

УДК 546.98:547.1-32-304.2

Н.В.Чорненька, С.В.Волков**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С ГЛИЦИНОМ И АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Синтезирован разнолигандный комплекс палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой, состав и строение которого изучены химическим, дифференциально-термическим, рентгенофазовым, ИК-, ЯМР и ЭСП-спектроскопическими методами. По результатам исследований предложена бидентатная координация палладием(II) лигандов донорными атомами азота и кислорода, формирующими координационный узел комплекса $[Pd2N_{\text{амин}}2O_{\text{карбокс}}]$ искаженно-квадратного *цис*-строения, при этом внешняя сфера комплекса дополнена двумя молекулами воды до *цис*- $[PdGlyHAsp] \cdot 2H_2O$.

ВВЕДЕНИЕ. Поисковые синтетические работы новых противоопухолевых соединений палладия ведутся на протяжении последних четырех десятилетий [1–4] и небезуспешно [5, 6]. Используя аминокислоты в качестве лигандов при синтезе координационных соединений металлов, можно глубже понять механизм их взаимодействия с молекулами биологических систем. Наличие amino- и карбоксильной групп в глицине и аспарагиновой кислоте позволяет им участвовать в комплексообразовании с палладием(II) как моно-, так и полидентатными способами [7, 8].

Ранее были синтезированы и изучены комплексы палладия(II) с глицином [9–11] и аспарагиновой кислотой [12], преобладающие в виде растворимых хелатных комплексов в водном растворе или при двойном избытке лигандов к металлу — выпадающие в виде кристаллов комплексной соли *цис*-изомерной формы. Интерес к синтезу разнолигандного комплекса палладия(II) с аминокислотами обусловлен все той же возможностью использования их как потенциальных медико-биологических субстанций.

Цель работы — исследование взаимодействия палладия(II) с глицином и L-аспарагиновой кислотой и установление строения такого координационного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез комплексного соединения проводили следующим образом. В качестве исходных веществ использовали дихлорид палладия ($PdCl_2$), глицин ($HGly$) и L-аспарагиновую кис-

лоту (H_2Asp) марки ч.д.а., синтез осуществляли при комнатной температуре. При смешивании водных растворов аминокислот с палладиевой солью в соотношении $PdCl_2 : HGly : H_2Asp = 1:1:1$ спустя 2 сут образовывался осадок игольчатой формы светло-желтого цвета, который промывали бидистиллированной водой, этанолом и сушили при 40–50 °С.

Состав и строение полученного соединения исследовали химическим, дифференциально-термическим, рентгенофазовым, ИК-, ЯМР и ЭСП-спектроскопическими методами.

Рентгенофазовый анализ синтезированного разнолигандного комплекса палладия(II), *цис*-диглицинатного (*cis*- $PdGly_2$) и *цис*-диаспарагинатного (*cis*- $Pd(HAsp)_2$) комплексов палладия(II) выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с монокроматическим CuK_{α} -излучением в пошаговом режиме с шагом 0.04 и выдержкой 4 с. Сравнение полученных рентгенограмм подтвердило индивидуальность синтезированного комплекса.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q 1500 D с компьютерной регистрацией термоэффектов в интервале 20–500 °С со скоростью 5 град·мин⁻¹, в качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 . Начиная со 186 °С происходит плавление с постепенным выгоранием органической части и разложением комплекса. По потере массы образца с повышением температуры установлено присутствие двух молекул воды во внешней сфере предполагаемого разнолигандного комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой.

© Н.В.Чорненька, С.В.Волков, 2012

Элементный анализ по палладию проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре SP-9 фирмы PYE UNICAM. К общей молекулярной массе комплекса ($M_r = 348.42 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) расчетное процентное содержание палладия, углерода, водорода и азота составляет соответственно 30.54, 20.66, 4.00 и 8.03. Элементный анализ подтвердил предполагаемый состав комплекса, обнаружив следующее процентное соотношение атомов Pd, C, H и N: 30.24, 21.00, 3.82 и 7.91 соответственно.

ИК-спектры записаны на спектрофотометре Sperecord-80M в таблетках KBr. Интерпретацию полученного спектра, с учетом литературных данных, проводили, сравнивая спектры исходных аминокислот и полученного соединения. На ИК-спектрах глицина и аспарагиновой кислоты видны все характеристичные колебания [13–15]. Подобные полосы поглощения проявляются и в спектре синтезированного соединения (рис. 1), хотя их меньше в области $1500\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ и они более структурированы и интенсивны. На ИК-спектрах глицина и аспарагиновой кислоты в области $3600\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям групп O–H, N–H и C–H. Для аминокислот, находящихся в цвиттер-ионном состоянии, а таковыми являются HgIy и H₂Asp, также в этой области проявляется полоса поглощения валентного колебания группы NH₃⁺. Идентификация валентных колебаний аминной группы особенно затруднена из-за образования водородных связей и присутствия гидроксильной группы. Поэтому на экспериментально полученных спектрах видны только широкие размытые интенсивные полосы при 3020 и 3003 см^{-1} для глицина и аспарагиновой кислоты соответственно. Иная ситуация в этой области для синтезированного комплекса. Широкая средней интенсивности полоса поглощения 3606 см^{-1} отвечает валентному колебанию свободной OH-группы, которая может быть отнесена к β-гидроксогруппе аспарагиновой кислоты. Две полосы поглощения одинаковой интенсивности (3216 и 3123 см^{-1}), скорее всего, соответствуют валентным колебаниям аминных групп, которые более четко проявляются вследствие комплексообразования. Максимумы 1611 и 1420 см^{-1} для HgIy и 1609 , 1416 см^{-1} для H₂Asp отвечают асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы COO⁻. Для

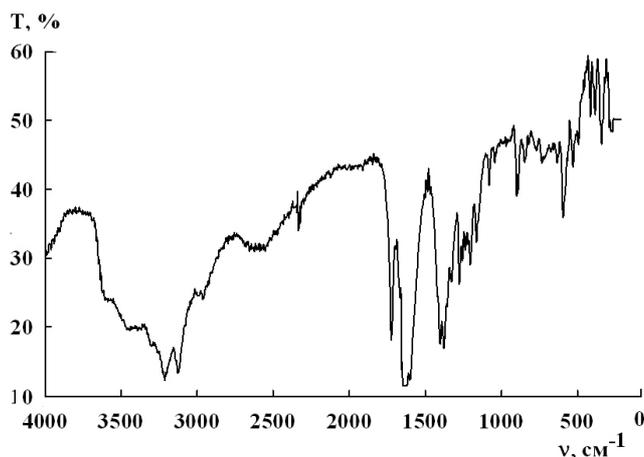


Рис. 1. ИК-спектр разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II).

синтезированного комплекса этим колебаниям отвечают полосы ИК-поглощения 1638 и 1404 см^{-1} , что может указывать на монодентатную координацию карбоксильной группы к металлу [16]. Частота 1600 см^{-1} соответствует деформационному колебанию воды, содержащейся в комплексе. Полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей Pd–O и Pd–N, должны находиться в интервале $550\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ и, хотя их сложно выделить из ряда других в этой области, узкие полосы поглощения одинаковой средней интенсивности 413 и 385 см^{-1} , отсутствующие на спектрах обеих аминокислот, следует соотнести с колебаниями связи Pd–N.

Таким образом, учитывая выявленные максимумы ИК-полос поглощения в спектре синтезированного соединения, можно говорить о бидентатности аминокислотных лигандов и их координации к атому палладия посредством аминно- и гидроксогрупп, скорее в *цис*-изомерной форме (из-за наличия двух полос $\nu(\text{Pd-N})$). Схематическое изображение синтезированного комплекса показано на рис. 2.

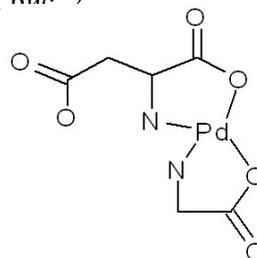


Рис. 2. Разнолигандный глицинатно-аспарагинатный комплекс палладия(II).

ЯМР-спектры ^1H для исходных аминокислот и синтезированного комплекса получены на спектрометре Bruker NMR 400 MHz в дейтерированной воде (D_2O) (в качестве стандарта для измерений химических сдвигов протонов использовали тетраметилсилан). Спектр глицина характеризуется одним сигналом $\delta = 3.526$ м.д., соответствующим CH_2 -группе, которая в полученном комплексе проявляется при $\delta = 3.645$ м.д. На спектре аспарагиновой кислоты CH_2 -группе соответствует мультиплет 2.922–2.732 м.д., а в синтезированном комплексе палладия(II) наблюдается четкий пик $\delta = 2.954$ м.д. Группа NH на спектре аспарагиновой кислоты проявляется мультиплетом 3.984–3.954 м.д., а в синтезированном комплексе — сигналом при $\delta = 4.082$ м.д. Как видно, отсутствие мультиплетов и смещения сигналов в сторону более слабого поля по сравнению с ЯМР-сигналами групп NH и CH_2 в свободных молекулах обязано образованию комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой.

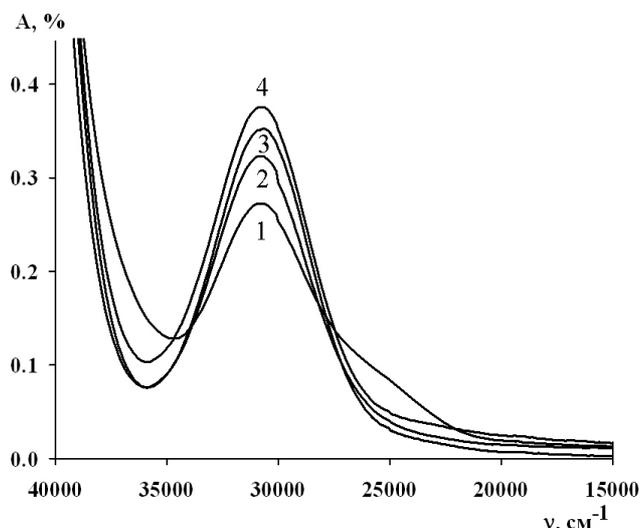


Рис. 3. Электронные спектры поглощения разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II) в растворе состава, моль·л $^{-1}$: NaClO_4 — 1, PdGlyHAsp — 0.001 при различных pH (1 — 2.3; 2 — 3.7, 3 — 7.25, 4 — 9.06).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрофотометре Specord-40M в кварцевой кювете ($l = 1$ см) для характеристики координационного узла комплекса. Максимумы полос поглощения ЭСП комплекса в водном растворе 1 М NaClO_4 , содержащем 0.001 моль·л $^{-1}$

синтезированного комплекса, составили 30800 cm^{-1} при pH 2.30, 3.70, 7.25 и 9.06 (рис. 3).

Для определения состава хромофора комплекса использовали сравнение экспериментальных и расчетных положений максимумов полос поглощения ЭСП. В случае образования разнолигандного глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II) состав и строение хромофора определяют донорные атомы лигандов: $2\text{N}_{\text{амин}}$ и $2\text{O}_{\text{карбокс}}$. С учетом величин инкрементов ν (8460, 6770 cm^{-1} для $\text{N}_{\text{амин}}$ и $\text{O}_{\text{карбокс}}$ [17] соответственно) рассчитаны положения максимумов полос поглощения по уравнению: $\nu_{\text{max}} = n_1 \cdot \nu(\text{O}_{\text{карбокс}}) + n_2 \cdot \nu(\text{N}_{\text{амин}})$, где n — количество донорных атомов и ν — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа.

Расчетное значение максимума полосы поглощения для глицинатно-аспарагинатного комплекса палладия(II), в котором две аминокислоты координированы атомами азота и кислорода, составляет 30460 cm^{-1} , что удовлетворительно совпадает с экспериментальным значением 30800 cm^{-1} при исследованных pH раствора 2.30–9.06.

Полученные результаты всех примененных методов синтеза и анализа свидетельствуют об образовании нового разнолигандного комплекса палладия(II) с глицином и аспарагиновой кислотой, в котором оба лиганда бидентатно координированы к палладию в *цис*-изомерной форме донорными атомами азота и кислорода; при этом внешняя сфера комплекса дополняется двумя молекулами воды до *цис*- $[\text{PdGlyHAsp}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано різнолігандний комплекс паладію(II) з гліцином та аспарагіноювюю кислотою, склад та будову якого вивчали хімічним, диференційно-термічним, рентгенофазовим ІЧ-, ЯМР-та ЕСП-спектроскопічними методами. За результатами досліджень запропоновано бідентатну координацію паладієм(II) лігандів донорними атомами азоту та кисню, формуючими координаційний вузол комплексу $[\text{Pd}2\text{N}_{\text{амин}}2\text{O}_{\text{карбокс}}]$ спотворено-квадратної *цис*-будови, при цьому зовнішня сфера комплексу доповнена двома молекулами води до *цис*- $[\text{PdGlyHAsp}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

SUMMARY. The novel mixed-ligand complex of palladium(II) with glycine and aspartic acid has been synthesized. The composition and structure of the compound obtained were investigated by chemical, differential thermal, X-ray phase analyses and IR, NMR, elec-

tronic absorption spectroscopies. On the basis of the results of the above methods, we propose bidentate coordination of palladium(II) of ligands by donor nitrogen and oxygen atoms, which form the coordination unit of the complex, $[\text{Pd}2\text{N}_{\text{amine}}2\text{O}_{\text{carbox}}]$, of distorted square *cis*-structure, the second coordination sphere of the complex being supplemented by two water molecules: *cis*- $[\text{PdGlyHAsp}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abu-Surrah A.S., Kettunen M. // *Curr. Med. Chem.* -2006. -**13**, № 11. -P. 1337—1357.
2. Caires A.C. // *Anticancer Agents Med. Chem.* -2007. Sep. 7. -№ 5. -P. 484—491.
3. Ruiz J., Lorenzo J., Sanglas L. et al. // *Inorg Chem.* -2006. Aug 7. -**45**, № 16. -P. 6347—6360.
4. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тачаев М.В., Курасова М.Н. // *Журн. неорган. химии.* -2007. -**53**, № 10. -С. 1669—1671.
5. Горбачева Л.Б., Тихомиров А.Г., Дедерер Л.Ю. и др. // *Хим. фарм. журн.* -2008. -**42**, № 2. -С. 3—5.
6. Касьяненко Н.А., Левыкина Е.В., Ерофеева О.С. и др. // *Журн. структур. химии.* -2009. -**50**, № 5. -С. 1034—1044.
7. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. // *Аминокислоты, пептиды, белки.* -М.: Мир, 1985. -С. 30—33.
8. Крылова Л.Ф., Матвеева Л.М. // *Журн. структур. химии.* -2005. -**46**, № 1. -С. 77—89.
9. Coe J.S., Lyons J.R. // *J. Chem. Soc.* -1971. -P. 829—833.
10. Байдина И.А., Подберезская Н.В., Бакакин В.В. и др. // *Журн. структур. химии.* -1979. -**20**, № 3—4. -С. 544—548.
11. Baidina I.A., Podbereskaya N.V., Borisov S.V., Golubovskaya E.V. // *J. Structural Chem.* -**23**, № 2. -P. 241—244.
12. Чорньенка Н.В., Пехньо В.И., Волков С.В., Русанов Э.Б. // *Журн. неорган. химии.* -2010. -**55**, № 7. -С. 1153—1157.
13. Преч Э., Бюльманн Ф., Афельтер К. // *Определение строения органических соединений.* -М.: Мир, 2006. -С. 315.
14. Васильев А.В., Гриненко Е.В., Щукин А.О., Федулina Т.Г. // *Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений.* -СПб.: Темплан, 2007. -С. 14—18.
15. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. *Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии.* -М.: Высш.шк., 1971.
16. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* -М.: Мир, 1991. -С. 256—257.
17. Яцимирский К.Б., Козачкова А.Н. // *Докл. АН УССР. Сер.Б.* -1989. -№ 11. -С. 57.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 21.06.2012