

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.Олесья 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

постійним мінеральним компонентом тканин рослин, тварин і людей, хоча концентрація його невелика й змінна. Більшість вивчених тканин дорослих людей містять 0.02–0.04 мг/кг Хрому на суху речовину тканини. Найбільша кількість Хрому виявлена у печінці, залозах внутрішньої секреції й кишечнику. Відомо, що дефіцит Хрому є одним з основних факторів розвитку атеросклерозу. Мікроелемент Хром відіграє важливу роль у вуглеводному й жировому обміні. Препарати Хрому нормалізують толерантність до глюкози й знижують рівень холестерину у сироватці крові.

Раніше нами було розпочато систематичне вивчення виділених в індивідуальному стані різних типів комплексів хрому(III) з амінокислотами. Показано, що в кислих середовищах утворюються комплекси з монодентатно координованими амінокислотами, а в нейтральних – з бідентатно [1,2].

Для продовження цих досліджень певний інтерес представляли комплексні сполуки з ще однією амінокислотою, яка утримує у своєму складі Сульфур – метіоніном.

Синтез трис-метионінату хрому(III) проводили у водних розчинах взаємодією хлориду хрому(III) з нейтралізованим калій гідроксидом метіоніном, а діаквахлоротриметионінату хрому(III) – хлориду хрому(III) з метіоніном у кислому середовищі. Отримані речовини погано розчинні в ефірі, дуже добре розчинні у воді та спирті. Координаційна формула для комплексів була виведена на основі даних ІЧ-спектроскопії (Specord 75 IR, таблетки KBr), електронної спектроскопії (СФ – 46, водні розчини концентрації  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  моль/л) і кондуктометричних вимірювань (місток Р – 58), водні розчини концентрацією  $10^{-3}$  моль/л у термостатованій комірці с платиновими електродами). Виділені в індивідуальному стані комплекси з моно- та бідентатною координацією метіоніну досліджувалися методом електронної спектроскопії.

Інтерпретуючи одержані дані, насамперед необхідно відзначити, що іон  $\text{Cr}^{3+}$  описується електронною конфігурацією  $d^3$ , котрій відповідають два кватертних терма  ${}^4F$  і  ${}^4P$  і п'ять дублетних  ${}^2P$ ,  ${}^2D$ ,  ${}^2F$ ,  ${}^2G$ ,  ${}^2H$ . В октаедричному полі основний терм  ${}^4F$  розщеплюється з утворенням рівнів  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g}$ ,  ${}^4T_{2g}$ , кватертний терм  ${}^4P$  залишається без змін, даючи кватертний триплет  ${}^4T_{1g}(P)$ . Основний стан  ${}^4A_{2g}$  є орбітальним синглетним, який виникає з конфігурації  $(t_{2g})^3$ . Іншим станом цієї конфігурації є дублетні стани  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$ .

Наступною конфігурацією є  $(t_{2g})^2e_g$ , які відповідають кватертні терми  ${}^4T_{1g}$  і  ${}^4T_{2g}$ . Тому в октаедричних комплексних сполуках хрому(III) у видимій області спостерігаються дві смуги, що відповідають переходам  ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  і  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ . В УФ області розташовується ще одна смуга  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ . Крім цих дозволених за спіном переходів в октаедричних комплексних сполуках хрому(III) спостерігають і слабку смугу, викликану переходом зі зміною мультиплетності  ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$ . Відзначені переходи спостерігаються й у метіонінових комплексах хрому(III) з монодентатно координованим та бідентатно координованим лігандом.

В електронному спектрі поглинання комплексу  $[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  відзначаються смуги, зумовлені d-d переходами, дозволеними за спіном  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $40000 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $24100 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $18000 \text{ cm}^{-1}$ . Для комплексу з бідентатною координацією амінокислоти відзначається невеликий зсув смуг d-d переходу у височастотну область. В електронному спектрі поглинання комплексу  $[\text{Cr}(\text{Met})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  відзначаються смуги, зумовлені d-d переходами, дозволеними за спіном  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $38400 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $23800 \text{ cm}^{-1}$ ,  ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$   $17600 \text{ cm}^{-1}$ .

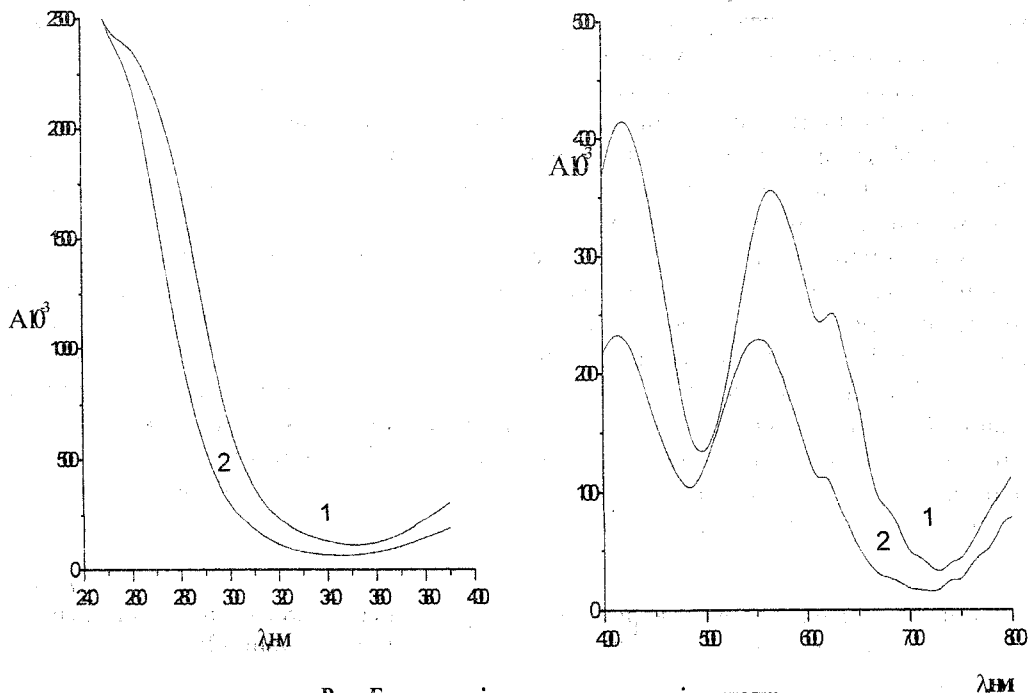


Рис. Електронні спектри комплексів складу:  
 1 –  $[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ; 2 –  $[\text{Cr}(\text{Met})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Для кількісної характеристики спектрів були розраховані величини параметрів розщеплення  $Dq$ , і відповідно  $B$  і  $\beta$ . Результати розрахунку наведені в таблиці 1. Менший вклад ковалентності у зв'язок спостерігається в трис-метіонінаті хрому(III).

Таблиця 1  
 Параметри кристалічного поля метіонінових комплексів хрому(III)

СПОЛУКА	Перехід	$\lambda$ , нм	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$Dq$	$B$	$\beta$	$\beta^0$ , %
$[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$	250	40000	1800	365	0.355	64.48
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$	415	24100				
	${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$	555	18000				
$[\text{Cr}(\text{Met})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$	260	38400	1760	598	0.580	41.94
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$	420	23800				
	${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$	565	17600				

За даними ІЧ-спектрів одержаних комплексів хрому(III) з метіоніном встановлено, що місцем монодентатної координації метіоніну в  $[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  є зв'язок Cr-O, а бідентатної в  $[\text{Cr}(\text{Met})_3]$  є зв'язок Cr-O та Cr-N. Донорні центри метіоніну, координованого бідентатно встановлені за слюдуючими даними:

1. Відсутні смуги поглинання валентних коливань протонованої карбоксильної групи  $\nu(\text{COOH})=1730 \text{ cm}^{-1}$ .

2. Відмічається значна різниця симетричних та асиметричних валентних коливань карбоксильної групи ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=290 \text{ cm}^{-1}$ ), характерна для координованого карбоксилу [3].

3. На зв'язок металу з аміногрупою вказує смуга поглинання валентних коливань аміногрупи з максимумами при  $3190\text{ см}^{-1}$  і  $3070\text{ см}^{-1}$  в  $[\text{Cr}(\text{Met})_3]$  [4] та смуга валентних коливань зв'язку М-N при  $496\text{ нм}$ .

Відповідно до одержаних результатів (табл.3), у спектрі  $[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  спостерігається набір частот, що характерні для протонованої та незв'язаної з металом аміногрупи  $-\text{NH}_3^+$ -групи: широка смуга при  $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ,  $1520\text{ см}^{-1}$ . Підсилюється смуга поглинання при  $1480\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням протонованої аміногрупи (смуга  $\delta(\text{NH}_3^+)$ ).

Координація за допомогою Оксигену підтверджується появою у спектрі комплексної смуги  $510\text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням Cr-O, яка відсутня у спектрі вільних амінокислот [4; 5]. У досліджуваного триметіоніохлоро-діаквахром(III) хлориду  $[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$  практично не спостерігається сильної смуги при  $1750\text{ см}^{-1}$ . Значна різниця частот антисиметричного й симетричного валентних коливань  $-\text{COO}^-$  групи вказує на координований характер карбоксилу в комплексах з монодентатно координованим лігандом ( $\Delta=1680\text{--}1370=310\text{ см}^{-1}$ ). Таким чином, одержані результати свідчать про монодентатну координацію амінокислот за допомогою Оксигену карбоксильної групи.

Таблиця 2

Величини еквівалентної електропровідності розчинів амінокислотних комплексів хрому(III) ( $C_{\text{комп}}=10^{-3}$  моль/л,  $15^\circ\text{C}$ , час до вимірювання 120 с.)

Сполука	$\mu$ $\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$	pH	$\mu\text{H}^+$ $\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$	$\mu - \mu\text{H}^+$ $\text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$
$[\text{Cr}(\text{HMet})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$	400	3.3	105	296
$[\text{Cr}(\text{Met})_3]$	5,6	6.5	–	5,6

У зв'язку зі значними кислотними властивостями розчинів сполук, у величину молярної електропровідності вносили виправлення на внесок іонів водню. Вимірювання електропровідності були виконані через дві хвилини після приготування розчинів (табл.2). Три-метіоніат хрому(III) є незарядженою часткою – неелектроліт, комплекс з монодентатно координованим метіоніном є трійним електролітом, тобто заряд комплексного йону +2.

### Бібліографічні посилання

1. Чернушенко Е.А. Разнолигандные тиаминокислотные комплексы хрома (III). / Е.А.Чернушенко, И.Г.Виниченко, Г.Д.Зегжда, А.Б.Вишникин. – К., 1996. – 10 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 24.10.96, № 2050 – Ук. 96 // Библиографическое описание работы опубликовано в библиографическом указателе ВИНТИ РАН №1(301)№6/о 113, 1997.
2. Чернушенко Е.А. Синтез амінокислотних різнолігандних комплексів хрому (III) із різним типом координації. / Е.А. Чернушенко, И.Г. Виниченко, Г.Д. Зегжда. // I Всеукраїнська конференція «Сучасні проблеми неорганічної хімії». Тези доповідей 12-14 вересня 1999 р. Київ. –1999. – С.48.
3. Координаційна хімія. / В.В. Скопенко, В.Я. Зуб – К., 2002. – С.332.
4. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М., 1966. – С.219.
5. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами – М., 1963. – С.337.

Надійшла до редколегії 15.01.09