

**Н. В. Чорненька**, член-корреспондент НАН Украины **В. И. Пехньо**,  
академик НАН Украины **С. В. Волков**

## Синтез и строение координационного соединения палладия (II) с $\beta$ -амидом аспарагиновой кислоты

*Синтезовано комплекс палладію (II) з  $\beta$ -амідом аспарагінової кислоти. За даними ЯМР, ІЧ та ЕСП спектроскопії запропоновано бідентатну координацію молекул ліганду до-норними атомами азоту та кисню, що формують внутрішній координаційний вузол комплексу  $[\text{Pd}2\text{N}_{\text{амін}}2\text{O}_{\text{карб}}]$  плоскоквадратної транс-будови.*

Несмотря на огромное количество известных и детально охарактеризованных координационных соединений благородных металлов интерес исследователей к их синтезу и изучению не уменьшается. В последнее время стали привлекательными комплексы, лигандами в которых выступают биоактивные природные вещества, в том числе аминокислоты и, в частности, аспарагин (для него установлена противоопухолевая активность [1]). Объединение в составе координационного соединения металла комплексообразователя — иона палладия (II) и полидентатного лиганда — аспарагина представляет научный и практический интерес, поскольку такое соединение в литературе не описано и является перспективным как противоопухолевая субстанция лекарственного препарата.

В процессе работы исследовано взаимодействие палладия (II) с  $\beta$ -амидом L-аспарагиновой кислоты и установлено строение нового координационного соединения.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходных материалов использовали дихлористый палладий ( $\text{PdCl}_2$ ) и  $\beta$ -амид L-аспарагиновой кислоты (L-аспарагин) марки “ч. д. а”.

ИК-спектры снимали в таблетках с KBr на спектрометре “Specord-80M”, а электронные спектры поглощения — на приборе “Specord-40M”, ЯМР-спектры записывали на ЯМР-спектрометре “Bruker NMR 400 MHz”.

Соединения синтезировали при комнатной температуре в водном растворе при соотношении  $\text{Pd}^{2+} : \text{L}^- = 1 : 2$ . Спустя 2 сут из раствора осаждались пластинчатые светло-желтого цвета кристаллы, которые затем промывали бидистиллированной водой, этанолом и сушили при 40–50 °С.

**Обсуждение результатов.** В амидах аминокислот в составе молекулы три потенциальных донорных атома — азот амино- и амидогрупп и кислород карбоксильной группы. Донорные свойства азота аминогруппы (электронное состояние  $sp^3$ ) проявляются в большей степени, чем амидогруппы (электронное состояние  $sp^2$ ), поскольку свободная электронная пара атома азота в первом случае более подвижна, чем во втором, где та же пара электронов расположена на  $p$ -орбитали. В результате этого она смещена в сторону атома углерода и амидный атом азота в меньшей степени способен образовывать связь по донорно-акцепторному механизму [2].

В системе палладий (II) — аспарагин — вода в зависимости от условий синтеза можно ожидать образование координационных соединений с моно- (атом азота аминогруппы) или бидентатно (атомами азота и кислорода амино- и карбоксильной групп) молекулами аспарагина ( $\text{HAsn}$ ). Следовательно, внутренняя координационная сфера может быть дополнена и молекулами воды, и ионами хлора.

Индивидуальные аминокислоты и металлокомплексы с их участием склонны к так называемому стеклованию [3], что наблюдалось нами в процессе синтеза и сильно затрудняло выделение их в кристаллическом виде для проведения рентгеноструктурного анализа. Поэтому вывод о строении синтезированного нами комплекса сделан на основе данных ЯМР, колебательной спектроскопии и спектров электронного поглощения.

ЯМР-спектры для исходной аминокислоты (рН 3,89) и синтезированного комплекса (рН 4,54) снимали в дейтерированной воде ( $D_2O$ ). На спектре аминокислоты видны два мультиплета, соответствующие СН- и  $CH_2$ -группам,  $NH_2$ -группа быстро дейтерируется, поэтому не фиксируется отдельным сигналом. Полученные нами данные следующие: для  $\alpha$ -атома углерода сигнал представлен как дублет дублета с  $\delta$ , равной, м. д.: 4,100; 4,088; 4,086 и 4,074, а для  $\beta$ -атома — как мультиплет с  $\delta$ , равной, м. д.: 3,055; 3,048; 3,013; 3,006; 2,963; 2,944; 2,921 и 2,902. Наличие мультиплета в сигнале, соответствующем  $CH_2$ -группе, можно объяснить влиянием соседней амидной группы.

На ЯМР-спектре синтезированного комплекса палладия (II) с аспарагином видны два уширенные сигналы: 5,120–4,960 м. д. и 3,940–3,840 м. д., соответствующие СН- и  $CH_2$ -группам. Отсутствие мультиплетов и смещение сигналов в сторону более слабого поля по сравнению с сигналами СН- и  $CH_2$ -групп в лиганде обязано образованию комплекса палладия (II) с аспарагином.

С целью определения координации в молекуле синтезированного комплекса палладия (II) с аспарагином ( $Pd(Asn)_2$ ) были сняты электронные спектры поглощения водных растворов с концентрацией комплекса  $Pd(Asn)_2$  —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  ( $Pd^{2+} : L^- = 1 : 2$ ) без добавления лиганда и при концентрации аспарагина  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  в избытке лиганда  $Pd^{2+} : L^- = 1 : 4$  в кислых растворах (рН 3,5 и рН 5,5 соответственно).

Для комплексов палладия (II) характерно преимущественно плоскоквадратное строение координационного узла [4]. В электронных спектрах поглощения комплексов палладия (II) плоскоквадратного строения возможны три спин-разрешенные  $d-d$ -переходы, значения энергий которых близки, что обуславливает наличие в спектрах одной широкой полосы поглощения, расположение последней зависит от атомов-доноров лигандного окружения центрального атома [5–8]. В случае синтезированного комплекса зафиксирована именно такая широкая полоса поглощения в области  $31120 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающая плоскоквадратное строение координационного узла.

Вывод о составе лигандного окружения центрального атома сделан путем сравнения значений экспериментально установленной частоты максимума полосы поглощения с теоретически рассчитанными для различных хромофоров по формуле  $\nu_{\max} = n_i \cdot \nu_i$ , где  $n_i$  — количество донорных атомов каждого типа;  $\nu_i$  — величина инкрементов для донорных атомов каждого типа (табл. 1). С учетом условий синтеза для теоретически наиболее возможных хромофоров рассчитывали координационный узел палладия (II) различного состава, в том числе с моно- и бидентатно координированным аспарагином, используя известные величины инкрементов  $\nu_{\max}$ : Cl — 5170;  $O_{H_2O}$  — 6580;  $O_{\text{карбокс}}$  — 6770;  $N_{\text{амин}}$  — 8460 [9].

Как видно из данных табл. 1, наиболее удовлетворительно экспериментальному значению  $\nu_{\max}$ , равному  $31120 \text{ см}^{-1}$ , соответствует расчетное значение  $30460 \text{ см}^{-1}$  для хромофора  $Pd2N_{NH_2}2O_{\text{карбокс}}$ , что может свидетельствовать о синтезе плоскоквадратного строения координационного соединения палладия (II), в котором две молекулы аспарагина координированы бидентатно атомами азота аминогруппы и кислорода карбоксильной группы.

ИК-спектры записывали в широкой области волновых чисел от 4000 до  $200 \text{ см}^{-1}$ . Вид полученных спектров удовлетворительно совпадает с характеристичными колебательными

частотами спектров аминокислот, приведенными в публикациях [10–12]. К сожалению, ИК-спектр для комплекса палладия (II) с аспарагином в литературных источниках не приведен. В ИК-спектрах видны максимумы, отвечающие за структуру лиганда. В высокочастотной области спектра аминокислоты наблюдаются по два валентных (симметричные  $\nu_s$  и асимметричные  $\nu_{as}$ ) колебания простых NH связей амидной группы, которым соответствуют полосы поглощения 3462 и 3401  $\text{см}^{-1}$ , и аминной группы — 3116 и 2936  $\text{см}^{-1}$ . Деформационные ( $\delta$ ) колебания NH связи амидной группы проявляются в спектре в области 1641  $\text{см}^{-1}$  (полоса амид II) и 1430  $\text{см}^{-1}$  (полоса амид III). Валентные колебания карбонильной группы (C=O) амида обнаружены в области 1688  $\text{см}^{-1}$  (полоса амид I). Максимум поглощения 1580  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаемый в спектре аспарагина, соответствует деформационным колебаниям ( $\text{NH}_3^+$ ) для аминокислот, что подтверждает цвиттер-ионную форму аспарагина [1, 12–14].

На спектре комплекса палладия (II) с аспарагином видны максимумы 3462 и 3440  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие валентным симметричным и асимметричным колебаниям (NH) амидной группы. Частоты 3300 и 3064  $\text{см}^{-1}$  отвечают валентным ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ ) колебаниям аминной NH-группы. Деформационные колебания амидной NH-группы видны при 1641 (полоса амид II) и 1426  $\text{см}^{-1}$  (полоса амид III). Валентные колебания карбонильной группы (C=O) наблюдаются при 1684  $\text{см}^{-1}$  (полоса амид I), а максимум при 1644  $\text{см}^{-1}$  в спектре комплекса палладия (II) с аспарагином подтверждает тот факт, что лиганд находится в виде цвиттер-ионной формы аспарагина.

При интерпретации ИК-спектров наиболее информативны области 4000–2500  $\text{см}^{-1}$  и 2500–1500  $\text{см}^{-1}$  [12], а область 1500–500  $\text{см}^{-1}$  — так называемая область отпечатков пальцев, так как именно в последней наблюдаются полосы и их интенсивности, отвечающие каждому конкретному органическому соединению. Отнесение всех полос поглощения в полученных спектрах нами не идентифицировалось, а рассматривались только характеристичные полосы для исходной аминокислоты и синтезированного комплекса (табл. 2).

Известно [11, 15], что PdN и PdO связям отвечают максимумы полос в низкочастотной области спектра, которые часто трудно распознать по причине смешивания с другими скелетными колебаниями. Тем не менее после сопоставления полос поглощения в спектрах аминокислоты и палладиевого комплекса видны максимумы 476 и 439  $\text{см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре исходной аминокислоты, которые отнесены нами к валентным колебаниям PdN и PdO связей соответственно, что удовлетворительно совпадает с данными для комплекса палладия (II) с аминокислотами [15].

Наличие в спектре по одной полосе PdN и PdO связей косвенно указывает на *транс*-изомерную форму синтезированного комплекса [15]. Для доказательства этого суждения была использована качественная тиокарбамидная реакция Н. С. Курнакова [4]. С добавлением

Таблица 1. Состав хромофора и значение максимума полосы поглощения ряда комплексов палладия (II)\*

Состав комплексной частицы	Хромофор	$\nu_{\text{max расч.}}, \text{см}^{-1}$
[PdAsn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	PdN <sub>NH<sub>2</sub></sub> O <sub>карбок</sub> O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	28390
[Pd(Asn) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Pd2N <sub>NH<sub>2</sub></sub> 2O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	30080
[Pd(Asn) <sub>2</sub> ]	Pd2N <sub>NH<sub>2</sub></sub> 2O <sub>карбок</sub>	30460
[Pd(Asn) <sub>4</sub> ]	Pd4N <sub>NH<sub>2</sub></sub>	33840
[Pd(Asn) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Pd2N <sub>NH<sub>2</sub></sub> 2Cl	27260
[Pd(Asn) <sub>2</sub> ClH <sub>2</sub> O]	Pd2N <sub>NH<sub>2</sub></sub> ClO <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	28670
[PdAsnCl <sub>2</sub> ]	PdN <sub>NH<sub>2</sub></sub> 2O <sub>карбок</sub> . 2Cl	25570

\*Заряды комплексных частиц не приведены.

Таблица 2. Частоты и отнесение полос ИК-спектров аспарагина и диаспарагинового комплекса палладия (II)

Литературные данные полос поглощения, см <sup>-1</sup>	HAsn*	Pd(Asn) <sub>2</sub> *	Отнесение полос поглощения
3530, по [13]; 3500–3400, по [14]; 3500–3300, по [12]; 3116, по [1]	3462 и 3401	3462 и 3440	$\nu_s$ и $\nu_{as}$ NH в амидной группе
3500–3300, по [13]; 3500, по [14]; 3500–3300, по [12]; 3455–3382, по [1]	3116 и 2936	3300 и 3064	$\nu_s$ и $\nu_{as}$ NH в аминной группе
1650, по [13]; 1690, по [14]; 1700–1630, по [12]; 1682, по [1]	1688	1688	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (Амид I)
1650–1620, по [13]; 1600, по [14]; 1650–1590, по [12]; 1644, по [1]	1641	1641	$\delta(\text{NH})$ (Амид II)
1660–1610, по [13]; 1669–1610, по [12]	1580	1644	$\delta(\text{NH}_3^+)$ для аминокислот, содержащих NH <sub>2</sub> -группу
1429, по [1]	1430	1426	$\delta(\text{NH})$ (Амид III)
550, по [15]	—	476	$\nu(\text{Pd}-\text{N})$
420, по [15]	—	439	$\nu(\text{Pd}-\text{O})$

\*Экспериментальные данные.

холодного насыщенного раствора тиокарбамида к синтезированным кристаллам диаспарагинового комплекса получили раствор желтой окраски, а затем и осадок ярко-желтого цвета, что является качественной реакцией на *транс*-изомерную форму комплекса.

Таким образом, данные колебательной спектроскопии подтверждают вывод об образовании координационного соединения палладия (II) с аспарагином, в котором две молекулы лиганда координированы бидентатно донорными атомами азота аминогруппы и кислорода гидроксильной группы.

1. Боев Р. С., Буркова В. Н., Терентьева Г. А. Новое вещество из корней лопуха // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : Материалы II Всерос. конф., 21–22 апр. 2005 г. – Барнаул: Изд-во Алтай. ун-та, 2005. – Кн. 1. – С. 311–316.
2. Слесарев В. И. Химия: Основы химии живого : Учеб. для вузов. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2005. – 784 с.
3. Болотин С. Н., Буков Н. Н., Волынкин В. А., Панюшкин В. Т. Координационная химия природных аминокислот. – Москва: Изд-во ЛКИ, 2008. – 240 с.
4. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – Ленинград: Химия, 1971. – 623 с.
5. Ливьер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – Ч. 1. – 491 с.
6. Буслаева Т. М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах: палладий, платина, родий, иридий // Коорд. химия. – 1999. – 25, № 3. – С. 165–176.
7. Elding L. J. Palladium (II) chelate complexes. Stabilities and spectra of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes // Inorg. Chem. Acta. – 1972. – 6. – P. 647–650.
8. Elding L. J., Olsson L. F. Electronic absorption spectra of square-planar chloro-aqua and bromo-aqua complexes of palladium (II) and platinum (II) // J. Phys. Chem. – 1978. – 82. – P. 69–74.
9. Яцимирский К. Б., Козачкова А. Н. Определение состава хромофоров комплексов палладия (II) на основе данных спектроскопии // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. – № 11. – С. 57–61.
10. Панюшкин В. Т. Редкоземельные элементы – химические зонды // Сорос. образов. журн. – 2000. – 9. – С. 49–53.
11. Преч Э., Бюльманн Ф., Афольтер К. Определение строения органических соединений. – Москва: Мир. – 2006. – 439 с.
12. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щужин А. О., Федуллина Т. Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений : Учеб. пособие. – Санкт-Петербург: Темплан, 2007. – 39 с.
13. Казизица Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Москва: Высш. шк., 1971. – 263 с.

14. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 209 с.
15. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 505 с.

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

*Поступило в редакцию 13.07.2009*

**N. V. Chornen'ka**, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Pekhn'o**,  
Academician of the NAS of Ukraine **S. V. Volkov**

### **Synthesis and structure of a coordination compound of palladium (II) with aspartic acid $\beta$ -amide**

*A complex of palladium(II) with aspartic acid  $\beta$ -amide has been synthesized. On the basis of results of NMR-, IR-, and electron absorption spectroscopies, the bidentate coordination of ligand molecules by nitrogen and oxygen donor atoms, which form an internal coordination unit of the complex [Pd<sub>2</sub>N<sub>amine</sub>2O<sub>carbox</sub>] with square-planar trans-structure, is proposed.*