительные возможности совершенствования методик направленного синтеза комплексов заданного состава и строения. Полученные новые вещества могут найти применение в качестве лекарственных и косметических средств, различных биодобавок, перспективных магнитных материалов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ и ККФН (грант 05-03-97705 РФФИ-ККФН), Международного центра дифракционных данных (грант 93-10 ICDD) и ККФН «Индивидуальные гранты для молодых ученых» (грант 16G ККФН).

Цель работы. Синтез и изучение свойств комплексов $6s^2$ - и nd^m - ионов металлов с важнейшими аминокислотами, установление характерных типов координации лигандов в соединениях и влияние на них химической природы металла и лиганда.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза и изучены свойства 33 комплексных соединений $6s^2$ - (Tl(I), Pb(II), Bi(III)) и nd^m - ионов металлов (Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II), Pd(II)) с 13 аминокислотами (аланином, валином, глицином, изолейцином, лейцином, лизином, метионином, серином, треонином, тирозином, цистеином, аспарагиновой и глутаминовой кислотами). Синтезировано двадцать одно новое соединение. Впервые получены кристаллографические параметры тридцати двух веществ.

На основании обобщения собственных и литературных результатов установлены закономерности влияния природы АМК и комплексообразователя на тип координации аминокислотного лиганда (природа донорных атомов, дентатность, терминальное или мостиковое связывание). Рентгеноструктурным методом определена структура $Pb(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$ и установлена координация β -аланина в нем только через атомы кислорода. На примере β -HAla показано, что для β -аминокислот все более типичным становится O,O'-хелатирование.

Практическое значение. Разработаны методики синтеза и исследованы свойства 33 соединений. Новые данные о составе и строении аминокислотных комплексов металлов позволяют оценить химическое сродство конкретных атомов различных функциональных групп к определенным ионам металлов и повысить достоверность прогнозов о строении ещё не изученных соединений. Разработанные методики получения препаратов могут служить основой для синтеза новых веществ данного класса. Соединения аминокислот с металлами представляют интерес с точки зрения их возможной биологической активности,

например, применения в медицинских целях в виде препаратов, обладающих противомикробным и противовоспалительным действием, а также в качестве косметических средств и биодобавок, некоторые из полученных веществ могут иметь полезные магнитные свойства. Кристаллографические параметры комплексных соединений, представленные в базу Международного центра дифракционных данных (ICDD), являются справочным материалом.

На защиту выносятся:

- методики синтеза 33 соединений $6s^2$ -ионов (Tl(I), Pb(II), Bi(III)) и ионов d-элементов (Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II), Pd(II)) с 13 аминокислотами; 21 из них получены впервые;
- результаты определения химического и фазового состава препаратов, типа координации лигандов в комплексах;
- сведения о термографических, рентгенографических, ИК- и КР-спектроскопических характеристиках веществ;
- результаты и их обобщение по влиянию химической природы аминокислоты и металла на характерные типы координации в комплексах;
- кристаллографические параметры 32 соединений и данные по строению комплекса $Pb(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$, полученные рентгеноструктурным методом.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на следующих конференциях: Международная научная конференция «Молодежь и химия» (г.Красноярск, 2003 и 2004г.); VII Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г.Новосибирск, 2004г.); Международная научная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2006» (г.Москва, 2006г.); Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г.Томск, 2006); Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (г.Красноярск, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и 6 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора по теме исследования, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и 5 приложений. Она изложена на 133 страницах, содержит 49 рисунков, 34 таблицы. Библиография насчитывает 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации является литературным обзором. В ней приведены названия, формулы и условные обозначения аминокислот, используемых в работе, они даны ниже: аланин- $\alpha\text{-CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, $\alpha\text{-HAla}$; $\beta\text{-HN}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\beta\text{-HAla}$; аспарагиновая кислота- $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, H_2Asp ; валин- $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, HVal ; глицин- $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, HGly ; глутаминовая кислота- $\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$, H_2Glu ; изолейцин-

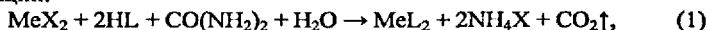
$C_2H_5CH(CH_3)CH(NH_2)-COOH$, HИле; лейцин- $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, HЛeu; лизин- $NH_2CH_2-(CH_2)_3CH(NH_2)-COOH$, HЛys; метионин- $CH_3S-(CH_2)_2-CH(NH_2)-COOH$, HМет; серин- $HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, HSer; тирозин- $HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, HТут; треонин- $CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$, HТhr; цистеин- $HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$, H₂Cys.

Рассмотрены сведения о синтезе и строении комплексов $6s^2$ -ионов и nd^m -ионов металлов с аминокислотами. На основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что препаративные исследования аминокислотных комплексов Tl(I), Pb(II) и Bi(III) носят единичный характер, а в случае d-элементов не являются систематическими. Не известны обобщения посвященные влиянию природы аминокислотного лиганда и металла на типы координации в соединениях или рекомендации по способам синтеза комплексов легко гидролизующихся металлов.

Во второй главе - экспериментальной части представлены способы приготовления растворов и исходных реагентов, методики синтеза и идентификации соединений.

Синтез препаратов проводили двумя способами: "мочевинным методом" и путем прямого взаимодействия карбонатов, гидроксидов, оксидов или солей металлов с аминокислотами.

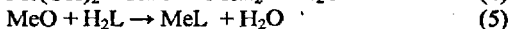
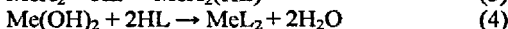
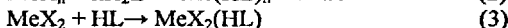
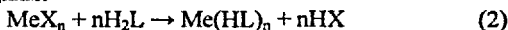
Суть первого метода заключается во взаимодействии при $60-80^\circ C$ в течение 24-48 часов солей металлов с аминокислотами в присутствии мочевины, например, по реакции:



где Me^{2+} - ион металла; $X = Cl, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$; HL - нейтральная α -аминокислота.

«Мочевинным методом» синтезированы следующие соединения: Ni(DL-Val)₂(H₂O)₂, Ni(L-Val)₂(H₂O)₂·H₂O, Co(L-Val)₂(H₂O)₂·H₂O, Co(L-Иле)₂·2H₂O, Ni(L-Leu)₂·2H₂O, Cd(L-Leu)₂(H₂O)₂, Ni(DL-Met)₂, Cu(DL-Met)₂, Zn(DL-Met)₂, Cd(DL-Met)₂, Ni(DL-Ser)₂(H₂O)₂, Cu(DL-Tyr)₂.

По второму способу образование веществ происходит при непосредственном взаимодействии солей, гидроксидов и оксидов металлов с аминокислотами по реакциям:



где Me^{n+} - ион металла, $1 \leq n \leq 3$; $X = NO_3^-, CH_3COO^-, \frac{1}{2}CO_3^{2-}, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$; HL - нейтральная или основная аминокислота; H₂L - кислая аминокислота.

Состав соединений устанавливали после их предварительного разложения и перевода в раствор с использованием методов комплексометрического титрования (определение Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi), редокс-потенциометрического титрования Tl(I) раствором KBrO₃, элементного анализа (C, H, N, S), окислительно-восстановительного и argentометрического титрования для определения цистеина, спектрофотометрического или потенциометрического определения NO₃⁻-ионов с ионселективным электродом «ЭМ-NO₃-01». Индивидуальность фаз подтверждали рентгенофазовым методом (РФА). Для характеристики соединений применяли термографию, ИК- и КР-спектроскопию,

люминесцентную спектроскопию. Методом рентгеноструктурного анализа (РСТА) установлена структура $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$.

Изучение комплексобразования Bi(III) с $\text{L-H}_2\text{Cys}$, L-HMet и DL-HLys в растворе проводили спектрофотометрическим методом, а Tl(I) с $\text{L-H}_2\text{Cys}$ потенциометрическим методом с использованием Tl -селективного стеклянного электрода.

В третьей главе представлены результаты по синтезу и анализу препаратов, данные РФА, РСТА, дериватографии, ИК-, КР-спектроскопии и их использование для характеристики веществ и определения типа координации лигандов в комплексах.

Синтезировано 33 соединения из них новых 21: $\text{Ni}(\text{DL-Val})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ni}(\text{L-Val})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L-Val})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L-ILe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{L-Leu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{L-Leu})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Zn}(\text{DL-Met})_2$, $\text{Cd}(\text{DL-Met})_2$, $\text{Ni}(\text{DL-Ser})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Cu}(\text{DL-Tyr})_2$, $\text{Pd}(\text{L-HCys})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Cu}(\text{DL-Asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CuCl}_2(\text{L-HLys})$, $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{L-Ala})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{L-Gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{L-Glu}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{L-HCys})_2$, $\text{Tl}(\text{L-HCys})$, $\text{Tl}(\text{L-HGlu})$, $\text{Bi}(\text{L-HCys})_3$.

При взаимодействии ацетата или нитрата Tl(I) с L -цистеином в мольном соотношении $\text{M:L}=1:1$, выделены две полиморфные модификации комплекса $\text{Tl}(\text{L-HCys})$ при $\text{pH}=5.8\div 7$ оранжевое вещество (I), а при $\text{pH}=10$ желтое вещество (II). Рентгенограммы соединений оказались различными, а состав один и тот же.

Вследствие большой токсичности соединений таллия(I) и не до конца выясненным механизмом его действия на организм, большой интерес представляет образование комплекса $\text{Tl}(\text{L-HCys})$. В литературе отсутствуют данные о препарате Tl(I) с $\text{L-H}_2\text{Cys}$. Ярко-оранжевая окраска вещества I указывает на значительный перенос электронной плотности с донорного атома аминокислоты (скорее всего S) на атом металла.

Исследования термического поведения комплексов показали, что их кривые ТГ и ДТА подобны. Убыль массы происходит только после 170°C для II и 180°C - I, что позволяет предположить отсутствие кристаллизационной воды в их составе.

Кристаллографические параметры полиморфных модификаций $\text{Tl}(\text{L-HCys})$ и других комплексов bs^{2-} -ионов металлов с аминокислотами сведены в таблице 1.

О природе донорных атомов АМК судили по результатам ИК- и КР-спектроскопии и путем обобщения сведений Кембриджской структурной базы данных. Анализ ИК-спектров преимущественно основывался на следующих предположениях, приведенных в литературе.

1. Наличие двух полос в области $3000\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ указывает на координацию АМК через атом N (NH_2 -группы).

2. Сохранение полосы поглощения $\nu(\text{NH}_3^+)$ в области $3070\text{-}3170\text{ см}^{-1}$, наблюдаемой для свободных АМК в цвиттер-ионной форме, связывают с существованием некоординированного азота.

3. Для протонированной аминокислоты $\nu(\text{COO}^-)$ лежит в области $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$.

Таблица – 1. Кристаллографические характеристики соединений Tl(I), Pb(II) и Bi(III) с аминокислотами

Краткая химическая формула и название соединения	Кристаллографические данные			
	Пространственная группа	a, b, c (Å); углы (град.)	Z, число структурных единиц	V, Å ³
Tl(L-HCys) ⁿ оранжевая модификация катена (L-цистеинато)галлий(I)	1F	a = 4.953, b = 12.940, c = 4.942; α = 105.21°, β = 97.62°, γ = 97.13°	2	298.6
Tl(L-HCys) ⁿ желтая модификация катена (L-цистеинато)галлий(I)	P2 _{1/6}	a = 13.291, b = 4.848, c = 10.003; β = 108.39°, α = γ = 90.00°	4	607.7
Tl(L-HGlu) ⁿ катена(L- глутамато) таллий(I)	P2 ₁	a = 15.281, b = 5.282, c = 4.794; β = 90.69°, α = γ = 90.00°	2	386.6
Pb(β-NAIa) ₂ (NO ₃) ₂ ⁿ катена бис(μ ₂ -β-аланин) динитратосвинец(II)	Pccn	a = 8.553, b = 18.049, c = 8.842; α = β = γ = 90.00°	4	1364.3
Pb(L-Ala) ₂ ·3H ₂ O ⁿ тригидрат бис (L-аланинато) свинца(II)	C2/c	a = 11.001, b = 15.469, c = 8.662; β = 108.70° α = γ = 90.00°	4	1394.4
Pb(L-Gly) ₂ ·H ₂ O ⁿ моногидрат бис (L-глицинато) свинца(II)	P1	a = 2.820, b = 7.801, c = 4.222; α = 96.60°, β = 93.20°, γ = 84.80°	2	222.5
Pb(L-Met) ₂ бис(L-метионато) свинца(II)	Pccn	a = 9.571, b = 27.408, c = 5.802; α = β = γ = 90.00°	4	1521.4
Pb(L-Glu)·3H ₂ O ⁿ тригидрат катена (μ ₂ -L-глутамато) свинца(II)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 11.738, b = 16.680, c = 5.123; α = β = γ = 90.00°	4	1003.0
Pb(L-Asp) катена (μ ₂ -L-аспарато)свинца(II)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 8.572, b = 4.922, c = 7.220; α = β = γ = 90.00°	2	289.4
Bi(L-HCys) ₃ ⁿ трис(L-цистеинато) висмут(III)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	a = 11.828, b = 28.076 c = 5.131; α = β = γ = 90.00°	4	1703.8

Примечание - Здесь и далее верхний индекс «n» соответствует впервые полученным соединениям; V - объем элементарной ячейки; ошибка определения в a, b и c обычно составляет ± 0.002 +0.007Å, а α, β, и γ ± 0.02±0.05 град.

4. Координация АМК через карбоксильную группу проявляется в смещении полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ от 1400 и 1600 см^{-1} свободного лиганда до 1620-1670 и 1300-1370 см^{-1} в комплексном соединении с металлом, соответственно.

5. Исчезновение в ИК-спектрах цистеиновых комплексов металлов полосы валентных колебаний меркаптогруппы $\nu(\text{SH})$, присутствующей в спектре свободного лиганда при 2545 см^{-1} , доказывает координацию цистеина через атом серы. Сохранение этой полосы можно интерпретировать как, по меньшей мере, частичное, отсутствие S-связывания лиганда.

6. Отсутствие в ИК-спектрах метиониновых комплексов металлов полосы валентных колебаний S-CH₃-группы $\nu(\text{SCH}_3)$, присутствующей в спектре свободного лиганда при 1340 см^{-1} , указывает на координацию метионина через атом серы. Наличие этой полосы в спектре комплекса свидетельствует о том, что не все атомы S связаны с ионами металлов.

ИК- и КР-спектры L-H₂Cys и полученных комплексов $\text{Pb}(\text{L-HCys})$ показали, что в последних отсутствует полоса при 2545 см^{-1} , характерная для валентных колебаний меркаптогруппы $\nu(\text{S-H})$, что свидетельствует о связывании лиганда через атом серы. Отмечено отсутствие полосы при 1700-1750 см^{-1} , характерной для протонированной карбоксильной группы. Наличие полос при 1528 см^{-1} для I и 1520 см^{-1} - II, соответствующих колебанию $\delta(\text{NH}_3^+)$, указывает на протонирование аминогруппы. Таким образом, координация в данных препаратах осуществляется через атом серы тиольной группы и атом кислорода карбоксильной группы.

Комплекс PbHGlU получен при взаимодействии эквимольных количеств PbCO_3 и H_2Glu . Результаты химического анализа на таллий(I) показали, что его содержание соответствует формуле PbHGlU (вычислено 58,3, найдено 59,0, масс. %). Термогравиметрический анализ подтвердил отсутствие молекул кристаллизационной воды в соединении. Параметры элементарной ячейки PbHGlU представлены в таблице 2. Кислая аминокислота H_2Glu обычно образует комплексы полимерного строения с мостиковыми молекулами лиганда. Связывание $\text{Pb}(\text{I})$ с АМК может осуществляться путем O, O'- и N, O-хелатирования с участием карбоксильной и аминной групп соответствующих молекул лиганда.

Разработана методика синтеза и исследовано кристаллическое и молекулярное строение комплекса $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$ (вычислено/найдено, масс. %: Pb - 40,7/41,4; N-11,0/11,3; NO_3^- -23/24). Отсутствие кристаллизационной воды в его структуре подтверждено данными дериватографического анализа. Из кривой ТГ $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$ следует, что до 210°C масса препарата практически не изменяется.

Для определения структуры вещества выращен монокристалл, который был обточен до сферической формы с диаметром $d=0,35$ мм. В элементарной ячейке содержится 4 атома Pb, восемь μ_2 -мостиковых молекул аланина и восемь терминальных групп NO_3^- . Свинец имеет координационное число 8 за счет бидентатного O, O'-связывания двух молекул лиганда с образованием четырехчленных циклов, μ_2 -O координации двух других молекул β -аланина и присоединения двух NO_3^- -ионов через атомы кислорода.

Незначительное смещение частот колебаний $\nu_{as}(\text{NH}_3^+)$ и $\nu_s(\text{NH}_3^+)$ в ИК-спектре комплекса по сравнению с несвязанным $\beta\text{-Ala}$ подтверждает отсутствие связи Pb-N.

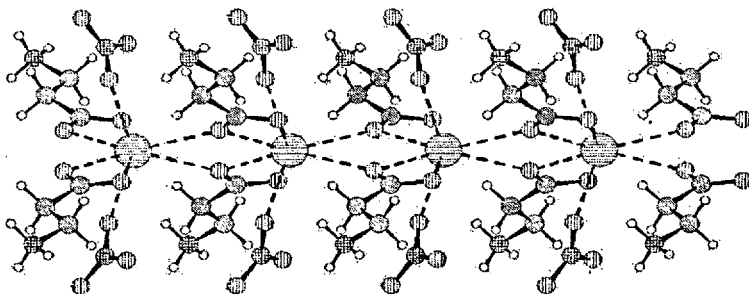


Рисунок - 1 Характер связывания свинца с атомами кислорода в препарате катсна- $\text{Pb}(\mu_2\text{-HAla-O,O}')_2(\text{NO}_3)_2$. Связи Pb-O изображены пунктиром

Примечание - \bigcirc - Pb; \bigcirc - O; \bigcirc - C; \bigcirc - N; \bigcirc - H

Все три атома водорода концевой NH_3 -группы аланина участвуют в межмолекулярных водородных связях типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$ с двумя NO_3 -группами и другой молекулой аланина, причём одна из NO_3 -групп и аланин принадлежат соседней цепочке. Таким образом, система водородных связей соединяет соседние цепи в единую двумерную сеть (рисунок 2).

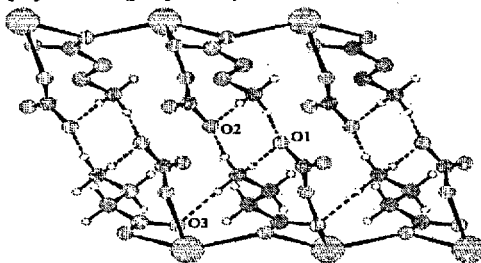
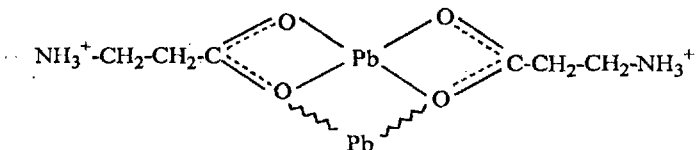


Рисунок - 2 Фрагмент структуры $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$. Водородные связи изображены пунктиром

Таким образом, из совокупности результатов рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в комплексе катена- $\text{Pb}(\beta\text{-HAla})_2(\text{NO}_3)_2$ аланин связан со Pb(II) за счет атомов кислорода карбоксильной группы как бидентантный мостиковый лиганд.



По реакции PbO с водными растворами или суспензиями соответствующих аминокислот получены: $Pb(L-Ala)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(L-Gly)_2 \cdot H_2O$, $Pb(L-Asp)$ и $Pb(L-Glu) \cdot 3H_2O$. $Pb(L-Met)_2$ выделен при взаимодействии ацетата свинца(II) с водным раствором метионата натрия. Их состав подтвержден данными химического и термогравиметрического анализа. Согласно результатам ИК-спектроскопии в этих соединениях происходит типичное O,N-связывание лиганда. Это проявляется в исчезновении частот колебаний $\nu_{as}(NH_3^+)$ и $\nu_s(NH_3^+)$ в ИК-спектрах комплексов, а также в типичном для O,N-хелатирования смещении полос карбоксильной группы. В ИК-спектре $Pb(L-Met)_2$ наблюдается полоса $\nu(CH_3S)=1327 \text{ см}^{-1}$, т.е. атом серы не участвует в координации. Кристаллографические параметры веществ сведены в таблице 1. В соединении $Pb(L-HCys)_2$, полученном при взаимодействии $Pb(NO_3)_2$ с L-H₂Cys в водном растворе, цистеин связан со $Pb(II)$ как бидентатный лиганд через атом серы тиольной группы (поскольку отсутствует полоса соответствующая валентным колебаниям меркаптогруппы) и атом кислорода карбоксильной группы ($\nu_{as}(COO^-)=1642 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(COO^-)=1386 \text{ см}^{-1}$).

Нами были проведены попытки синтеза аминокислотных соединений свинца(II) «мочевинным методом», который оказался эффективным для d-элементов, однако это всегда приводило к образованию $PbCO_3$, что подтверждено РФА (для $PbCO_3$: $a = 6.14 \text{ \AA}$, $b = 8.50 \text{ \AA}$, $c = 5.18 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$).

При взаимодействии стехиометрических количеств нитрата висмута(III) с H₂Cys (pH=2.5+7) образуется желтый препарат $Bi(L-HCys)_3$ (вычислено/найденно в масс. %: Bi - 36.7/36.4, H₂Cys - 63.3/63.7). Отсутствие в ИК-спектре вещества $\nu(S-H)=2545 \text{ см}^{-1}$, смещение полос валентных колебаний $\nu(COO^-)$ и неизменность частот колебаний $\nu(NH_3^+)$ указывает на O,S-связывание лиганда. Косвенно это подтверждается известными рентгеноструктурными данными для $Bi(1,10-Phen-N,N')(L-Cys-O,S)$. По данным ТГ вещество не содержит кристаллизационной воды. Параметры его кристаллической решетки представлены в таблице 1. При взаимодействии других аминокислот с солями висмута(III) твердые фазы не выделены, обычно образовывался осадок $Bi(OH)_3$.

В отличие от переходных металлов, комплексообразование bs^2 -ионов с аминокислотами в водном растворе практически не исследовано. Спектрофотометрическим методом определены условные константы устойчивости монокоординированного комплекса висмута(III) с H₂Cys (β_1^*) в водных растворах с различной ионной силой I ($HClO_4$) при 295 K, они вместе с величинами доверительных интервалов сведены в таблице 2.

Таблица – 2. $\lg\beta_1^*$ комплекса висмута(III) с H_2Cys

λ , нм	I=0.5	I=1	I=3	I=3	I=3
	$[H^+]=0.1$ М	$[H^+]=0.5$ М	$[H^+]=0.5$ М	$[H^+]=1.0$ М	$[H^+]=2.7$ М
255	-	2.94±0.04	2.88±0.11	2.36±0.09	-
260	5.1±0.2	2.87±0.09	2.95±0.13	2.34±0.07	-
265	5.1±0.2	3.00±0.07	2.93±0.07	2.31±0.06	-
270	5.0±0.2	2.99±0.04	2.92±0.07	2.30±0.05	1.78±0.08
275	5.0±0.2	-	2.90±0.07	-	1.83±0.09

Ионная сила мало влияет на устойчивость комплекса. С уменьшением кислотности среды, устойчивость его увеличивается, что можно объяснить снижением степени протонирования лиганда. Расчеты показали, что в физиологической области pH висмут образует устойчивый комплекс с цистеином. Значение «истинной» константы устойчивости (β_1) вычисляли с учетом констант протонирования лиганда ($pK_i=1.82; 10.36; 8.31$). При $I=0.5$, $[H^+]=0.5$ М, $T=298$ К: $\lg\beta_1=12.85$.

Были рассчитаны также (β_1^*) монокоординированных комплексов висмута(III) с L-HMet и DL-HLys при $I=0.5$, $[H^+]=0.5$ М, $T=298$ К (таблица 3).

Таблица - 3. Значения $\lg\beta_1^*$ комплексов Bi(III) с лизином и метионином

Bi(DL-Lys) *		Bi(L-Met) *	
λ , нм	$\lg\beta_1^*$	λ , нм	$\lg\beta_1^*$
255	2.34±0.11	275	0.75±0.05
260	2.34±0.11	280	0.79±0.04

* Формула показывает только соотношение металла и лиганда

Значение $\lg\beta_1^*$ для HMet примерно совпадает с константами устойчивости монокомплексов висмута(III) с тиомочевинной и ее производными. Это можно объяснить монодентатной координацией HMet через атом S метилтиольной группы.

При $I=0.5$, $[H^+]=0.5$ М, $T=298$ К были вычислены «истинные» константы устойчивости ($pK_i=2.18; 9.21; 10.64$), равные для лизина $\lg\beta_1=10.75$ и метионина ($pK_i=2.32; 9.15$) $\lg\beta_1=9.50$. На основании полученных данных предположено существование комплексов висмута с лизином и метионином в физиологической области pH ($pH=3-8$).

Потенциометрическим методом с помощью Tl-селективного стеклянного электрода изучено комплексообразование Tl^+ с $L-H_2Cys$ при $I=0.1$ в буферном растворе этаноламина с $pH=9.50$ при 273, 298 и 323 К. Из результатов потенциометрических титрований находилась функция закомплексованности ($\Phi=C_{Tl}/[Tl]$). Концентрация несвязанного в комплекс цистеина (C_L^*) практически совпадала с аналитической концентрацией (C_L). Графики зависимости функции закомплексованности от C_L^* при различных температурах приведены на рисунке 3.

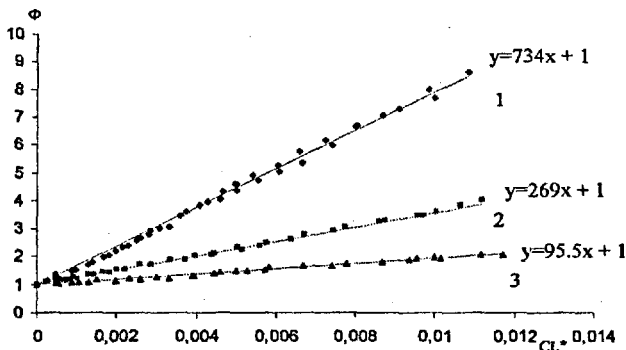


Рисунок 3 - Зависимости Φ от C_L^* при различных температурах
1 - 273 К; 2 - 298 К; 3 - 323 К;

Согласно уравнению $\Phi = 1 + \beta_1 \cdot C_L^*$ рассчитаны условные константы устойчивости моноцистеинового комплекса таллия (таблица 4).

Таблица – 4. Условные константы устойчивости комплексов таллия(I) с цистеином при различных температурах ($I=0.1$, $pH=9.5$)

T, К	273	298	323
$\lg \beta_1^*$	2.86 ± 0.03	2.43 ± 0.01	1.98 ± 0.06

Как следует из таблицы 4, повышение температуры уменьшает устойчивость комплекса, что типично для S-донорных лигандов.

Комплексообразование при pH 7+8 (TRIS) не обнаружено, т.е. в физиологических условиях связывание таллия(I) с цистеином в растворе несущественно.

В поликристаллическом виде выделены 23 комплекса d-элементов, 12 из них синтезированы впервые. Химический состав и кристаллографические параметры сведены в таблице 5. Их порошковые рентгенограммы получены впервые и вместе с кристаллографическими характеристиками представлены в ICCD.

Разработаны методики приготовления 5 хлоридных комплексов Pd(II) и Pt(II) с цистеином и метионином. Новое вещество Pd(L-HCys)Cl(H₂O) идентифицировано по результатам элементного и химического анализа, термогравиметрии, с помощью РФА определены его параметры кристаллической решетки (таблица 5).

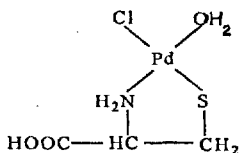
Поскольку в ИК-спектре комплексного соединения Pd(L-HCys)Cl(H₂O) в области 3100 – 3300 см⁻¹ наблюдаются две полосы поглощения с расщеплением ≈ 100 см⁻¹ ($\nu_{as}(\text{NH}_2) = 3165$ и $\nu_s(\text{NH}_2) = 3250$ см⁻¹), то это достоверно указывает на образование связи Pd – N. Сильная полоса поглощения при 1740 см⁻¹ отнесена к колебанию протонированной карбоксильной группы аминокислоты, наблюдаемому в интервале частот 1700–1750 см⁻¹. Отсутствие в ИК- и КР-спектре полосы при 2545 см⁻¹, $\nu(\text{S-H})$, свидетельствует о координации лиганда через атом серы. Таким образом, характер связывания L-H₂Cys с Pd(II) в соединении можно передать схемой:

Таблица – 5. Кристаллографические параметры синтезированных комплексов d-элементов

Химическая формула и название соединения	Кристаллографические данные			
	Пространственная группа	a, b, c (Å); углы (град.)	Z, число структурных единиц	V, Å ³
Ni(L-Ile) ₂ ·2H ₂ O дигидрат бис(L-изолейцината) никеля(II)	C2	a=14.133, b=6.554, c=9.837; β=103.44 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	886.2
Co(L-Ile) ₂ ·2H ₂ O ⁺ дигидрат бис(L-изолейцината) кобальта(II)	C2	a=14.285, b=6.459, c=9.853; β=103.44 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	884.2
Cd(L-Leu) ₂ (H ₂ O) ₂ ⁺ бис(L-лейцината) диаквакадмий(II)	P2 ₁	a=15.344, b=5.149, c=11.473; β=102.62 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	884.5
Ni(L-Leu) ₂ ·2H ₂ O ⁺ дигидрат бис(L-лейцината) никеля(II)	P2 ₁	a=5.960, b=30.450, c=4.930; β=106.07 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	858.3
Ni(L-Val) ₂ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O ⁺ моногидрат бис(L-валината) диакваникеля(II)	C2	a=13.037, b=6.466, c=9.896; β=111.302 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	777.2
Ni(DL-Val) ₂ (H ₂ O) ₂ ⁺ бис(DL-валината) диакваникель(II)	Cm	a=24.712, b=5.871, c=10.044; α = β = γ = 90.00 ^o	4	1456.3
Co(L-Val) ₂ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O ⁺ моногидрат бис(L-валината) диаквакобальта(II)	C2	a=13.171, b=6.406, c=9.895; β=111.11 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	778.8
Pd(L-HCys)Cl(H ₂ O) ⁺ хлоро(L-цистеината) аквапалладий(II)	P2 ₁	a=9.647, b=15.269, c=9.553; β=91.97 ^o , α = γ = 90.00 ^o	8	1406.3
Pt(DL-HMet)Cl ₂ дихлоро(DL-метионин) платина(II)	P2 ₁ /n	a=10.658, b=13.633, c=7.202; β=95.76 ^o , α = γ = 90.00 ^o	4	1041.2
Pt(L-HMet)Cl ₂ дихлоро(L-метионин) платина(II)	P2 ₁	a=7.563, b=10.224, c=13.581; β=98.72 ^o , α = γ = 90.00 ^o	4	1038.0
Pd(L-HMet)Cl ₂ дихлоро(L-метионин) палладий(II)	P2 ₁ /m	a=8.258, b=6.993, c=8.979; β=105.17 ^o , α = γ = 90.00 ^o	2	500.4
Pd(DL-HMet)Cl ₂ дихлоро(DL-метионин) палладий(II)	P2 ₁ /m	a=10.857, b=13.711, c=6.921; β=94.65 ^o , α = γ = 90.00 ^o	4	1026.9

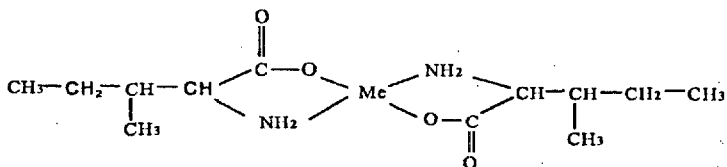
Продолжение таблицы – 5

Ni(DL-Met)_2 бис(DL-метионато) никель(II)	$P2_1/c$	$a=15.302, b=5.001,$ $c=9.350; \beta=55.55^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	598.9
$\text{Cd(DL-Met)}_2^{\text{H}}$ катена бис(μ_2 -DL- метионато)кадмий(II)	$P2_1$	$a=15.174, b=5.088,$ $c=9.765; \beta=94.93^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	751.1
$\text{Zn(DL-Met)}_2^{\text{H}}$ катена бис(μ_2 -DL- метионато)цинк(II)	$P2_1/m$	$a=16.855, b=4.961,$ $c=9.556; \beta=105.19^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	771.1
Cu(DL-Met)_2 катена бис(μ_2 -DL- метионато)медь(II)	$P2_1/a$	$a=9.492, b=5.021,$ $c=16.040; \beta=93.78^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	762.8
$\text{Co(L-Asp)(H}_2\text{O)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ моногидрат катена(μ_2 -L-аспарато) диаквакобальт(II)	$P2_12_12_1$	$a=9.357, b=11.571,$ $c=7.808;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^{\circ}$	4	845.4
$\text{Cu(DL-Asp)(H}_2\text{O)}_2^{\text{H}}$ катена(μ_2 -DL-аспарато) диаквамедь(II)	$P222$	$a=9.160, b=15.873,$ $c=5.100;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^{\circ}$	4	741.5
$\text{Cu(DL-Glu)(H}_2\text{O)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ моногидрат катена(μ_2 -DL- глутамато)аквамеди(II)	$P2_1$	$a=7.805, b=11.646,$ $c=5.128; \alpha=102.80^{\circ},$ $\beta=108.99, \gamma=71.34$	6	1540.3
Hg(L-Glu) катена(μ_2 -L-глутамато) ртуть(II)	$P2_1$	$a=9.228, b=5.664,$ $c=6.824; \beta=107.06^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	340.9
$\text{Ni(DL-Ser)(H}_2\text{O)}_2^{\text{H}}$ бис(DL-серинато)диаква никель(II)	$P2_1/c$	$a=9.581, b=6.895,$ $c=9.353; \beta=116.73^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	551.8
$\text{Cu(DL-Tyr)}_2^{\text{H}}$ бис(DL-тирозинато) никель(II)	$P2_1/a$	$a=10.608, b=11.434,$ $c=7.265; \beta=102.91^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	2	858.9
$\text{CuCl}_2(\text{L-HLys})^{\text{H}}$ дихлоро(L-лизин) медь(II)	$C2$	$a=20.735, b=5.808,$ $c=9.515; \beta=105.06^{\circ},$ $\alpha = \gamma = 90.00^{\circ}$	4	1106.8



В комплексах Pd(II) и Pt(II) с метионином, несмотря на стерические затруднения за счет CH_3 -группы, согласно Кембриджской структурной базе данных (CSD), осуществляется S,N - тип координации лиганда, например в Pd(DL-HMet) Cl_2 , Pd(L-HMet) Cl_2 , Pt(DL-HMet) Cl_2 и Pt(L-HMet) Cl_2 .

Синтезировано соединение Ni(L-Ile) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дифрактограмма его порошка снята нами впервые. Co(L-Ile) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оказался изоструктурным никелевому аналогу, строение их комплексного фрагмента, согласно CSD для Ni(L-Ile) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выглядит так:

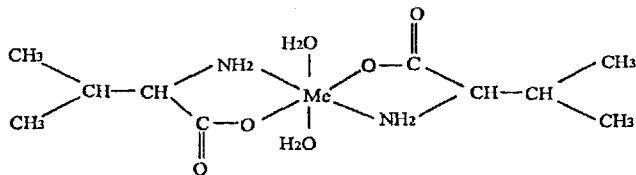


где Me = Co $^{2+}$ или Ni $^{2+}$

В ИК-спектрах комплексов отсутствуют колебания соответствующие протонированной аминогруппе, в тоже время появляются $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ координированной аминогруппы, а $\nu(\text{COO}^-)$ смещены в низкочастотную область, это согласуется с предложенной графической формулой.

Незначительные различия в объеме элементарной ячейки для Cd(L-Leu) $_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и Ni(L-Leu) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от вышеупомянутого Ni(L-Ile) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ косвенно подтверждают правильность предложенных для них формул и позволяют по аналогии приписать им строение: Ni(L-Leu-N,O) $_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или Cd(L-Leu-N,O) $_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

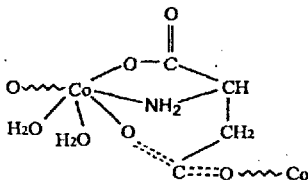
Анализ дериватограмм, а также значения экспериментально найденной потери массы при 120 $^\circ\text{C}$ указывают на то, что Ni(L-Val) $_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Co(L-Val) $_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат в своем составе одну молекулу кристаллизационной воды. Для Ni(DL-Val) $_2(\text{H}_2\text{O})_2$ потерю массы при таких же условиях не наблюдали. ИК-спектры соединений соответствуют N,O-связыванию лиганда. Как показывает обзор структурных формул комплексов Ni(II) и Co(II) с аминокислотами, представленных в CSD, чаще всего в октаэдрических комплексах реализуется транс-конфигурация, поэтому рассматриваемые вещества, вероятно, имеют следующее строение комплексного фрагмента:



где $Me = Co^{2+}$ или Ni^{2+}

В полученных нами комплексах $Cu(DL-Met)_2$, $Ni(DL-Met)_2$, $Cd(DL-Met)_2$ и $Zn(DL-Met)_2$ (два последних получены нами впервые) связь металл-сера менее прочная, поэтому по аналогии со структурами $Zn(L-Met)_2$ и $Cd(L-Met)_2$, приведенными в CSD, способы координации лиганда, по-видимому, можно представить в виде $Me(DL-Met-N_1O)_2$, где $Me = Cu, Ni, Cd, Zn$. Сопоставление ИК-спектров $DL-HMet$ и $Me(DL-Met)_2$ подтверждает предложенное строение. В ИК-спектрах комплексов наблюдаются полосы координированной аминогруппы $\nu_{as}(NH_2)$ и $\nu_s(NH_2)$ с сохранением расщепления между ними $\Delta\nu \approx 95 \text{ см}^{-1}$, последнее согласуется с представлениями о донорно-акцепторной связи между металлом и атомом азота аминогруппы. Участие COO^- -группы в образовании связи $M-OCO$ приводит к смещению в ИК спектрах комплекса симметричного колебания $\nu_s(COO^-)$ в низкочастотную, а антисимметричного $\nu_{as}(COO^-)$ в высокочастотную область. Валентные колебания CH_2S -группы незначительно смещаются ($\Delta\nu = 17 \text{ см}^{-1}$) в высокочастотную область, т.е. метилсульфидная группа не образует связи с ионом металла.

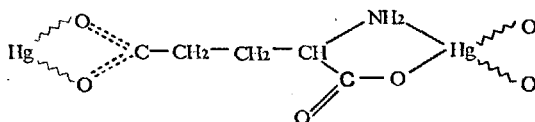
При рассмотрении возможного строения комплексных соединений металлов с глутаминовой и аспарагиновой кислотами необходимо принимать во внимание распространенность различных типов мостиковой координации лигандов. Структура $Co(L-Asp-N_1O_1O_1'')_2(H_2O)_2 \cdot H_2O$ приведена в CSD, она предполагает тридентатность аспарат-иона и имеет вид:



Несмотря на совпадение формул $Cu(DL-Asp)(H_2O)_2 \cdot H_2O$ и $Co(L-Asp)(H_2O)_2 \cdot H_2O$, первое соединение, по-видимому, по аналогии с известным $Cu(L-Asp)(H_2O)_2 \cdot H_2O$, имеет строение катена- $Cu(\mu_2-DL-Asp-N_1O_1O_1')(H_2O)_2 \cdot H_2O$.

Совсем другой тип координационного окружения меди(II) можно предположить в $Cu(DL-Glu)(H_2O)_2 \cdot H_2O$ (основываясь на данных представленных в CSD для соединения такого же состава только с L-изомером): катена- $Cu(\mu_2-DL-Glu-N_1O_1O_1')(H_2O)_2 \cdot H_2O$.

Для Hg(L-Glu) возможно только полимерное строение, например:



Анализ CSD показал, что комплексах с глутаминовой кислотой в связывании металла всегда участвует атом азота аминной группы, а в комплексах с аспарагиновой кислотой сравнительно часто наблюдается O,O'-хелатирование с образованием устойчивого шестичленного цикла.

Для нейтральных аминокислот DL-серина и DL-тирозина в Ni(DL-Ser)₂(H₂O)₂ и Cu(DL-Tyr)₂ предпочтительным является N,O-тип координации лигандов, который косвенно подтверждается структурными данными для другого известного соединения никеля(II) с серином и Cu(L-Tyr)₂.

В комплексном соединении CuCl₂(L-Lys) лизин, по-видимому, как и в большинстве соединений с металлами является N,O-донорным лигандом.

В зависимости от природы аминокислотного лиганда в связывании могут участвовать различные донорные атомы (таблица 6).

Таблица 6 - Типы донорных атомов лигандов в соединениях

N,O	S,N	S,O	O,O
Pb(L-Ala) ₂ ·3H ₂ O			
Pb(L-Gly) ₂ ·H ₂ O			
Pb(L-Glu)·3H ₂ O			
Pb(L-Asp)			
Cd(Leu) ₂ (H ₂ O) ₂			
Cd(DL-Met) ₂			
Zn(DL-Met) ₂			
Hg(L-Glu)			
Ni(L-Ile) ₂ ·2H ₂ O			
Co(L-Ile) ₂ ·2H ₂ O			
Ni(L-Leu) ₂ ·2H ₂ O			
Ni(L-Val) ₂ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O			
Ni(DL-Val) ₂ (H ₂ O) ₂			
Co(L-Val) ₂ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O			
Ni(DL-Met) ₂			
Cu(DL-Met) ₂			
Cu(DL-Asp)(H ₂ O) ₂			
Cu(DL-Glu)(H ₂ O)·H ₂ O			
Ni(DL-Ser) ₂ (H ₂ O) ₂			
Cu(DL-Tyr) ₂			
CuCl ₂ (L-HLys)			
	Pd(L-HCys)Cl(H ₂ O)		
	Pt(L-HMet)Cl ₂		
	Pt(DL-HMet)Cl ₂		
	Pd(L-HMet)Cl ₂		
	Pd(DL-HMet)Cl ₂		
		Tl(L-HCys)	
		Pb(L-HCys) ₂	
		Bi(L-HCys) ₃	
		Bi(1,10-Phen-N,N)	
		(L-Cys-O,S) [*]	
			Pb(β-HAla) ₂ (NO ₃) ₂
			Cd(β-HAla)Cl ₂
			Cu ₂ (β-HAla) ₂ (H ₂ O) ₂ (NO ₃) ₄ ·4H ₂ O [*]
			Pb(L-H ₂ Asp)(NO ₃) ₂
			[Pt ₂ (μ ₂ -NO ₃)(H ₂ O) ₂ (HVal) ₂] ₂ NO ₃ [*]
			Tl(L-HGlu)
			Pb(L-Glu)·3H ₂ O
			Hg(L-Glu)
			Cu(DL-Asp)(H ₂ O) ₂
			Cu(DL-Glu)(H ₂ O)·H ₂ O

* - литературные данные

Как следует из таблицы 6, типичным способом связывания нейтральных аминокислот (лейцина, изолейцина, валина, глицина) и основной аминокислоты, лизина, а также серина и тирозина является O,N- хелатирование.

Представляет интерес сравнение свойств α - и β -аминокислот на примере аланина. Для β -аланина характерен O,O' -тип хелатирования, что подтверждается сведениями из Кембриджской структурной базы данных. Однако для α -аланина наблюдается типичная как и для других нейтральных аминокислот O,N -координация.

Для комплексов двухзарядных ионов металлов Pb, Cu, Zn, Cd, Co и Ni с метионином характерен O,N -тип связывания, т.е. дополнительная метилсульфидная группа не участвует в комплексообразовании.

В соединениях Pd(II) и Pt(II) с метионином, в отличие от выше указанных ионов, осуществляется S,N -координация лиганда.

Такой же способ связывания цистеина реализуется и в $Pd(L-H_2Cys)Cl_2$, это характерно для соединений Pd(II) и Pt(II), поскольку они проявляют большое сродство к атому серы. В комплексах цистеина с таллием(I), свинцом(II) и висмутом(III) донорными являются атомы серы меркаптогруппы и кислорода карбоксильной группы.

В соединениях Tl(I), Pb(II), Cu(II) и Hg(II) с кислыми аминокислотами, глутаминовой и аспарагиновой, осуществляется N,O - и O,O' -хелатирование с образованием преимущественно полимерных соединений.

Таким образом, на основании результатов настоящей работы и анализа CSD показано, что тип координации аминокислот закономерно определяется как природой лиганда, так и природой металла.

Выводы

1. Проведено систематическое изучение комплексообразования $6s^2$ - и nd^m -ионов металлов с важнейшими аминокислотами. Синтезировано 33 соединения из них новых 21: $Tl(L-HCys)$ (оранжевая и желтая модификации), $Tl(L-HGlu)$, $Pb(\beta-HAla)_2(NO_3)_2$, $Pb(L-Ala)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(L-Gly)_2 \cdot H_2O$, $Pb(L-Glu) \cdot 3H_2O$, $Pb(L-HCys)_2$, $Bi(L-HCys)_3$, $Ni(DL-Val)_2(H_2O)_2$, $Ni(L-Val)_2(H_2O)_2 \cdot H_2O$, $Co(L-Val)_2(H_2O)_2 \cdot H_2O$, $Co(L-Ile)_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2(L-HLys)$, $Ni(L-Leu)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(L-Leu)_2(H_2O)_2$, $Zn(DL-Met)_2$, $Cd(DL-Met)_2$, $Ni(DL-Ser)_2(H_2O)_2$, $Cu(DL-Tyr)_2$, $Cu(DL-Asp)(H_2O)_2$, $Pd(L-HCys)Cl(H_2O)$. Они охарактеризованы с помощью термографии, РФА, РСТА, ИК- и КР-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии, химического анализа.

2. Впервые получены порошковые рентгенограммы 32 комплексных соединений аминокислот с металлами. Определены их кристаллографические характеристики, они представлены для включения в справочник Международного центра дифракционных данных (ICCD).

3. Рентгеноструктурным методом установлена структура $Pb(\beta-HAla)_2(NO_3)_2$. В элементарной ячейке содержится 4 атома Pb, восемь мостиковых молекул аланина и восемь групп NO_3 . Каждый атом свинца имеет координационное число 8 за счет бидентатного O,O' -связывания двух симметрично эквивалентных молекул β -аланина с образованием четырехчленных циклов, μ_2-O координации двух других молекул аминокислоты и двух, также эквивалентных, монодентатных NO_3^- -ионов, присоединенных через атомы кислорода.

4. На основании результатов проведенной работы и анализа Кембриджской структурной базы данных (CSD) установлены закономерности координации лиганда в зависимости от природы аминокислоты и металла. Для нейтральных α -аминокислот типично N,O-хелатирование, а кислых N,O- и O,O'-связывание с образованием преимущественно полимерных соединений. В случае глутаминовой кислоты в комплексообразовании с металлом всегда участвует N аминной группы, а с аспарагиновой кислотой сравнительно часто наблюдается O,O'-хелатирование с участием атомов кислорода от двух карбоксильных групп с образованием устойчивого шестичленного цикла.

5. Цистеин координируется к Tl(I), Pb(II), Bi(III) через атомы S и O, а Hg(II) - S. Pt(II) и Pd(II) в соединениях с цистеином и метионином взаимодействуют с S и N. Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) и Ni(II) связаны с метионином через атомы N и O, а с цистеином последние четыре металла образуют связи с N и S.

6. Спектрофотометрическим методом определены условные константы устойчивости Bi(III) с L-H₂Cys, L-HMet и DL-HLys. Установлено, что устойчивость монокоординированных комплексов изменяется в ряду лигандов L-H₂Cys > DL-HLys > L-HMet.

7. Потенциометрическим методом получены условные константы устойчивости Tl(I) с L-H₂Cys при 273, 298 и 323 К. С повышением температуры устойчивость комплекса с цистеином уменьшается.

Автор выражает признательность за помощь при съемке и интерпретации ИК- и КР-спектров соединений к.ф.-м.н. Павленко Н.И. (ИХХТ СО РАН) и Крылову А.С. (ИФ СО РАН) и при проведении РСТА и РФА к.ф.-м.н. Васильеву А.Д. (ИФ СО РАН) и д.х.н. Кирику С.Д. (ИХХТ СО РАН).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Головнев, Н.Н. Комплексообразование висмута(III) с L-цистеином [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, В.В. Вершинин и др. // Журн. неорг. химии, 2003, т. 48, № 11.- С.1847-1850.
2. Головнев, Н.Н. Изучение комплексообразования L-цистеина с ионами Pb(II) и Tl(I) [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова // Материалы международной научной конференции «Молодежь и Химия». Красноярск: КрасГУ, 2003.- С.76-80.
3. Головнев, Н.Н. Синтез комплексных соединений Pb(II) и Tl(I) с глутаминовой и аспарагиновой кислотами [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, Д.С. Ивко // Материалы международной научной конференции «Молодежь и Химия». Красноярск: КрасГУ, 2004.- С.40-42.
4. Чурилов, Т.Д. Идентификация комплексных соединений металлов с биологически активными лигандами [Текст] / Т.Д. Чурилов, Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова и др. // Тезисы конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск: НГУ, 2004.- С.289.
5. Головнев, Н.Н. Синтез комплексных соединений металлов с β - аланином [Текст] / Н.Н. Головнев, А.Д. Васильев, М.С. Молоксов, Г.В. Новикова и др. // Вестник КрасГУ. Естественные науки, Красноярск: КрасГУ, 2004, №2.- С.18-20.

6. Головнев, Н.Н. Синтез и характеристика комплексов $Tl(I)$ с цистеином [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, С.Д. Кирик // Известия Вузов, «Химия и химическая технология», 2005, т. 48, №8. – С.141-143.
7. Головнев, Н.Н. Синтез соединений d-элементов с аминокислотами [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова и др. // Вестник КрасГУ. Естественные науки, Красноярск: КрасГУ, 2006, №2.- С.38-44.
8. Новикова, Г.В. Соединения металлов с серосодержащими аминокислотами [Текст] / Г.В. Новикова, Н.Н. Головнев // Международная научная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2006». Москва, 2006.- С.83.
9. Новикова, Г.В. Соединения $Bi(III)$, $Pb(II)$ и $Tl(I)$ с аминокислотами [Текст] / Г.В. Новикова, Н.Н. Головнев // Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – 1 Т., Томск, 2006. – С. 283 – 284.
10. Головнев, Н.Н. Влияние кислотности среды на комплексообразование $Tl(I)$ с L-цистеином и глутатионом [Текст] / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, И.В. Пономаренко и др. // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Красноярск, 2006. – С. 111-112.

Подписано в печать 15.11.2006. - Формат 60x84/16.
Бумага тип. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15.
Тираж 100 Заказ 231.

Издательский центр
Красноярского государственного университета
660041 Красноярск, пр. Свободный, 79.

