

На правах рукописи

Голубовская Эльвира Васильевна



СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II)
С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Красноярск - 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институт химии и химической технологии СО РАН
(г. Красноярск)

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Мальчиков Геннадий Данилович;
доктор технических наук
Кулебакин Виктор Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Виноградова Ирина Семеновна;
доктор химических наук, профессор
Серёжкина Лариса Борисовна

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (г.
Красноярск)

Защита состоится " 10 " ноября 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационно-
го совета Д. 212.253.02 при Государственном образовательном учреждении высшего
профессионального образования «Сибирский государственный технологический
университет» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Сиб ГТУ

Автореферат разослан « » октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Фабинский П.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к оксокоординационной химии платиновых металлов не ослабевает с момента открытия противоопухолевой активности *цис*-дихлородиамминплатины(II). В настоящее время хорошо известна важная роль соединений платины в лечении онкологических заболеваний. Однако, постоянно идет поиск более активных и менее токсичных препаратов на основе платины и других платиновых металлов. Большое внимание уделяется комплексам палладия(II) с биолигандами в связи с обнаружением у них противоопухолевой и антифаговой активности, кроме того, они ингибируют мембраносвязанные ферменты, обладают меньшей токсичностью, чем комплексы платины, и могут быть использованы в качестве антибактериальных средств. Реакции сложных по составу биореагентов с металлами становятся моделями биопроцессов.

В последнее время активно исследуются соединения металлов с аминокислотами, в связи с выявлением у этого класса веществ ценных физических свойств (таких как сегнетоактивность) и возможностью применения их в качестве перспективных материалов. Разработка методов синтеза новых соединений палладия с аминокислотами, изучение строения выделенных комплексов и их свойств, как в твердом состоянии, так и в растворах, являются вкладом в фундаментальные знания по координационной химии платиновых металлов и находят применение в области прикладной медицины и техники.

Цель работы. Целью настоящего исследования являлись: синтез, изучение строения, физико-химических свойств новых соединений палладия(II) с глицином – Gln , исследование биологической активности полученных соединений для обоснования возможного применения их в медицинской практике.

Направления исследования:

1. Разработка методик получения комплексных соединений палладия с глицином с различным типом координации глицина и исследование их физико-химических свойств.
2. Установление структурных характеристик выделенных соединений и определение их кристаллических структур.
3. Испытание соединений на биологическую активность на 5 видах тест-микробах из различных системных групп.

Научная новизна:

- Впервые синтезированы и изучены 14 новых соединений палладия с глицином с различным типом координации глицина.

- На основе экспериментальных данных предложена схема получения и взаимных превращений комплексов палладия(II) с глицином.

- Определены структуры пяти новых соединений: α -цис-[PdGl₂] \cdot 3H₂O, β -транс-[PdGl₂], транс-[Pd(GlH)GlCl], K[PdGlCl₂] \cdot H₂O, Ba[PdGlCl₂]₂ \cdot 2H₂O. В упаковку кристаллов существенный вклад вносят водородные связи. В кристаллогидратах молекулы воды объединяют комплексы между собой.

- Обнаружена антимикробная активность полученных соединений на 4 видах тест-микробах из различных системных групп. Грамположительные бактерии: патогенный стафилококк, дифтерийная палочка, штамм «СТИ» - возбудитель сибирской язвы и грамотрицательная бактерия - кишечная палочка.

Практическая значимость работы. Разработаны методики синтеза и исследованы строение и свойства новых соединений Pd(II) с глицином. Полученные результаты расширяют знания в области координационной химии сведениями о комплексообразовании Pd(II) с глицином. В Красноярской государственной медицинской академии на кафедре микробиологии проведены испытания данных соединений на антимикробную активность. Результаты показали зависимость активности веществ от их состава, концентрации, времени контакта и типа бактерий. Высокая антимикробная активность и широкий спектр действия некоторых комплексов в дальнейшем могут быть использованы в практической медицине.

На защиту выносятся:

1. Методики синтеза 14 новых соединений палладия(II) с глицином.
2. Строение и физико-химические свойства полученных комплексов.
3. Структурные данные 5 новых соединений палладия(II) с глицином.
4. Результаты биологических испытаний синтезированных веществ.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных по теме, разработку методов синтеза новых соединений, их идентификация, изучение химических свойств. Совместно с авторами статей участие в интерпретации ИК спектров, термогравиграмм, в обсуждении и обобщении результатов, написании статей тезисов. Кристаллические структуры пяти соединений определены в лаборатории кристаллохимии ИХХ СО РАН на монокристаллах, выращенных автором.

Апробация работы. Результаты работы представлены на: XII Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, Новосибирск, 1975г.; Всесоюзной конференции «Физические и математические методы в координационной химии, Кишинев, 1977 г.; XI Черняевском совещании по химии, анализу технологии платиновых металлов, Ленинград, 1979 г.;

XVIII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 2006 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, которые рекомендованы ВАКом, 8 тезисов докладов. Получено авторское свидетельство «Хлорглициновые комплексы Pd(II), проявляющие антимикробную активность».

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 115 страницах, включая 12 таблиц, 24 рисунка. Состоит из введения, литературного обзора, 3 глав экспериментальной части, посвященных описанию методик эксперимента, физико-химическим и биологическим исследованиям, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 125 наименований, двух приложений на 29 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование актуальности диссертационной работы, поставлена цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Рассмотрены литературные данные по поведению аминокислот в качестве полифункциональных лигандов и данные по комплексообразованию Pd(II) с аминокислотами. Систематическое изучение соединений платины с аминокислотами начато школой А.А. Гринберга (30-е гг. XX века). Наибольший вклад в исследования комплексов Pt(II) и Pd(II) с биолигандами, такими как аминокислоты и производные пиримидинов, внесла и продолжает развивать в настоящее время школа Л.М. Волштейна (г. Новосибирск, НГУ). Химия и свойства координационных соединений Pd(II) с аминокислотами систематически не изучены. Это связано, в первую очередь, с тем, что скорости их реакций примерно в 10^3 - 10^5 раз выше, чем у комплексов Pt(II). Известны устойчивые соединения Pd(II) с полифункциональными аминокислотами, такими как гистидин, триптофан, метионин и др. Сведения о комплексах Pd(II) с глицином, к началу нашего исследования, ограничивались цис-, и транс-[PdGl₂].

Проанализированы данные о противоопухолевых, антибактериальных, противовирусных свойствах Pd(II) с различными лигандами.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дана характеристика используемых в работе веществ. Описаны методики элементного анализа комплексов на Pd, Ba, Ca, K, S, H, N и Cl. Соединения палладия с глицином изучены методами ИК, ЯМР спектроскопии, термогравиметрии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. Регистрация ИК

спектров¹ твердых образцов в области 4000-400 см⁻¹ осуществлялась на приборах Perkin-Elmer и ИК-фурье спектрометре Vektor 22 фирмы Bruker, образцы запрессовывали в таблетки из KBr. Термогравиметрические кривые получены на дериватографе Q-1000 системы E.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в атмосфере воздуха. Спектры ПМР регистрировались в виде производной сигнала поглощения по обычной методике ЯМР широких линий. Измерения проводились на частоте 45 МГц на спектрометре JNM-3H-60 с приставкой широких линий. Спектры РФА сняты на дифрактометре «ДРОН-3», экспериментальный материал для РФА монокристаллов получен на автоматическом дифрактометре «Синтекс Р2₁» с использованием MoK_α – излучения и графитового монохроматора.

Использовали реактивы: PdCl₂, глицин, кислоты - соляная, серная, азотная, растворы щелочей и соли щелочных и щелочноземельных металлов.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) С ГЛИЦИНОМ

При разработке методов синтеза комплексов Pd(II) учитывались принципиальное сходство в получении подобных комплексов Pt(II) и значительная лабильность соединений Pd(II), поэтому кинетический фактор являлся определяющим. По результатам изучения влияния состава, среды, соотношения компонентов, температуры, pH растворов на процессы комплексообразования Pd(II) с ГИИ найдены оптимальные условия, обеспечивающие выход соединений от 50 до 80% и предложены методики синтеза соответствующих комплексов.

Диглицинаты палладия (бисхелаты). α-Цис-[PdG₁]₂ получали нагреванием на водяной бане (~ 20 мин) водного раствора K₂[PdCl₄] и ГИИ (в мольном соотношении 1:3). К охлажденному раствору добавляли 0,1 М КОН, при pH 4-5 выпадали желтые игольчатые кристаллы α-цис-[PdG₁]₂. Осадок отделяли, из фильтрата через 1-2 дня выпадали желтые кристаллы α-цис-[PdG₁]₂·3H₂O и тонкие блестящие пластинки - α-транс-[PdG₁]₂, легко отделяемые декантацией. Из водного раствора α-цис-[PdG₁]₂, подкисленного HCl до pH 3-4, смесью спирта и ацетона (1:2) осаждали белый осадок β-цис-[PdG₁]₂. При нагревании на водяной бане раствора с осадком α-цис-, или α-транс-[PdG₁]₂, подкисленных HCl до pH ~5, получали новую модификацию - β-транс-[PdG₁]₂ (темно-зеленые игольчатые кристаллы). Индивидуальность фазы определяли с помощью микроскопа.

¹ ИК спектры, термогравиметрические кривые, ЯМР спектры получены с участием сотрудников ИХХТ СО РАН к.х.н. Павленко Н.И., Никулина М.Я., к.ф.-м.н. Бондаренко В.С., РФА и структурный анализ выполнены к.х.н. Байдиной И.А. и д.х.н. Подберезской Н.В. в ИНХ СО РАН.

Последовательное размыкание глициновых циклов в $[\text{PdGl}_2]$ действием HCl проводили при комнатной температуре в водной среде, в этиловом спирте и аетоне. При соотношении $[\text{PdGl}_2]:\text{HCl}=1:1,3$ размыкается один глициновый цикл и по связи $\text{Pd}-\text{OCO}$ внедряется Cl^- -ион с образованием «моноклорида» - $\text{транс-}[\text{Pd}(\text{GH})\text{GICl}]$. При соотношении $[\text{PdGl}_2]:\text{HCl}=1:2,5$ в зависимости от среды и конфигурации исходного бисхелата, выделены две модификации «дихлорида» $\text{транс-}[\text{Pd}(\text{GH})_2\text{Cl}_2]$ - (I) и (II). При соотношении $[\text{PdGl}_2]:\text{HCl} \geq 1:4$ Cl^- -ионы вытесняют GH во внешнюю сферу комплекса с образованием $(\text{HGH})_2[\text{PdCl}_4]$, где $\text{HGH} - ^-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ - ион глицина.

Соединения $\text{M}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}$) получали при нагревании на водяной бане любого изомера $[\text{PdGl}_2]$ в водном растворе 0,1 N H_2SO_4 до полного растворения бисхелата, затем приливали раствор BaCl_2 или CaCl_2 . Соотношения реагентов: $\text{H}_2\text{SO}_4 : [\text{PdGl}_2] : \text{MCl}_2=2:2:3$. Выпавший осадок MSO_4 отделяли. Из фильтрата через 1-2 дня выпадали кристаллы $\text{M}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Данные элементного анализа выделенных соединений

Соединение	Найдено (в числителе) и вычислено (в знаменателе), %				Тпл. °С			
	C	N	H	Pd				
β -цис- $[\text{PdGl}_2]$	18,62	10,85	3,40	41,63	220			
	18,86	11,01	3,14	41,82				
α -цис- $[\text{PdGl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15,37	8,79	4,30	34,21	220			
	15,56	9,08	4,54	34,50				
β -транс- $[\text{PdGl}_2]$	18,58	10,87	3,30	41,99	220			
	18,86	11,01	3,14	41,82				
Транс- $[\text{Pd}(\text{GH})\text{GICl}]$	16,75	9,77	3,24	36,29	12,49	200		
	16,50	9,62	3,09	36,58	12,20			
Транс- $[\text{Pd}(\text{GH})_2\text{Cl}_2]$ (I)	14,80	8,73	3,31	32,72	21,84	200		
	14,66	8,55	3,05	32,50	21,69			
Транс- $[\text{Pd}(\text{GH})_2\text{Cl}_2]$ (II)	14,49	8,81	3,27	32,42	21,27	200		
	14,66	8,55	3,05	32,50	21,69			
$(\text{HGH})_2[\text{PdCl}_4]$	12,21	7,14	3,25	26,93	35,21	200		
	11,99	6,99	3,00	26,57	35,46			
$\text{Ba}[\text{PdGlCl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,26	4,39	1,99	31,24	21,34	20,08	105	
	7,10	4,14	1,78	31,47	21,00	20,31		
$\text{Ca}[\text{PdGlCl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,81	5,32	2,27	36,52	24,26		7,15	110
	8,29	4,84	2,07	36,77	24,53		6,91	
$\text{K}[\text{PdGlCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,39	4,80	2,10	34,62	22,86			100
	7,78	4,54	1,95	34,49	21,01			
$\text{Ba}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{GICl}_2]_2$	7,37	8,09	1,87	31,24	21,34	20,12		200
	7,12	8,31	2,08	31,56	21,07	20,37		
$\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,10	8,41	4,81	16,37		21,70		150
	14,82	8,64	4,94	16,42		21,20		
$\text{Ca}[\text{PdGl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,60	12,40	4,54	23,27			9,01	140
	20,07	11,71	4,18	22,24			8,36	
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Gl}_2]$ (I)	16,20	19,87	4,20	36,40				200
	16,64	19,42	4,85	36,89				
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Gl}_2]$ (II)	16,13	19,77	4,30	36,42				200
	16,64	19,42	4,85	36,89				

Комплекс $K[Pd(Gl)Cl_2] \cdot H_2O$ получен при комнатной температуре действием на $Ba[Pd(Gl)Cl_2]_2 \cdot 2H_2O$ водного раствора K_2SO_4 (1:1). После отделения $BaSO_4$ в фильтрате через 1-2 дня появляются иглы $K[Pd(Gl)Cl_2] \cdot H_2O$.

Комплексы транс- $[Pd(NH_3)_2Gl_2]$ (I) и (II) получали действием раствора аммиака на изомеры $[PdGl_2]$. Две молекулы NH_3 внедряются по связи Pd-O с образованием транс- $[Pd(NH_3)_2Gl_2]$. Синтезы проводили при комнатной температуре, при соотношении компонентов 1:3 в воде, этиловом спирте или ацетоне. В зависимости от среды и конфигурации исходного бисхелата, выделены две модификации транс- $[Pd(NH_3)_2Gl_2]$ (I) и (II).

Соединения $Ba[PdGl_4] \cdot 6H_2O$ и $Ca[PdGl_4] \cdot 2H_2O$ получены следующим образом: гидроксид бария (кальция) и глицин растворяли в горячей воде и добавляли к взвеси цис- $[PdGl_2]$ в H_2O . Нагревали смесь на водяной бане до растворения бисхелата, поддерживая $pH=10,5-11$ $0,1N M(OH)_2$. Из охлажденного раствора этиловым спиртом высаливали белый осадок соответствующей соли. Соотношения $[PdGl_2]:Gln:M(OH)_2 = 1:2,5:1,5$.

Все выделенные комплексы Pd(II) с глицином в сухом состоянии представляют собой мелкокристаллические вещества, слабо растворимые в воде, плохо в спирте, не растворимые в ацетоне и эфире, кроме $(HGlN)_2[PdCl_4]$, который хорошо растворим в воде, спирте и ацетоне. Данные элементного анализа соединений приведены в табл. 1

ГЛАВА 4. СТРОЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Pd(II) С ГЛИЦИНОМ

Способ координации молекул и ионов глицина в комплексах Pd(II) определяли, в основном, по данным ИК спектроскопии. Отнесение характеристичных полос поглощения в ИК спектрах проводили путем сравнения их со спектрами аналогичных соединений Pt(II) и спектром Gln. Известно, что в бисхелатах Pt и Pd ионы глицина координируют к металлу атомами азота аминогруппы и кислородом карбоксильной группы. В ИК спектрах валентные колебания COO^- группы, связанной с металлом, проявляются в области $1630-1670 \text{ см}^{-1}$ (ν_{as} антисимметричные) и в области $1340-1400 \text{ см}^{-1}$ (ν_s симметричные). Две полосы поглощения в области $3000-3400 \text{ см}^{-1}$ с расщеплением между ними около 100 см^{-1} относятся к валентным колебаниям NH_2 -группы, координированной к металлу. Полосы в области $500-580 \text{ см}^{-1}$ ответственны за валентные колебания связи M-N. В ИК спектрах бисхелатов β -цис- $[PdGl_2]$, цис- $[PdGl_2] \cdot 3H_2O$ и β -транс- $[PdGl_2]$ имеются полосы поглощения валентных колебаний (ν_{as}) COO^- групп при $1636, 1640, 1632 \text{ см}^{-1}$, соответственно, и симметричные колебания (ν_s) COO^- при $1366, 133$ и 1375 см^{-1} , что хорошо согласуется с данными ИК

спектров α -[PdGl₂] и β -[PdGl₂] и подтверждает координацию COO⁻ групп к Pd. Полосы при 3222 и 3122 см⁻¹ в ИК спектре α -[PdGl₂]-3H₂O и полосы при 3260 и 3130 см⁻¹ в спектре β -[PdGl₂] относятся к валентным колебаниям (ν_{as}) и (ν_s) NH₂ группы, связанной с Pd (табл. 2). Набор полос поглощения в ИК спектре β -[PdGl₂] близок спектру α -[PdGl₂], но полосы поглощения в области 1400-1300 и 900 см⁻¹ по форме и расщеплению отличают его от α -[PdGl₂] (рис. 1).

Таблица 2. Характеристические частоты поглощения (см⁻¹) в ИК спектрах комплексов Pd(II) с глицином

Соединение	Частоты поглощения, см ⁻¹						
	$\nu_{as}NH_2$	ν_sNH_2	$\delta_{as}NH_2$	δ_sNH_2	$\nu_{as}COO^-$	ν_sCOO^-	$\nu C=O$
α -[PdGl ₂]-3H ₂ O	3222	3122	1608	1168	1640	1335	
β -[PdGl ₂]	3207	3100	1605	1168	1636	1366	-
β -[PdGl ₂]	3260	3130		1035	1632	1375	-
[PdGln(Gl)Cl]	3245	3153	1580	1257 1230	1630	1373	1725
[Pd(Gln) ₂ Cl ₂](I)	3272	3107	1575	1480	-	-	1708
[Pd(Gln) ₂ Cl ₂](II)	3268	3109	1575	1433	-	-	1710
Ba[PdGlCl ₂] ₂ ·2H ₂ O	3440 3417	3214 3223	1614	1555	1652	1357	-
Ba[Pd(NH ₃)GlCl ₂] ₂ ·2H ₂ O	3402	3258 3183	1590	1342	1600	1342	-
[Pd(NH ₃) ₂ Gl ₂](I)	3100	3010	1560	1310	1590	1370	-
[Pd(NH ₃) ₂ Gl ₂](II)	3100 3070	3010	1540	1310	1585	1380	
Ba[PdGl ₄]-6H ₂ O	3120	3065	1550-	1260-	1607	1410	-
Ca[PdGl ₄]-2H ₂ O	3115	3065	1545	1240	1600	1400	

По дифрактограммам определены параметры элементарной ячейки бисхелатов Pd и установлена полная изоструктурность α -[PdGl₂] и β -[PdGl₂] с аналогичными комплексами платины - α - и β -[PtGl₂]. α -[PdGl₂] изоструктурен α -[PtGl₂]. Фаза изоструктурная β -[PdGl₂] для бисхе-

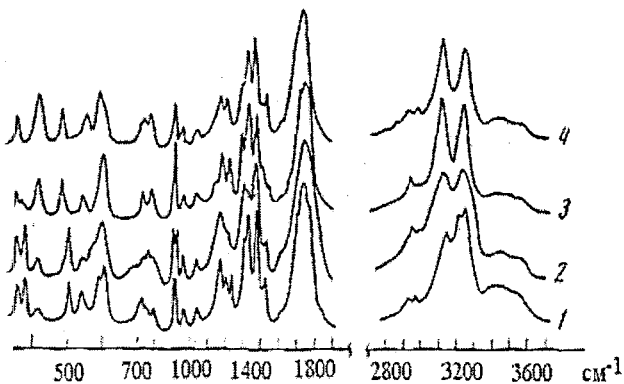


Рис. 1. ИК спектры поглощения:
 α -[PdGl₂] (1),
 β -[PdGl₂] (2),
 α -[PdGl₂] (3),
 β -[PdGl₂] (4).

латов платины неизвестна. Строение α -цис-[PdCl₂]-3H₂O и β -транс-[PdG] подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Кристаллическая структура β -транс-[PdG₂] построена из изолированных молекул [PdG₂] (рис. 2). Комплекс имеет искаженное плоско-квадратное транс-строение, атом Pd расположен в центре симметрии. Геометрические параметры β -транс-[PdG₂] совпадают с параметрами изоструктурных комплексов α -транс-[PtG₂] и α -транс-[PdG₂]. Интересно, что при почти равных молекулярных объемах 172,9 (α) и 172,5 Å³ (β - транс-[PdG₂]), упаковка комплексов в структурах различна (рис.3) . Для сравнения на рис.3 приведены проекции структур α -цис- и α -транс-[PtG₂], и β -транс-[PdG₂]. В α -транс-[PtG₂] все комплексы параллельны и расположены стопками, кратчайшее расстояние M... M равно 4,16 Å (трансляция b). В β -транс-[PdG₂] две взаимно перпендикулярные ориентации комплексов с расстоянием M...M = 5,66 Å, окружение центрального атома дополняется до бипирамиды водородными атомами CH₂-групп. вдоль направления [100].

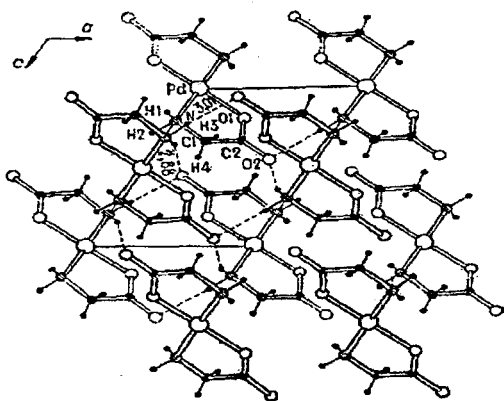
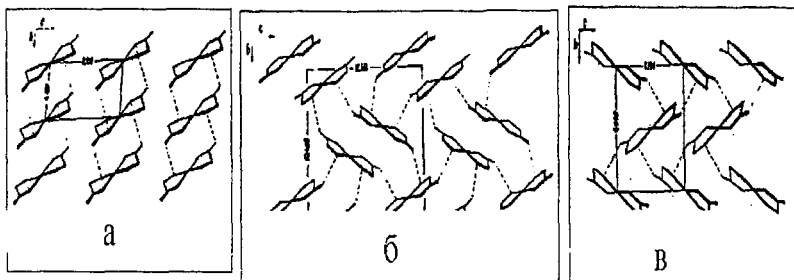


Рис. 2. Проекция структуры β -транс-[PdG₂] на плоскость (010).

Рис. 3. Проекция структур вдоль [100]. Параметр $a = 5,322; 5,431$ и $5,664$ Å для: (а) - α -транс-[PtG₂], (б) - α -цис-[PtG₂], (в) - β -транс-[PdG₂]



В α -цис-[PtGl₂] комплексы образуют «димеры» (рис.3 б) и размещение таких «димеров» подобно размещению молекул в ячейке β -транс-[PdGl₂] с сохранением параметра (направление) *a* и с увеличением *b* и *c*. «Димеры» связаны между собой водородными связями N-H...O, равными 2,93; 2,86 и 3,00 Å, так же, как в α -транс-[PtGl₂] и β -транс-[PdGl₂]. Вероятно, определенная аналогия в упаковке β -транс-[PdGl₂] как с α -транс, так и с α -цис-[PtGl₂] проявилась в ИК спектрах и стала причиной «нетипичности» β -транс-[PdGl₂].

В ИК спектре [Pd(GlH)(Gl)Cl] (моноклорид) присутствуют характерные полосы поглощения в области 1725, 1630 и 1373 см⁻¹. Первая соответствует колебаниям группы COOH, не связанной с Pd, вторую и третью полосы следует отнести к валентным колебаниям (ν_{as} и ν_s) COO⁻ группы, связанной с Pd. Комплекс [Pd(GlH)(Gl)Cl] содержит молекулу глицина, координированную к Pd атомом азота аминогруппы, и ион глицина, образующий с Pd цикл. Действие раствора KOH на «моноклорид» приводит к депротонированию молекулы глицина и замыканию цикла с образованием α -транс-[PdGl₂].

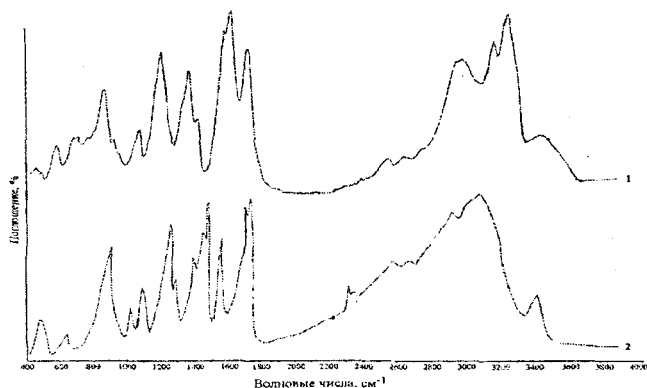


Рис. 4. ИК спектры поглощения: 1 – [Pd(GlH)GICl₂]; 2 – (HGln)₂[PdCl₄].

Кристаллы [Pd(GlH)(Gl)Cl] – тонкие оранжевые пластинки ромбической сингонии. Атом Pd имеет искаженно-квадратное окружение из находящихся в транс-положении двух атомов азота – одного молекулы глицина и азота глицинового цикла, кислорода последнего и атома хлора. Связи C–O в карбосильной группе равноценны и равны 1,23 Å. В молекуле глицина связи C–OH и C=O заметно различаются (1,29 и 1,21 Å). Особенностью данной структуры является образование за счет водородных связей, типа O...H–O длиной 2,56 Å, бесконечных зигзагообразных цепочек комплексов вдоль оси *c*.

Транс-[Pd(GIH)₂Cl₂] модификации (I) и (II), сокращенно-Д(I) и Д(II) - продукты размыкания глициновых циклов в бисхелатах под действием HCl. При этом, в среде ацетона из цис- и α-транс-[PdGl₂] образуется Д(I), в воде и спирте -Д(II). Действие HCl на β-транс-[PdGl₂] всегда приводит к образованию Д(I). Положение полос поглощения в ИК спектрах Д(I) и (II) практически совпадают. Характеристичные полосы при 1708 см⁻¹ для Д(I) и 1710 см⁻¹ для Д(II) соответствуют валентным колебаниям COOH группы, не связанной с Pd. В спектрах изомеров имеются различия как в форме некоторых полос поглощения, так и в соотношении интенсивностей. Так при 1575 см⁻¹ (δNH₂) в модификации (I) находится слабая полоса, тогда как в (II) эта полоса сильная, в области 900-950 см⁻¹ (валентные колебания C-C) в Д(I) - три полосы различной интенсивности, в Д(II) - 3 полосы одной интенсивности. Сравнивая ИК спектры [Pd(GIH)₂Cl₂] (I) и (II) со спектрами цис-, транс-[Pt(GIH)₂Cl₂], видно, что спектр Д(I) почти полностью совпадает со спектром транс-[Pt(GIH)₂Cl₂], тогда как спектр Д(II) более близок к спектру транс-, чем к цис-изомеру платины (рис.5).

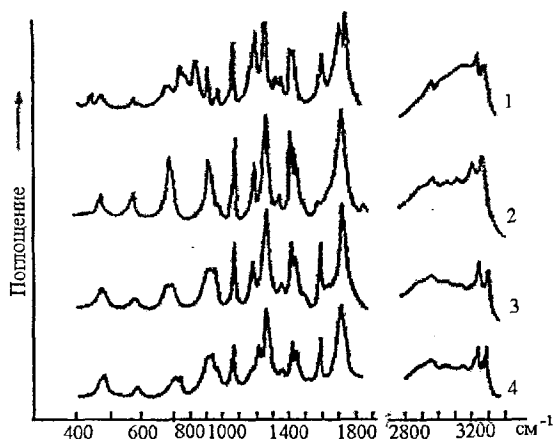


Рис.5. ИК спектры:
 1- цис-[Pt(GIH)₂Cl₂];
 2 - транс-[Pd(GIH)₂Cl₂](I);
 3 -транс-[Pd(GIH)₂Cl₂](II);
 4-транс-[Pt(GIH)₂Cl₂].

Данные РФА подтверждают транс- конфигурацию обоих изомеров. Диглициндихлориды палладия - двухосновные кислоты, количественно титруются щелочью, превращаясь в транс-бисхелаты, при этом Д(I) превращается в β-транс-[PdGl₂], Д(II) в α-транс-[PdGl₂]. Можно предположить, что «дихлориды» (I) и (II), имея транс-конфигурацию, различаются способом упаковки молекул, аналогично α- и β-транс-[PdGl₂].

(HGIIH)₂[PdCl₄] - тетрахлоропалладоат глициния, мелкокристаллическое вещество темно-коричневого цвета, водный раствор его имеет pH<1. Щелочью оттитровывается 4 иона водорода, а при добавлении [Pd(NH₃)₄]²⁺ выпадает ро-

звый осадок $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$. ИК спектр $(HG1H)_2[PdCl_4]$ (рис. 4) в области $1000-1750\text{ см}^{-1}$ совпадает со спектром $Cl^-(NH_3CH_2COOH)$ - солянокислого глицина. Полосы при 1740 и 1720 см^{-1} относятся к валентным колебаниям группы $COOH$, не связанной с Pd. Интенсивные полосы при $3400, 3110, 3075\text{ см}^{-1}$ характерны для валентных колебаний NH_3^+ группы, полосы при 1480 и 1445 см^{-1} для деформационных колебаний NH_3^+ группы (таб. 3). В спектре нет полосы валентных колебаний связи Pd-N.

Из спектров ПМР следует, что второй момент спектра $(HG1H)_2[PdCl_4]$ порошка имеет величину $11 \pm 1\text{ Э}^2$ и не меняется в температурном интервале от -196^0 до $+120^0\text{ С}$. Такое низкое значение 2-го момента, вероятнее всего, обусловлено незаторможенным вращением NH_3^+ -группы.

Таблица 3. Основные частоты поглощения (см^{-1}) в ИК спектрах:

Соединение	Частоты поглощения, см^{-1}						
	$\nu_{as}NH_3^+$	$\nu_sNH_3^+$	$\delta_{as}NH_3^+$	$\delta_sNH_3^+$	$\nu_{as}COO^-$	ν_sCOO^-	$\nu C=O$
GH	3106	2602	1587п	1498	1600	1392	-
$Cl^-(NH_3CH_2COOH)$			1605	1500	-	-	1740
$(HG1H)_2[PdCl_4]$	3400	3110 3075	1590	1480 1445	-	-	1740 1720

На рис.6 приведены термогравимграммы бисхелатов и хлорглициновых комплексов палладия. Термогравимграммы всех бисхелатов одинаковы (рис.6 а), так же одинаковы термогравимграммы изомерных «дихлоридов» и изомерных диамминдиглицинов Pd. Разложение безводных комплексов начинается при температуре $220 - 200^0\text{ С}$, потеря массы идет в две четко выраженные стадии. Вторая ступень разложения комплексов (до образования оксидов палладия)

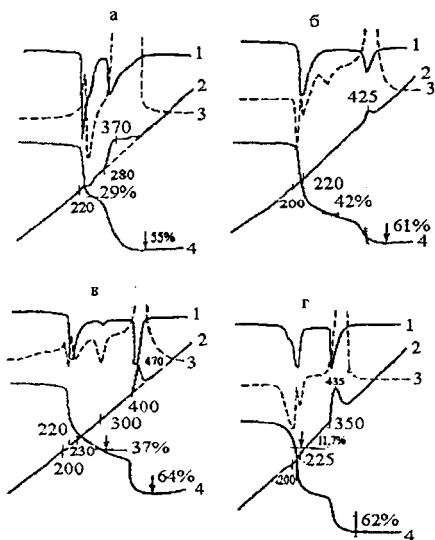


Рис.6. Термогравимграммы:
а – $[PdG1_2]$; б – транс- $[Pd(G1H)_2Cl_2]$ (изомеры I и II)
в – транс- $[Pd(G1H)G1Cl]$;
г – транс- $[Pd(NH_3)_2G1_2]$
(изомеры I и II);
1 – ДТГ-кривая; 2 – кривая температуры, $^0\text{ С}$; 3 – ДТА-кривая; 4 – ТГ-кривая.

наблюдается для бисхелатов в области 300°C, для остальных в области 400°C.

Соединения $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

В ИК спектрах комплексов присутствуют характеристичные полосы поглощения в области 1652 ($\nu_{\text{ас}}$) и 1357 см^{-1} (ν_s) валентных колебаний COO^- группы, координированной к Pd. Полоса поглощения при 557 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи Pd-N.

Кристаллическая структура $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис.7а) построена из анионов $[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]^-$, катионов Ba^{2+} и молекул кристаллизационной воды. Окружение Pd образовано глициновым циклом и двумя Cl-ионами. Плоские комплексные анионы упаковываются параллельно друг другу, образуя зигзагообразные стопки в направлении $[101]$ с расстояниями Pd...Pd 3,35 и 3,85 Å. В структуре две независимые молекулы кристаллизационной воды участвуют в координации ионов Ba^{2+} и в водородных связях. В упаковку существенный вклад вносят водородные связи, объединяющие комплексы между собой и с молекулами воды

Структура $\text{K}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 7б) построена из катионов K^+ , анионов $[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]^-$ и молекул воды. Средние расстояния Pd-Cl, Pd-N, Pd-O совпадают со значениями этих связей в других комплексах палладия, связи C-O в карбоксильной группе заметно различаются: 1,29 и 1,22 Å. С точки зрения упаковки комплексов катионы K^+ и молекулы воды играют цементирующую роль, связывая комплексы в направлении оси a , т.е. в направлении $[100]$.

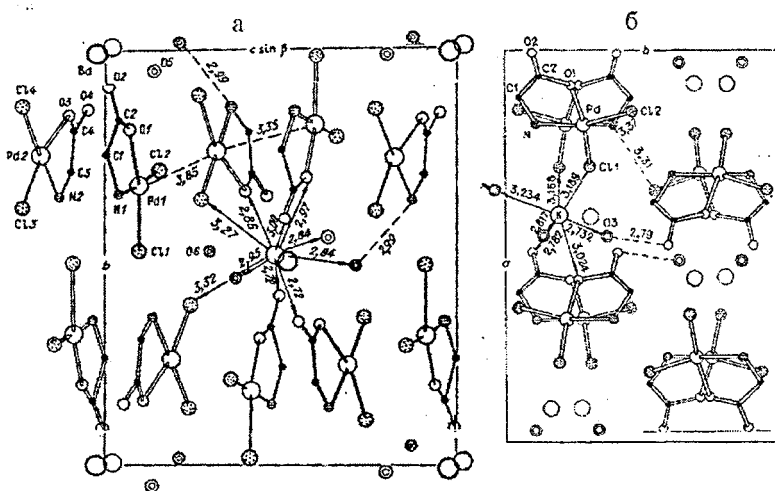


Рис. 7. Структуры: а - $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (проекция вдоль направления $[100]$); б - $\text{K}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (проекция вдоль направления $[001]$).

Транс-[Pd(NH₃)₂Gl₂] (I) и (II). В ИК спектрах [Pd(NH₃)₂Gl₂] обеих модификаций (рис. 8) имеются полосы поглощения при 1607 и 1405 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям (ν_{as}) и (ν_s) COO⁻ группы, не связанной с Pd(II). Полоса поглощения при 550 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи Pd-N, ион глицина монодентатно координирован к Pd. Почти полная аналогия ИК спектров изомеров [Pd(NH₃)₂Gl₂] спектру транс-[Pt(NH₃)₂Gl₂] позволяет сделать заключение о транс-конфигурации комплексов. Существенные различия в спектрах изомеров наблюдаются в области 1600-1610 см⁻¹: в модификации (I) имеется плечо на полосе 1600 см⁻¹, в (II) оно отсутствует; полосы поглощения при 900 и 1450 см⁻¹ различаются по форме и величине расщепления. Термогравиметрические кривые [Pd(NH₃)₂Gl₂] (I) и (II) идентичны (рис.6). Разложение комплексов начинается с удаления двух молекул NH₃ при 200°С и одновременно происходит замыкание глициновых циклов в твердой фазе, при этом изомер (I) превращается в α-цис-[PdGl₂], изомер (II) в β-цис-[PdGl₂]. Прогретые в изотермических условиях на дериватографе образцы транс-[Pd(NH₃)₂Gl₂] (I) и (II) при температуре 170°С, подтвердили эти результаты. Следовательно, процессу замыкания циклов предшествует транс-цис-изомеризация исходных комплексов. Процесс замыкания глициновых циклов в твердой фазе и механизм

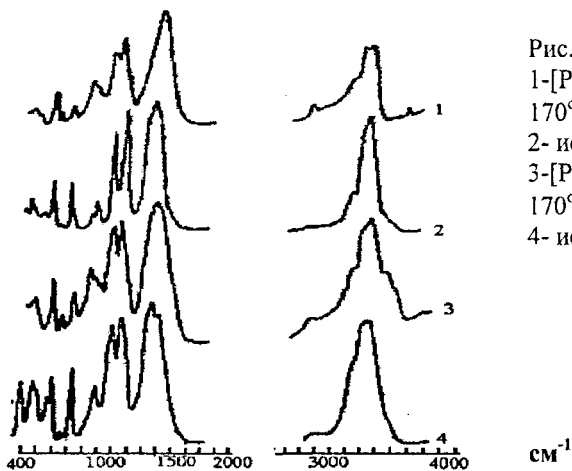


Рис. 8. ИК спектры поглощения:
 1-[Pd(NH₃)₂Gl₂] (II), прогретый при 170°С (совпадает с β-цис-[PdGl₂]);
 2- исходный [Pd(NH₃)₂Gl₂] (II);
 3-[Pd(NH₃)₂Gl₂] (I), прогретый при 170°С (совпадает с α-цис-[PdGl₂]);
 4- исходный [Pd(NH₃)₂Gl₂] (I).

замещения отрицательно заряженной группой COO⁻ соседнего лиганда, с замыканием цикла, известны для комплексов Pt(II). В нашем случае, после удаления 2 молей NH₃, замыкание иона глицина протекает, вероятно, по свободной координате с образованием транс-бисхелата, с последующей транс-цис-термоизомеризацией. Образование различных модификаций (α и β)-цис-[PdGl₂] в результате замыкания циклов, обусловлено генетической связью кристаллических структур исходных комплексов (I), (II) и конечных бисхелатов. Следует отметить, что замыкание циклов в комплексах Pd в твердой фазе наблюдается впервые.

Соединения $\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}[\text{PdGl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ИК спектрах этих комплексов (рис. 9 а) имеются полосы поглощения валентных колебаний COO^- групп ($\nu_{\text{ас}}$) при 1607 и ($\nu_{\text{с}}$) при 1410 см^{-1} , не связанных с Pd. Полосы поглощения при 530 и 540 см^{-1} , соответственно, относятся к валентным колебаниям связи Pd-N. Почти полная аналогия ИК спектров комплексов со спектром $\text{Ba}[\text{PtGl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ косвенно подтверждает их строение. На термогравиметрической кривой $\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9 б) в области эндо-эффекта при 150°C потеря массы вещества соответствует 6 молекулам воды. ИК спектр образца, нагретого до 170°C , отличается от исходного, что указывает на изменение молекулярной структуры комплекса при дегидратации.

При нагревании $\text{Ca}[\text{PdGl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ две молекулы воды удаляются в две стадии с эндо-эффектами при 140° и 170°C . Попытки удалить воду в образцах, прогретых при этих температурах, приводили к разложению вещества. Для определения природы молекул воды в комплексах, изучены температурные изменения в спектрах ПМР этих веществ. При низких температурах (-35°C) спектры ПМР обоих образцов представляют собой широкую бесструктурную линию, характерную для комплексов с депротонированным глицином. С повышением температуры в спектрах появляется тонкая структура, из которой выделена узкая компонента, которую можно отнести к протонным группировкам, не входящим в состав иона глицина. Сравнение формы узкой компоненты спектра со спектрами ПМР, рассчитанными для кристаллогидратов при наличии диффузии воды, позволило отнести наблюдаемую тонкую структуру в спектрах наших комплексов к молекулам воды, диффундирующим в кристаллической решетке, по позициям, связанным элементами симметрии не выше ромбической.

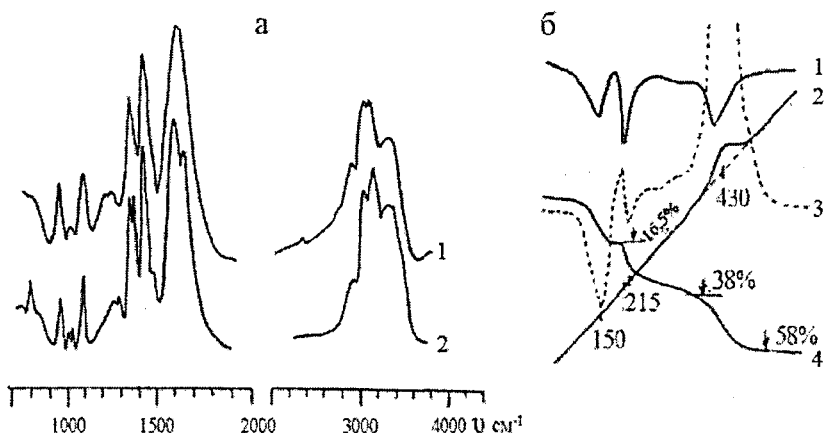


Рис. 9. а – ИК спектры поглощения: 1 - $\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прогретого при 170°C . б – термогравиметрическая кривая $\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Молекулы воды образуют водородные связи с карбоксильными группами соседних комплексов, усиливая тем самым связывание между слоями комплексов в кристаллической решетке. Удаление кристаллизационной воды приводит к дестабилизации структуры соединений.

Результаты синтетических экспериментов, приведенные в главах 3 и 4, можно объединить в виде схемы маршрутов синтеза отдельных комплексов Pd(II) с глицином и их взаимных превращений (рис.10).

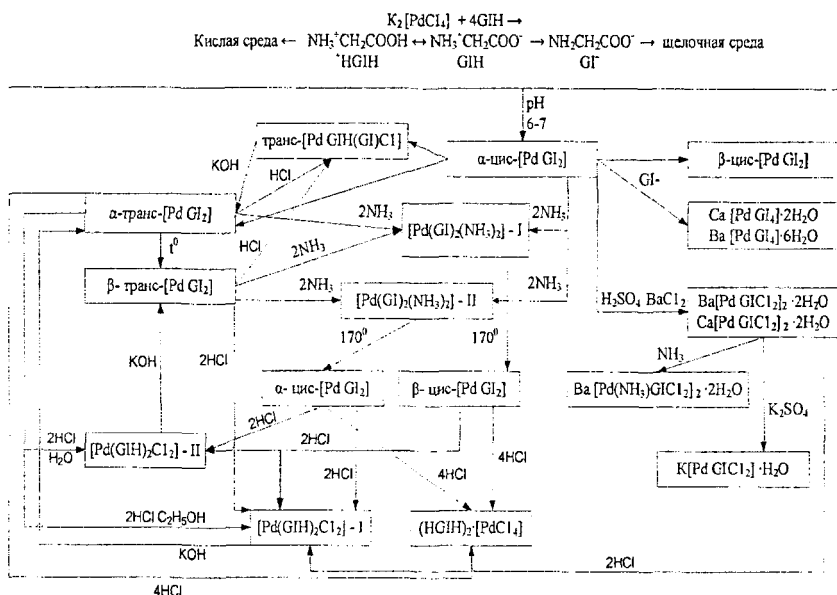


Рис. 10. Схема получения и превращений комплексов Pd(II) с глицином.

Антимикробная активность. В работе приведены методики экспериментов и результаты испытаний соединений на 5 видах тест-микробах (табл. 4): грамположительные бактерии - патогенный стафилококк, патогенная дифтерийная палочка, сапрофитная спорообразующая палочка (сенная), штамм «СТИ» - возбудитель сибирской язвы и грамотрицательная бактерия - кишечная палочка. Выявлено, что все соединения обладают достаточно высоким избирательным бактерицидным действием относительно 4 тест-микробов и слабой активностью относительно сенной палочки. Показано, что существует зависимость активности веществ от их состава, концентрации, времени контакта и типа бактерий. Более высокой антимикробной активностью и более широким спектром действия обладают комплексы с незамкнутым глициновым циклом: транс-[PdGln₂(NH₃)₂] и транс-[Pd(Gln)₂Cl₂].

Таблица 4. Антимикробная активность комплексов палладия с глицином

Виды Микробов	Вре мя τ	Концентрация препарата, мкг/мл											Кон- троль	
		Транс- [Pd(Gl) ₂ (NH ₃) ₂]			транс- [Pd(GlH) ₂ C1 ₂]			транс- [PdGl(GlH)C1]			β-транс-[PdGl ₂]			
		100	10	1	100	10	1	100	10	1	100	10		1
S. pyogenes*	3 ч	0	++	++	0	2	∞	0	+	∞	33	100	++	∞
	18 ч	0	1	++	0	0	+++	0	+	∞	0	4	++	∞
Cor. diphtheral ^{2*}	30 с	0	99	+++	0	0	++	+	++	+++	90	+++	+++	∞
	3 ч	0	99	+++	0	0	++	0	0	0	0	2	80	∞
	18 ч	0	36	+++	0	0	∞	0	0	0	0	0	0	∞
Vac. anthracis ^{3*}	30 с	0	0	0	0	2	∞	++	++	∞	+	++	++	∞
	3 ч	0	0	0	0	2	2	+	++	∞	0	0	0	∞
	18 ч	0	0	0	0	0	0	+	++	∞	0	0	0	∞
Vac. coli ^{4*}	30 с	0	52	+	0	++	∞	+	++	∞	∞	∞	∞	∞
	3 ч	0	4	++	0	0	∞	0	+	∞	0	40	+	∞
	18 ч	0	0	0	0	0	3	0	+	∞	0	0	0	∞

Примечание: * - патогенный стафилококк; ^{2*} - дифтерийная палочка;

^{3*} - штамм «СТИ» (возбудитель Сибирской язвы с ослабленной вирулентностью);

^{4*} - кишечная палочка (комменсал толстого кишечника); 0 – отсутствие роста микробов;

+++ – рост микробов по штриху колониями; ++ - свыше 200 колоний; + - свыше 100 колоний; цифрами обозначено количество колоний в секторе; ∞ - сплошной рост в секторе.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 14 новых соединений палладия(II) с глицином и другими лигандами (аммиак, хлор-ионы), охарактеризованы их состав, строение и свойства посредством методов элементного анализа, ИК, ЯМР спектроскопии, термобариметрии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. Предложена схема синтеза и взаимных превращений комплексов палладия(II) с глицином в различных средах.

2. Показано, что в кислой среде (HCl) происходит последовательное размыкание глициновых циклов в цис-, транс-[PdGl₂] с образованием: а) транс-[Pd(GlH)GlC1], в котором молекула глицина координирована к Pd атомом азота аминогруппы, а ион глицина образует с Pd хелат; б) транс-[Pd(GlH)₂C1₂] модификации (I) и (II), в которых молекулы глицина координированы к Pd NH₂ -группой. Действие более 4 молей HCl приводит к вытеснению ионов глицина во внешнюю сферу комплекса в виде катиона глициния – ⁺NH₃CH₂COOH с образованием соединения (HG1H)₂[PdC1₄].

3. Действие H₂SO₄ на изомеры [PdGl₂] в водной среде приводит к размыканию глициновых циклов и, при добавлении солей MCl₂ (M=Ba, Ca), к выделению комплексов Ba[Pd(Gl)C1₂]₂·2H₂O и Ca[Pd(Gl)C1₂]₂·2H₂O.

4. В щелочной среде: а) при действии NH_3 на изомеры $[\text{PdGl}_2]$ -присходит размыкание глициновых циклов и образование 2-х модификаций транс- $[\text{PdGl}_2(\text{NH}_3)_2]$. б) размыкание циклов в $[\text{PdGl}_2]$ наблюдается в среде гидроксида бария (кальция) и избытке глицина, что приводит к образованию комплексов

$\text{Ba}[\text{PdGl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}[\text{PdGl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащих незамкнутые ионы глицина.

5. Рентгеноструктурным методом определено строение 5 новых соединений: α -цис- $[\text{PdGl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, β -транс- $[\text{PdGl}_2]$, транс- $[\text{Pd}(\text{GlH})\text{GlCl}]$, $\text{K}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{Gl})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В упаковку кристаллов существенный вклад вносят водородные связи. В кристаллогидратах молекулы воды объединяют комплексы между собой.

6. Выявлена достаточно высокая антимикробная активность и широкий спектр действия полученных веществ на 4 видах тест-микробах. Наблюдается зависимость активности от состава комплекса, концентрации, времени контакта и типа бактерий. Наибольшую активность показали комплексы с незамкнутым ионом глицина, что может быть использовано в практической медицине.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Шестакова Н.А., Голубовская Э.В., Мальчиков Г.Д., Гранкина З.А. О диглицинатах палладия(II) // Координац. химия. - 1978.- Т.4. - Вып.4.- С. 587-590.

2. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В., Голубовская Э.В., Шестакова Н.А., Мальчиков Г.Д. Кристаллическая структура тригидрата цис-диглицината Pd (II) // Журн. структур. химии.- 1979.- Т.20.- № 3.- С. 544-548.

3. Хлорглициновые производные палладия, проявляющие антимикробную активность: авторское свидетельство № 704079: Мальчиков Г.Д., Шестакова Н.А., Голубовская Э.В., Зельманович Б.К. заявл. 07.07.78, зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР 21.08.1979.

4. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Борисов С.В., Голубовская Э.В. Кристаллическая структура транс-хлорглициноглицината-палладия (II) транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})\text{Cl}]$ // Журн. структур. химии.- 1980.- Т.21.- №2. -С. 188-190.

5. Голубовская Э.В., Бондаренко В.С., Шестакова Н.А., Мальчиков Г.Д. Термический анализ глициновых комплексов двухвалентного палладия // Журн. неорганич. химии.- 1981.- Т.26.- № 8.- С. 2184-2189.

6. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Борисов С.В., Голубовская Э.В. Кристаллическая структура β -модификации транс-диглицината палладия (II) // Журн. структур. химии.- 1982.- Т.23.- № 2. - С. 88-91.

7. Голубовская Э.В., Мальчиков Г.Д., Кулебакин В.Г., Федоров В.А. О соединениях палладия(II) с глицином // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.- 2006.- Т.49.- Вып.9. - С. 17-19.

8. Шестакова Н.А., Голубовская Э.В., Куклина У.Ф., Мальчиков Г.Д. Синтез и некоторые свойства комплексных соединений палладия(II) с α -аминоуксусной кислотой // Тезисы докладов XII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений.- Новосибирск, 1975.-Ч. 3. - С. 443.

9. Мальчиков Г.Д., Шестакова Н.А., Голубовская Э.В., Коваленко С.В. Аналогия химического поведения комплексов платины и палладия с аминокислотами и тиогликолевой кислотой в препаративном аспекте // Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов.- Л., 1979.- С. 45.

10 Волков В.Е., Шестакова Н.А., Мальчиков Г.Д., Голубовская Э.В. Спектроскопические исследования комплексных соединений платины(II) и палладия(II) с α -аминоуксусной кислотой // Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Физические и математические методы в координационной химии».- Кишинев, 1977. –С. 18.

11. Волков В.Е., Голубовская Э.В., Мальчиков Г.Д., Шестакова Н.А. Спектроскопические исследования диглицинатов и диглициндихлоридов палладия и платины // Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов.- Л., 1979.- С. 44-45.

12. Голубовская Э.В., Куклина У.Ф. Новые комплексные соединения палладия с α -аминоуксусной кислотой // Тезисы докладов краевого семинара молодых ученых-химиков. -Красноярск, 1975.- С. 47.

13. Голубовская Э.В., Куклина У.Ф., Старков А.К., Шестакова Н.А. Твердофазные процессы в хлорглициновых комплексах платины и палладия // Тезисы докладов краевого семинара молодых ученых химиков по вопросам внедрения научных разработок в производство. - Красноярск, 1979.– С. 53.

14. Голубовская Э.В., Шестакова Н.А. Термические свойства глициновых комплексов палладия(II) в твердой фазе // Тезисы докладов краевого семинара молодых ученых химиков по вопросам внедрения научных разработок в производство. Красноярск, 1979.- С. 54.

15. Голубовская Э.В., Мальчиков Г.Д., Кулебакин В.Г. Особенности превращений диглицинатов палладия(II) в различных средах // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.- М., 2006.- Ч. I. - С. 158-159.

Голубовская
Эльвира
Васильевна

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ(II) С
АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 01.10.2009

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 Заказ 43
Отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН