

**Результат.** Обожженный продукт приобрел необходимую химическую и механическую прочность. Даже его кипячение в 20 % HCl не вызывает какого-нибудь заметного разрушения керамики.

Степень извлечения платины составила 94÷96 %. Переход от обжига в воздушной среде к обжигу в инертной атмосфере может повысить выход платины до показателя порядка 99 %.

Микроскопический анализ среза гранул после воздействия на них высокой температуры (более 1200 °C) показал, что при длительном обжиге (более одного часа) происходит срастание кристаллов оксида алюминия. Это блокирует часть каналов доступа реагента к платине, расположенной внутри катализатора.

Варьирование времени экспозиции образцов в печи, при температуре выше 1200 °C позволило установить оптимальный режим их термообработки. Поскольку процесс перекристаллизации после достижения образцом температуры перехода 1200 °C осуществляется в течение нескольких секунд, лимитирующим фактором в данной технологической операции является распространение тепла от стенок печи вглубь насыпи катализатора.

В отличие от ранее проводимого двухчасового обжига при 1200 °C, рекомендуется использовать минимальное время выдержки гранул: при температуре 1220 °C 3–5 минут.

Анализ эффективности различных способов стабилизации алюмосиликатной основы катализаторов типа АП-64 позволил остановиться на его высокотемпературном обжиге.

### Библиографические ссылки

1. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / М.Ситтиг – М., 1985 – 408 с.
2. Пат. 2198947 Россия МПК<sup>7</sup> С 22 В 11/00, 3/04, 7/00 Способ извлечения благородных металлов – №2000123379/02 Заявл.12.09.2000; Опубл. 20.02.2003 //Бюл.№2.
3. Пршибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М., 1975 – 531 с.
4. Рипан Р. Неорганическая химия / Р.Рипан, И.Четяну. – М., 1972. – Т.1. – 560 с.

*Надійшла до редколегії 12.01.09*

УДК 546.92

**Г.В. Бондаренко, О.О. Чернушенко, Л.А. Задорожня**

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара*

## **КОМПЛЕКСИ ПЛАТИНИ (II) З СУЛЬФУРВІСНИМИ АМІНОКИСЛОТАМИ (обзорна стаття)**

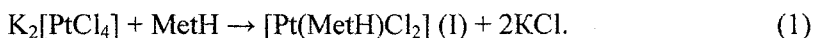
Дано узагальнення літературних джерел по комплексним сполукам платини (II) з сульфурвісними амінокислотами.

На протязі практично всього розвитку координаційної хімії увагу дослідників привертають сполуки типових комплексоутворювачів – Платини (II) і Паладію (II) [1; 2]. На їхній основі розробляються і вдосконалюються загальні теоретичні положення, такі, як закономірність будови і властивості комплексів, взаємний вплив

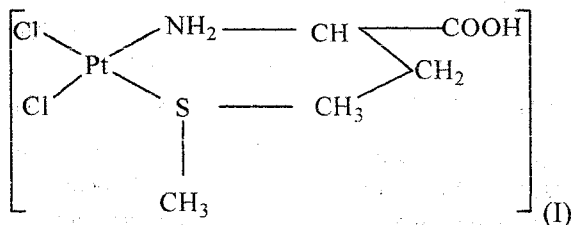
координованих груп та реакційна здатність лігандів, проблеми хімічного зв'язку, оптична активність та багато інших питань. Серед біолігандів, що вивчаються останнім часом, амінокислотам присвячено багато робіт. Інтерес до них пов'язаний не лише з біологічною роллю, але і з різноманітністю типів сполук, які вони утворюють у ролі лігандів. Маючи у своєму складі карбоксильні та аміногрупи, амінокислоти належать до полідентатних хелатоутворюючих амбівалентних лігандів. Потенційна дентатність їх збільшується при наявності у складі сполуки Сульфуру. Сульфурвмісні амінокислоти як монодентатні ліганди завжди зв'язуються з Pt через атом Сульфуру. У хелатах зв'язок з металом можуть утворювати групи  $-NH_2$  та  $-COO^-$ . Досліджені сполуки цих металів з метіоніном (MetH) і цистеїном (CysH<sub>2</sub>); до складу комплексів вони можуть входити у вигляді часток MetH, Met<sup>+</sup>, CysH<sub>2</sub>, CysH<sup>+</sup>, Cys<sup>2-</sup>.

У метіоніні  $NH_2CH(CH_2CH_2SCH_3)COOH$  (MetH) є три функціональні групи, що здатні утворювати зв'язки з Pt(II); отримані сполуки, де метіонін є моно-, бі- і тридентатним лігандом.

При нагріванні розчину  $K_2[PtCl_4]$  з еквівалентною кількістю MetH утворюється жовтий осад сполуки (I):



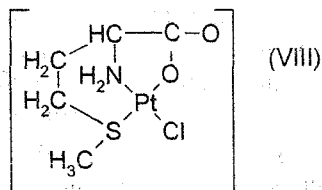
Сполука I має будову



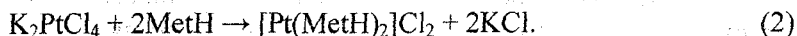
Вона обґрунтована хімічними властивостями [3; 4], підтверджена ІЧ-спектрами [5] та рентгеноструктурним дослідженням [6].

При додаванні до розчину сполуки I розчину  $NH_3$  на холоді відбувається відрив  $H^+$  від  $COOH$  і упродовження  $NH_3$  на місце хлорид-іону, лабілізованого в транс-положенні до атому Сульфуру; миттєво утворюється майже білий осад  $[PtMetNH_3Cl]$  (II).

При додаванні концентрованої  $HCl$  сполука II перетворюється у сполуку  $[Pt(MetH)NH_3Cl]Cl$  (III), яка є розчинною у воді і виділяється із розчину надлишком ацетону. Дією на I надлишку  $NH_3$  при нагріванні відбувається заміщення обох іонів  $Cl^-$  аміаком, утворюється розчинна у воді сполука  $[PtMet(NH_3)_2]Cl$  (IV), катіон якої при додаванні  $K_2[PtCl_4]$  утворює рожевий осад  $[PtMet(NH_3)_2]_2[PtCl_4]$  (V); останній при додаванні  $HCl$  перетворюється в осад складу  $[Pt(MetH)(NH_3)_2][PtCl_4]$  (VI) [7]. Якщо розчин сполуки IV піддати нетривалому кип'ятінню з концентрованою  $HCl$ , окрім протонування  $COO^-$  відбувається заміщення  $Cl^-$  молекули  $NH_3$ , яка знаходиться в транс-положенні до атому Сульфуру. У наслідок цього утворюється сполука  $[Pt(MetH)ClNH_3]Cl$  (VII), яка є ізомером сполуки III (в III координата S-Pt- $NH_3$ , а в VII – координата S-Pt-Cl). Фактором, який направляє реакції отримання ізомерів (I→II→III і I→IV→VII), є великий транс-вплив атому Сульфуру метіонінового циклу. У сполуках I-VII Met і MetH є бідентатними лігандами. При додаванні до (I) луґу після відриву  $H^+$  від  $-COOH$  відбувається повільний процес замикання циклу за рахунок заміщення  $Cl^-$  групою  $-COO^-$ ; Met стає тридентатним лігандом, утворюється сполука  $[PtMetCl]$  (VIII)



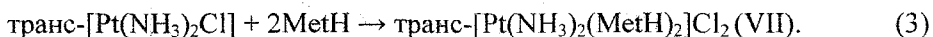
Нагрівання сполуки VIII з 1М НСІ приводить до розриву зв'язку Pt-ОСО; знову утворюється сполука I. При молярному відношенні 2:1, так і при значному надлишку MetH реагує з  $K_2[PtCl_4]$  за рівнянням [8]



Можна припустити, що тенденція метіоніну до утворення циклів перешкоджає виникненню комплексів типу  $[Pt(MetH)_4]^{2+}$ , де MetH був би монодентатним лігандом. Сполука  $[Pt(MetH)_2]Cl_2$  (IX), що утворюється за реакцією (2) дуже добре розчинна у воді; катіон  $[Pt(MetH)_4]^{2+}$  утворює з пікролоновою кислотою (НП) жовтий осад  $[Pt(MetH)_2]Pi_2$  (X). У диметіонінових хелатах IX і X, як і в монометіонінових, MetH зв'язаний з Pt(II) через атом S і групу  $NH_2$ .

При додаванні до розчину IX двох еквівалентів КОН утворюється новий бісхелат  $[Pt(Met)_2]$ . Групи  $-COO$  в  $[Pt(Met)_2]$  не зв'язані з Pt(II), вони легко приєднують  $H^+$ , перетворюючись на сполуку IX.

Сполука, в якій MetH є монодентатним лігандом, утворюється нагріванням транс- $[Pt(NH_3)_2Cl]$  з розчином MetH (молярне відношення 1:2) за реакцією



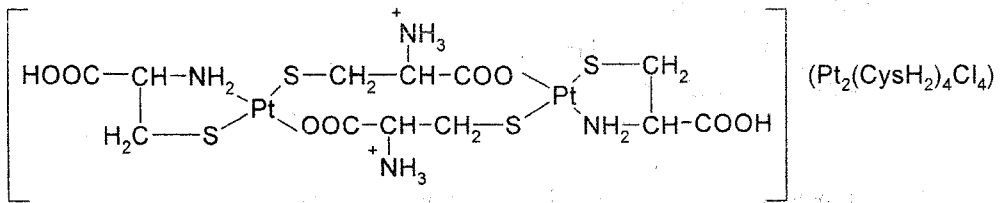
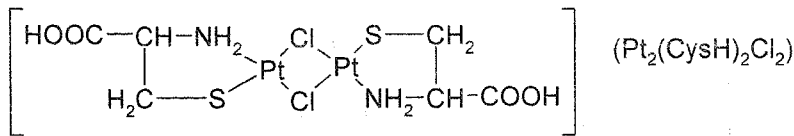
Катіон добре розчинної сполуки VII виділяється у вигляді жовтого осаду  $[Pt(NH_3)_2(MetH)_2]HgJ_4$  (VIII) при додаванні  $K_2[HgJ_4]$ . У реакції (3) атоми S двох молекул MetH стають на місця двох іонів  $Cl^-$ , що знаходяться в транс-положенні; але, як свідчить дослід, групи  $NH_2$  координованих MetH не можуть замінити молекули  $NH_3$ , і цикли не виникають. Координований метіонін у сполуках VII і VIII є біполярним іоном [9].

Своєрідно відбувається взаємодія MetH з цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ . Атом Сульфуру і група  $NH_2$  однієї молекули MetH заміщують два іони  $Cl^-$ , що знаходяться в цис-положенні, таким чином MetH зв'язується бідентатно. Атом S циклу лабілізує молекулу  $NH_3$ , яка знаходиться в транс-положенні відносно нього. На місце цієї молекули  $NH_3$  стає атом S другої молекули MetH, молекула MetH залишається зв'язаною монодентатно і є біполярним іоном. Сполуку отримують за рівнянням:



Катіон добре розчинної у воді сполуки XIV осаджується додаванням аніонів  $[HgJ_4]^{2-}$  у вигляді жовтого осаду  $[Pt(MetH)_2NH_3]HgJ_4$ .

У  $NH_2CH(CH_3SH)COOH$  три функціональні групи можуть зв'язуватись з металами. При утворенні будь-яких комплексів з Pt(II) група  $-SH$  відщеплює  $H^+$  і виникає зв'язок S-Pt(II). Сполуку складу  $[Pt(CysH)_2]$  (I) можна отримати дією надлишку  $CysH_2$  на  $K_2[PtCl_4]$ . [10,11], а сполука  $[Pt(CysH)Cl]$  (II) утворюється внаслідок взаємодії еквімолекулярних кількостей  $K_2[PtCl_4]$  та  $CysH_2$  і сполуки  $[Pt(CysH_2)_2Cl_2]$  (III). Сполука III утворюється при нагріванні I з надлишком концентрованої НСІ. Монодентатна координація цистеїну є сумлінною, більш вірогідно утворення димерів  $[Pt(CysH)Cl]$  і  $[Pt(CysH_2)_2Cl_2]$ :

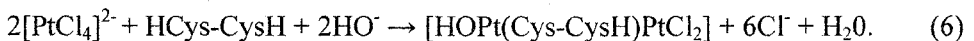


Дослідженню залежності процесу комплексоутворення D-пенициламіна  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SH})-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  з платиною (II) від умов та встановленню будови комплексів у твердому стані присвячена робота [12]. Спосіб координації пенициламіну залежить від рН середовища і співвідношення метал : ліганд. В індивідуальному стані виділені моноядерна сполука  $[\text{Pt}(\text{ZH})_2]$ , біядерні  $[\text{Pt}_2(\text{ZH})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}_2(\text{ZH})_2\text{Br}_2]$ , та тетраядерні  $[\text{Pt}_4(\text{ZH})_2\text{Z}_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Pt}_4(\text{ZH})_2\text{Z}_2\text{Br}_2]$ . При рН=7 і співвідношенні метал : ліганд 1:4 утворюється моноядерний комплекс. У кислих розчинах (рН=1) при мольному відношенні метал : ліганд 1:2 отримують біядерні сполуки. У нейтральному середовищі, якщо співвідношення метал : ліганд становить 1:1, утворюються тетраядерні сполуки, які містять як частково, так і повністю депротонований ліганд. Координація пенициламіну відбувається через атоми S і N у всіх синтезованих сполуках, в біядерних іони  $\text{Cl}^-$  ( $\text{Br}^-$ ) займають місткове положення, в тетраядерних містковими є галогенід-іони а також тілатні атоми S бідентатно координованого ліганду. У тетраядерних комплексах присутні некоординовані карбоксильна та карбоксилатна групи.

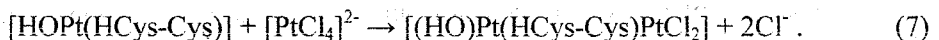
У лужному середовищі залежно від молярного відношення метал : цистин утворюються моно- і біядерні сполуки [13]. При взаємодії розчину  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  з лужним розчином цистину відповідно з рівнянням (5)



утворювався осад світло-жовтого кольору, склад якого відповідав моноядерному комплексу 1:1. За даними ІЧ-спектроскопії ліганд у цьому комплексі координувався через атом Сульфуру, Нітрогену, та Оксигену карбоксилатної групи. Якщо молярне співвідношення метал : ліганд у взаємодіючих розчинах, склад жовтого осаду відповідав біядерному комплексу (рівняння (6))

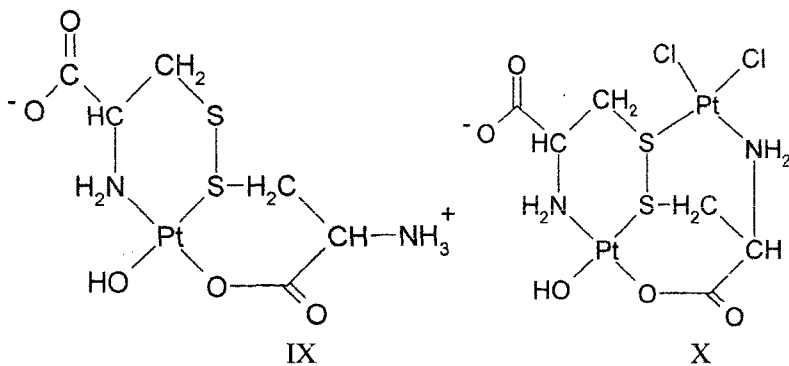


Біядерний комплекс отримано в результаті взаємодії лужного розчину  $[(\text{HO})\text{Pt}(\text{HCys}-\text{Cys})]$  з розчином тетрахлороплатинату (II) за рівнянням (7)

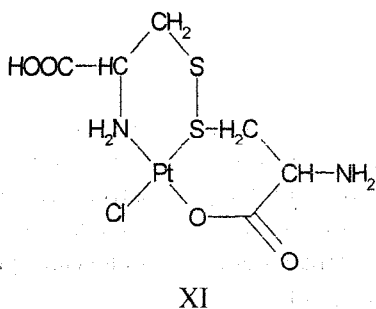


Приєднання другого атому Pt(II) до моноядерного комплексу здійснюється за рахунок другого атому S дисульфідної групи і другої аміногрупи.

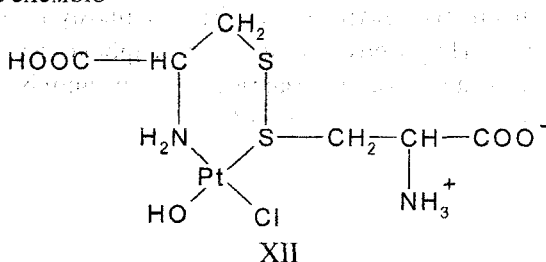
Таким чином, будова розглянутих сполук може бути представлена наступними схемами:



У моноядерному комплексі утворюються два шестичленних цикли, координація в ньому другого атома Pt повинна призводити до замикання третього циклу. На відміну від реакції комплексоутворення в лужному середовищі, комплексоутворення Pt(II) з цистином у кислому середовищі приводить до утворення тільки моноядерних комплексів, склад яких залежить від рН вихідного розчину. Будова комплексу підтверджена ІЧ-спектроскопією, рН-метричним титруванням і представлена схемою



За даними ІЧ-спектра сполука XII, яка була отримана в кислому середовищі без часткової нейтралізації зберігає координацію через аміногрупу та атом Сульфору, але карбоксилат-іон участі в координації не приймає. Друга аміногрупа є протонованою. Цистин у комплексі є бідентатним лігандом. Два інші місця у координаційній сфері займають хлорид- і гідроксид-іони. Будова координаційного вузла може бути передана схемою



Таким чином у кислому середовищі Pt(II) з цистином утворює лише моноядерні сполуки, будова яких визначається величиною рН середовища. У менш кислому середовищі цистин у комплексі з Pt координований тридентатно через атоми N, S, O. У більш кислому середовищі координація через карбоксилат-іон відсутня.

### Бібліографічні посилання

1. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И.И. Черняева. - М., 1964. - 339 с.

2. **Гринберг А.А.** Введение в химию комплексных соединений / А.А. Гринберг. – Л., 1971. – 632с.
3. **Волштейн Л.М.** Внутриклеточные соединения платины с метионином / Л.М. Волштейн, М.Ф. Могилевкина // Докл. АН СССР. 1962. – Т.1. – Ч.2. – №6. – С.1305–1307.
4. **Волштейн Л.М.** Комплексные соединения двухвалентной платины с метионином / Л.М. Волштейн, М.Ф. Могилевкина // Журн. неорг. химии. – 1963. – Т.8, №3. – С. 597–603.
5. **Mc Auliffe С.А.** Metal Complexes of sulphur-containing Amino-acids / S.C. Murrey // Inorg. Chim. Acta Rev., 1972. – V.6. – P.103–121.
6. **Freeman Н.С.** Golomb M.L. Chem. Comm.1970. – P.1523.
7. **Волштейн Л.Ф.** Хлороплатиниты монометиониновых комплексов двухвалентной платины / Л.М. Волштейн, М.Ф. Могилевкина // Журн. неорг. химии. – 1965. – Т.10, С.542.
8. **Волштейн Л.Ф.** Диметиониновые циклические комплексы двухвалентной платины / Л.М. Волштейн, Л.Ф. Крилова, М.Ф. Могилевкина // Журн. неорг. химии. – 1967. – Т.12, №6. – С.1582–1587.
9. **Волштейн Л.Ф.** Взаимодействие метионина с хлоридом 2-го основания Рейзе / Л.М. Волштейн, Л.Ф. Крилова, М.Ф. Могилевкина // Журн. неорг. химии. – 1965. – Т.10, С.1976.
10. **Chandrasekharan M.** Cysteine Complexes of Palladium (II) and Platinum (II) / M.R. Udupa, G. Aravamudan // Inorg. Chim. Acta . 1973. – v.7. – №1. – P.88-89.
11. **Волштейн Л.Ф.** Комплексные соединения платины(II) с цистеином / Л.М. Волштейн, Л.Ф. Крилова // Журн. неорг. химии. – 1976. – Т.21, №8. – С.2250–2258.
12. **Гасанов Х.И.** Синтез и исследование комплексов Pt(II) с D-пеницилламином / Х.И. Гасанов, Дж.И. Марзан, С.С. Фатуллаева, Н.А. Иванова, И.А. Ефименко // Коорд. хим. – 1998. – Т.24, №6. – С.453–437.
13. **Волштейн Л.С.** О комплексных соединениях двухвалентной платины с гликоколом / Л.М. Волштейн, Х.И. Володина // Журн. неорг. химии. – 1960. – Т.5, №9. – С.1948–1953.
14. **Виниченко И.Г.** Хелатообразование в системе калий –тетрахлоропалладат-цистин./ И.Г. Виниченко Г.Д. Зегжда, А.В. Бондаренко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т.70, №4. – С. 84–87.
15. **Бондаренко Г.В.** Комплексы палладия(II) и платины (II) с цистином // Чугаевська конференція. – 2007. – С. 245.

*Надійшла до редколегії 15.12. 09*

УДК 546.76

**О.О.Чернушенко, Н. Старікова**

*Дніпропетровський національний університет ім.Олеса Гончара*

## **БУДОВА МЕТИОНІНОВИХ КОМПЛЕКСІВ ХРОМУ(III)**

Синтезовано комплексні сполуки хрому (III) з моно- та бідентатно координованим метионіном. Порівняння фізико-хімічних даних показало, що бідентатна координація амінокислоти реалізується завдяки COO<sup>-</sup> та -NH групам, а монодентатна – тільки COO<sup>-</sup>.

Зростання інтересу останнім часом до функціонування хрому(III) в екосистемах, з одного боку пов'язаний з його відомою токсичністю, яка досить істотна в умовах Придніпровського регіону, котрий характеризується багаторічними неконтрольованими промисловими викидами Хрому в екосферу; з іншого боку, Хром є