

УДК 541.6:547.13:546.74

**КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С ЦИТОЗИНОМ И ТРЕОНИНОМ:  
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ****Д.В. Пугачев<sup>1</sup>, Н.Я. Есина<sup>1</sup>, М.Н. Курасова<sup>1</sup>, Е.А. Фортальнова<sup>1</sup>, Н.У. Венковский<sup>1</sup>,  
В.А. Лазаренко<sup>2</sup>, А.Л. Тригуб<sup>2</sup>, В.Н. Хрусталеv<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

E-mail: dmpugachev@mail.ru

<sup>2</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Статья поступила 30 ноября 2016 г.

С доработки — 2 февраля 2017 г.

Синтезированы и исследованы однородно- и разнолигандные комплексы состава:  $[\text{Ni}(\text{Cyt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{Thr}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Ni}(\text{Thr}^-)(\text{Cyt})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ . Методами ИК спектроскопии установлено, что цитозин в комплексных соединениях бидентатен (кислород группы С=О и N3 гетероцикла), треонин взаимодействует с ионом Ni(II) за счет амино- и карбоксильной групп. На основании результатов EXAFS, XANES спектроскопии предложены модели атомной структуры исследуемых соединений.

DOI: 10.26902/JSC20170707

**Ключевые слова:** комплексные соединения никеля, треонин, цитозин, EXAFS, XANES.**ВВЕДЕНИЕ**

За последние два десятилетия координационная химия переходных элементов получила значительное развитие. Одна из причин заключается в том, что соединения переходных элементов обладают уникальными физическими и химическими свойствами, обусловившими их широкое практическое применение во многих областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Большое внимание уделяется синтезу новых соединений меди, марганца, кобальта, никеля, которые являются микроэлементами в растительных и животных организмах и необходимы для их нормального функционирования.

Координационные соединения микроэлементов с азотсодержащими лигандами составляют обширный класс неорганических соединений. Известно, что координационные соединения этого типа обладают рядом интересных свойств; некоторые из них имеют высокую реакционную способность и являются своеобразными активными комплексами [ 1, 2 ].

Комплексные соединения Ni(II), где лигандами являются аминокислоты, пиримидиновые и пуриновые основания [ 3—7 ], интересны для исследований. Синтез и изучение таких комплексных соединений позволяют найти соединения, обладающие потенциально биологической и медицинской активностью. Совокупность биоэффектов никеля(II) и фармакологически активных лигандов, входящих в состав координационных соединений, очень часто приводит к уменьшению токсичности, а также увеличению биологической активности по сравнению с неорганическими солями. Причем биоэффект никеля(II), связанного в хелатный комплекс, зависит не только от концентрации металла, вводимого в организм, но и от природы координированного лиганда, а также от многих других факторов.

Учитывая вышеизложенное, представлялась актуальной задача синтезировать комплексы никеля(II) с цитозином ( $C_4H_5N_3O$ —Cyt) и треонином ( $C_4H_9O_3N$ —Thr), изучить строение данных соединений с целью дальнейших исследований взаимосвязи строения соединений с их свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезированные вещества анализировали на содержание никеля [ 8 ], азота, углерода и водорода методом элементного микроанализа на приборе автоматический CHNS-анализатор Eurovector EA-3000.

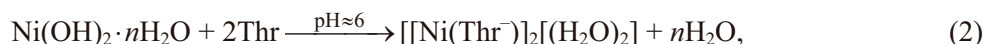
Термограммы полученных соединений записывали на термоанализаторе SDT Q600 (Т.А. Instruments, США) при нагревании от 20 до 800 °С. Для анализа использовали керамические тигли и платина-платинородиевые термопары. Скорость нагрева 5 град./мин.

Инфракрасные спектры поглощения исходных веществ и полученных комплексных соединений были сняты на спектрофотометре Thermo Scientific Nicolet™ 6700 в таблетках бромида калия в области 400—4000  $cm^{-1}$ .

Рентгеновские спектры поглощения получены на станции СТМ [ 9 ] Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований. Энергия электронов в накопительном кольце 2,5 ГэВ и средний ток при проведении экспериментов был равен 80  $\mu A$ . Измерение спектров выполнено в режиме пропускания, т.е. когда измеряется интенсивность рентгеновского пучка до и после образца, при этом используются газонаполняемые ионизационные камеры. Первичную обработку рентгеновских спектров поглощения (вычитание предкраевого и послекраевого фонов, нормализация спектра), а также подгонку модельных EXAFS спектров выполняли по стандартной процедуре с использованием пакета программ Iffefit 1.2.11d [ 10 ]. Фурье-преобразование спектров выполнено с использованием функции  $\chi(k)$  с дополнительным весовым множителем  $k^2$  в диапазоне 3—14  $\text{\AA}^{-1}$ . Подгонку выполняли в пространстве  $R$ , в диапазоне 1,3—3,0  $\text{\AA}$ . Параметр  $S_0$ , указывающий уменьшение амплитуды фотоэлектронной волны, принят равным 0,95 и не варьировался. При подгонке варьировали расстояния до поглощающего атома и параметры Дебая—Валлера. Координационные числа подбирали таким образом, чтобы после оптимизации остальных структурных параметров (расстояния и параметры Дебая—Валлера), достигалось наилучшее значение  $R$ -фактора.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По апробированным методикам были синтезированы следующие соединения Ni(II):



Синтезированные комплексы выделены в виде порошков изумрудного цвета, гигроскопичны, растворимы в воде, труднорастворимы в этаноле, нерастворимы в эфире и хлороформе. Химический состав выделенных соединений подтвержден химическим анализом (найденно/расчитано): Ni 14,2/15,1, С 23,9/24,8, N 20,8/21,7, H 3,2/3,6 (1); Ni 16,9/17,7, С 28,2/29,0, N 7,7/8,5, H 5,7/6,0 (2); Ni 15,7/16,3, С 26,1/26,7, N 14,8/15,6, H 4,5/4,7 (3).

Термическая деструкция всех изученных комплексных соединений никеля(II) протекает однотипно (рис. 1). Эндотермические эффекты при температурах 100—200 °С связаны с удалением воды. Процесс дегидратации сопровождается плавлением, удалением HCl (для комплексов никеля(II) с цитозином) и началом разложения органической составляющей. В температурном интервале 300—500 °С можно отметить несколько сильных экзотермических эффектов, связанных с дальнейшим разложением и выгоранием органической части молекул, сопровождаемым основной потерей массы. Конечным продуктом термолитического разложения является оксид никеля с примесями элементарного углерода. Следует отметить взрывной характер термического раз-

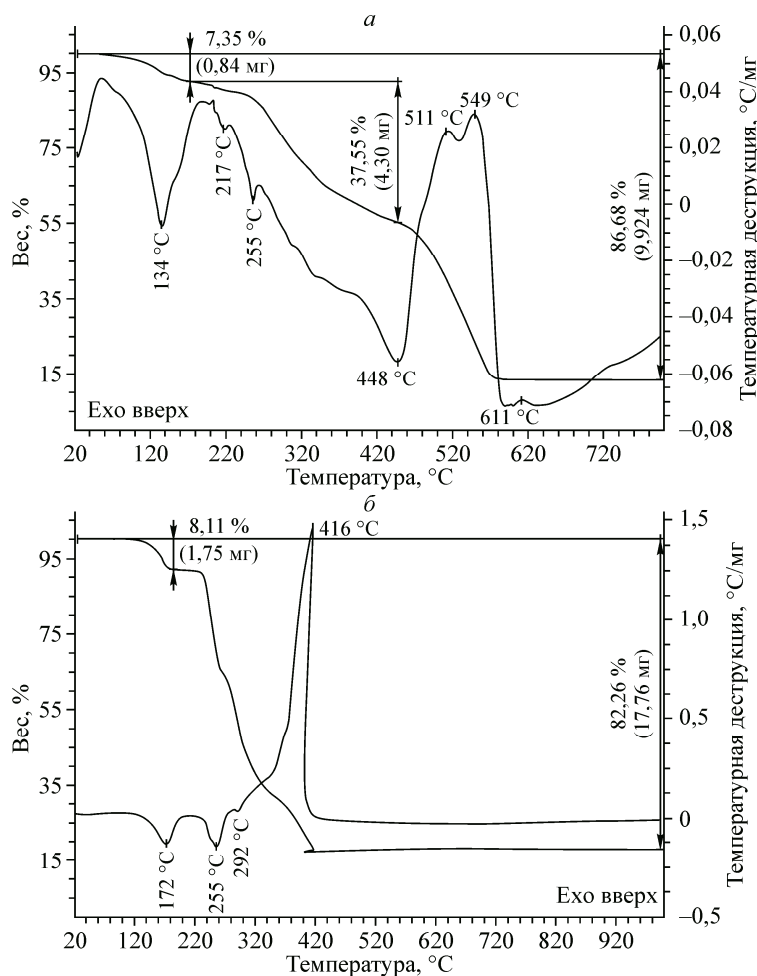
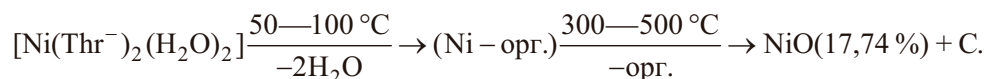
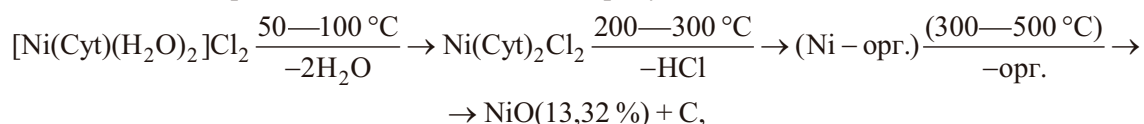


Рис. 1. Термограмма соединения  $[\text{Ni}(\text{Cyt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  (а) и  $[\text{Ni}(\text{Thr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (б)

ложения исследуемых соединений, особенно соединения никеля(II) с цитозином. Этим объясняется сложность определения массы конечного продукта NiO



Интерпретацию ИК спектров поглощения проводили на основании литературных данных по отнесению частот в спектрах исходных веществ и аналогичных соединений [11]. Анализ ИК спектров показал изменение положения полос поглощения, относящихся к колебаниям координационных центров лигандов. Данные представлены в табл. 1—3.

Полосы поглощения при 3382 и 3171  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям связи N—H экзоциклической группы  $\text{NH}_2$ , почти не испытывают смещения по сравнению со спектром исходного лиганда, свидетельствуя, что группа цитозина  $\text{NH}_2$  не участвует в координации с ионом Ni(II). Взаимодействие цитозина с ионом Ni(II) происходит за счет N3 гетероцикла и кислорода группы C=O.

Треонин взаимодействует с ионом Ni(II) с образованием хелата.

Характер взаимодействия иона Ni(II) с лигандами при образовании разнолигандного комплексного соединения не меняется.

Т а б л и ц а 1

Волновое число максимумов ( $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения  
комплексного соединения [ 1 ]  $[\text{Ni}(\text{Cyt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  и свободного цитозина

Группа	Колебание	Полоса поглощения лиганда, $\text{см}^{-1}$	Полоса поглощения комплексного соединения, $\text{см}^{-1}$
Экзоциклическая группа $\text{NH}_2$		3382, 3171	3326, 3183
$\text{C}=\text{O}$	$\nu$	1662	1731
$\text{C}=\text{N}$	$\nu$	1614	1654
Пиримидиновое кольцо	$\nu$	1466, 1364, 1277	1446, 1368, 1297

Т а б л и ц а 2

Волновое число максимумов ( $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения  
комплексного соединения [ 2 ]  $[\text{Ni}(\text{Thr}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и свободного треонина

Группа	Колебание	Полоса поглощения лиганда, $\text{см}^{-1}$	Полоса поглощения комплексного соединения, $\text{см}^{-1}$
$\text{COO}^-$	$\nu_{\text{as}}$	1590	1615
$\text{COO}^-$	$\nu_{\text{symm}}$	1435	1407
$\text{N}-\text{H}$ , $\text{O}-\text{H}$ , $\text{C}-\text{H}$	$\nu$	3500—2500 с макс. при 2975	3306, 3252, 2972
$\text{NH}_3^+$	$\nu$ обертон	2050	Нет
$\text{NH}_2$	$\delta$	Нет	1584, 1155, 1003
$\text{C}-\text{N}$	$\nu$	1093	1045

Т а б л и ц а 3

Волновое число максимумов ( $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения  
комплексного соединения [ 3 ]  $[\text{Ni}(\text{Thr}^-)(\text{Cyt})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$  и свободных лигандов

Группа	Полоса поглощения лиганда, $\text{см}^{-1}$	Полоса поглощения комплексного соединения, $\text{см}^{-1}$
Экзоциклическая группа $\text{NH}_2$	3382, 3171	3360, 3167
$\text{C}=\text{O}$	1620	1727
$\text{C}=\text{N}$	1614	1594
$\text{COO}^-$	1590(as), 1435(sym)	1635, 1439
$\text{NH}_3^+$	2050	Нет
$\text{NH}_2$	Нет	1516, 1113, 1004

**Область XANES.** На рис. 2 представлены XANES спектры изучаемых образцов измеренные на  $K$ -крае никеля. При переходе от образца в твердой фазе к водному раствору наблюдается рост первого пика в спектре, так называемой "белой линии". Данное изменение в спектрах обычно связывают с уменьшением разброса по расстояниям для первой координационной сферы, происходящим благодаря снятию воздействия кристаллического поля.

**Область EXAFS.** На рис. 3 показаны Фурье-трансформанты экспериментальных EXAFS спектров и их подгонок. Наличие пиков в диапазоне расстояний 2—4 Å свидетельствует о сохранении связи ионов металла с молекулами цитозина или треонина соответственно. Как следует из приведенной ниже таблицы, при растворении происходит выравнивание расстояний между атомом металла и соседними атомами. Данные изменения согласованы с изменениями XANES спектров при растворении. Структурные параметры, полученные в результате подгонки EXAFS спектров, показаны в табл. 4.

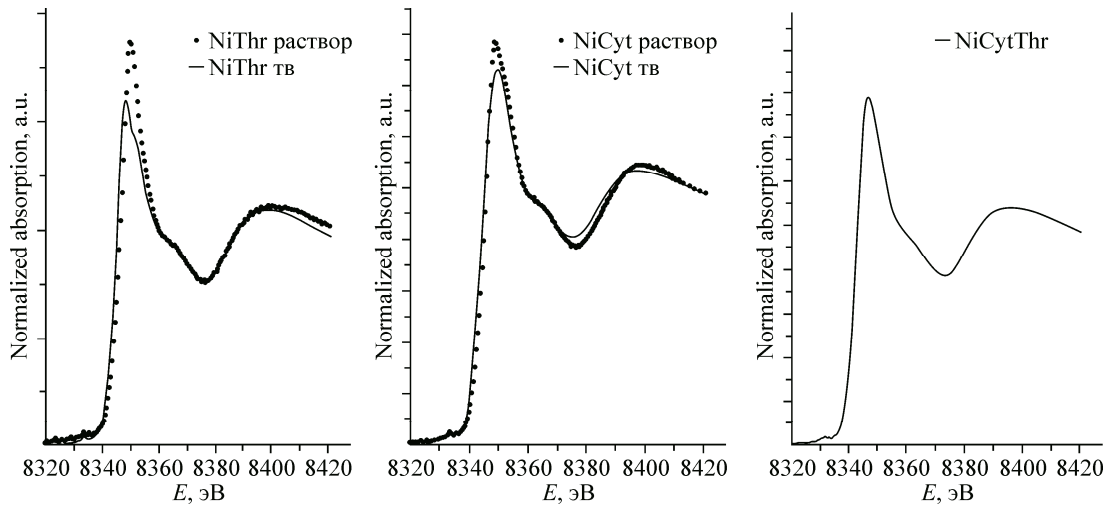


Рис. 2. Экспериментальные XANES спектры, измеренные для комплексов никеля с цитозином и треонином в твердой фазе (сплошная линия) и в водном растворе (точечная линия)

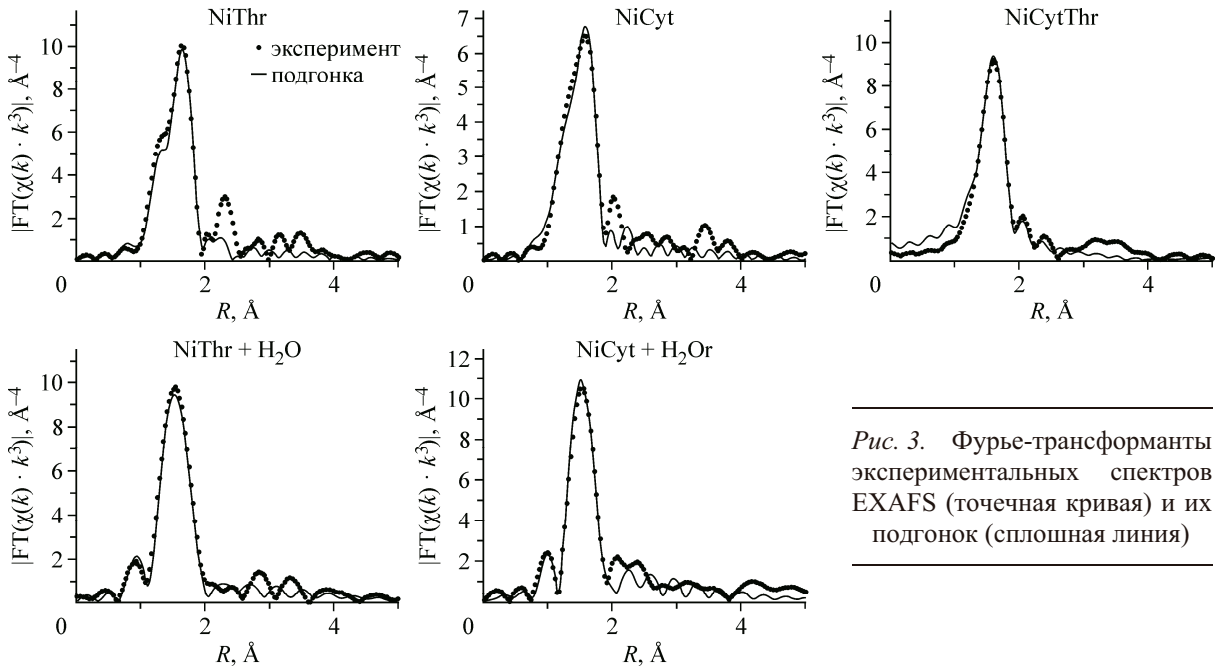


Рис. 3. Фурье-трансформанты экспериментальных спектров EXAFS (точечная кривая) и их подгонок (сплошная линия)

Т а б л и ц а 4

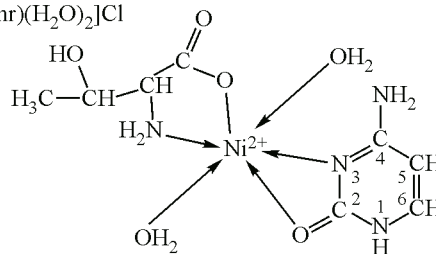
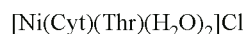
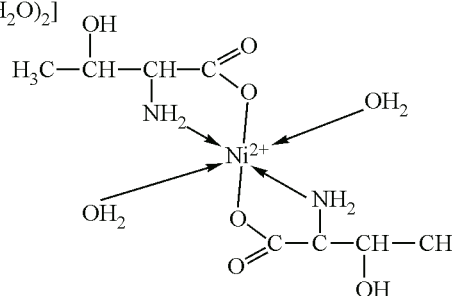
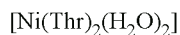
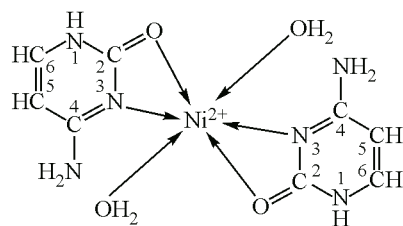
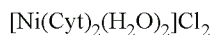
Структурные параметры, полученные в результате подгонки EXAFS спектров комплексных соединений [ 1—3 ] в твердом состоянии и [ 1, 2 ] в водном растворе

Образец	Ni—O (или Ni—N)			R-фактор	Образец	Ni—O (или Ni—N)			R-фактор
	КЧ	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$			КЧ	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	
NiCyt тв	4	1,99	0,006		NiCyt тв	2	2,11	0,006	0,0095
NiCyt р-р	6	2,02	0,006		NiCyt р-р	—	—	—	0,012
NiThr тв	4	1,96	0,005		NiThr тв	2	2,08	0,006	0,014
NiThr р-р	6	2,05	0,006		NiThr р-р	—	—	—	0,011
NiCytThr тв	3	2,03	0,002		NiCytThr тв	3	2,16	0,002	0,011

Результаты рентгеновской спектроскопии подтвердили, что в комплексах никеля(II) с треонином и цитозином координационное число никеля равно 6. При этом влияние координационного окружения иона никеля(II) в твердой фазе сильнее, чем в растворе.

### ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно предложить следующее строение синтезированных комплексных соединений.



Схема

Показано, что влияние координационной сферы на ион металла в твердой фазе сильнее, чем в растворе. Найденные различия в структуре изученных комплексов в твердом состоянии и в растворе согласованы с изменениями XANES спектров при растворении.

Данные исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение № 02.а03.21.0008 от 24 июня 2016 г.) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-29-10782-офи\_м).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taha M., Khalil M.M. // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – **50**. – P. 157.
2. Cervantes G., Fiol J.J., Terron A. et al. // Inorg. Chem. – 1990. – **29**. – P. 5168 – 5173.
3. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Васильев А.Д., Исакова Т.В., Ронжина Е.А. // Сб. труд. Красноярского государственного ун-та. – 2006. – С. 38 – 44.
4. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Тинаева Н.К. // Журн. неорган. химии. – 2002. – **47**, № 6. – С. 953 – 955.
5. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Курасова М.Н., Тачаев М.В. // Научно-техн. Вест. Поволжья. – 2012. – № 4. – С. 27 – 30.
6. Булдакова Н.С., Корнев В.И. // Вестн. Удмуртского ун-та. – 2013. – № 2. – С. 54 – 59.
7. Булдакова Н.С., Корнев В.И. // Вестн. Удмуртского ун-та. – 2013. – № 3. – С. 13 – 18.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970.
9. Kuntz G.P.P., Glassman T.A., Cooper C., Swift T.J. // Biochemistry. – 1972. – **11**, N 4. – P. 538.
10. Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2001. – P. 96.
11. Inomata Y., Inomata T., Moriwaki T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – **44**, N 2. – P. 365 – 372.