

Copyright © 2014 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
 European Researcher
 Has been issued since 2010.
 ISSN 2219-8229
 E-ISSN 2224-0136
 Vol. 82, No. 9-1, pp. 1591-1599, 2014

DOI: 10.13187/er.2014.82.1591
www.erjournal.ru



UDC 548.73618

Study of Interaction Platinum Salts (Ii) and Palladium (Ii) on the Biologically Active Ligand

- ¹ Asmat Nizami Kyzy Azizova
² Dilgam Bebir Oglu Tagiyev
³ Omar Mahammad Gyulalov
⁴ Khudayar Ismail Oglu Hasanov

¹⁻² Institute of catalysis and inorganic chemistry. M.F. Nagieva, NANA, Azerbaijan
 Az1143, baku-143, Javid ave., 113

PhD, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

² Academician, doctor of chemistry, director of the institute

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Presidium of the academy of sciences of Azerbaijan, Azerbaijan

Az1143, baku-143, Javid ave., 113

PhD, a leading researcher

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ Azerbaijan medical university, Azerbaijan

Doctor of chemistry, professor

E-mail: iradam@rambler.ru

Abstract

Studied complexing ability of platinum (II) and palladium (II) with a time of personal gray-oxygen and sulfur-containing ligands donor nitrogens in different taniyah. A combination of functional groups. It is found that the complexation unimportant role nature of the starting metal salts, the pH of the medium, the nature of the solvent and the ratio of reactants. Determine the actual denticity tiodiukusnoy, tiodipro propionic acid, mercaptoethanol, and bis -β- hydroxyethyl sulfide. Discovered that a molecule entering the reaction of cysteamine origin walks splitting S-S communication and the resulting deproto-bined mercamine enter into complexation. In non-aqueous medium splitting S-S communication occurs.

Keywords: platinum; palladium; biologically active ligands; the coordination compound.

Введение

Большой интерес к серо-карбоксил, серо-азот и серо- гидроксилсодержащим лигандам объясняется, с одной стороны тем, что они могут рассматриваться в качестве соединений, содержащих модельные биологически активные функциональные группы, с другой могут указать пути направленного синтеза координационных соединений платины (II) и палладия (II) с координационной сферой различной прочности.

Исследования координационных соединений платины, палладия а также некоторых *d*-элементов с хелатными лигандами, содержащими различные по природе функциональные группы (HS-; -S-; -COOH; -OH) в разных сочетаниях, показали зависимость способа координации этих ли- гандов от условий проведения синтеза и природы центрального атома [1, 2, 3, 4].

В настоящей работе в качества объектов исследования были выбраны такие биолиганды как тиодиуксусная $S(CH_2COOH)_2$ тиодипропионовая кислота- $S(CH_2CH_2COOH)_2$, 2-меркаптоэтанол $HSCH_2CH_2OH$, бис-(β- аминоэтил) дисульфид - $H_2NCH_2CH_2S-SCH_2CH_2NH_2$ и бис-β-гидрокси-этилсульфид - $S(CH_2CH_2OH)_2$, которые в составе функциональных групп содержат серо- кислород и серо-азот донорные атомы в разных сочетаниях.

Эти молекулы являются универсально действующими лигандами, которые находят широкое применение для решения ряда задач науки, техники и медицины, благодаря способности образовывать высокоустойчивые водорастворимые комплексы с большим числом катионов металлов серо- и кислородсодержащие лиганды и их некоторые производные, а также комплексы полученные на основе этих лигандов, обладают различными биологическими свойствами [5-15].

Тиодиуксусная и тиодипропионовая кислоты, 2- меркаптоэтанол и бис- β-гидроксиэтилсульфид являются представителями хелатообразующих лигандов. Хлорпроизводное бис-β-гидроксиэтилсульфида иприт- $S(CH_2CH_2Cl)_2$, даже в малой дозе обладает цитотоксичным свойством [14], а также кожно-нарывным действием [16]. Тиодиуксусная и тиодипропионовая кислоты нашли применение в аналитической химии в качестве осаждающих органических реагентов для определения содержания циркония, меди, свинца, ртути, серебра и кадмия, а также вывода тяжелых металлов из организма [17].

Среди функциональных групп белковой молекулы, принадлежащих боковым цепям аминокислотных остатков, особое внимание химиков и биохимиков уже давно привлекают дисульфидные (S-S) группы цистина. Такой интерес объясняется, с одной стороны, высокой химической реакционной способностью этой группы, с другой стороны, это внимание связано с большим значением S-S групп для специфических функций ряда ферментов, гормонов и других биологически активных веществ, которые контролируют нормальное протекание многих физиологических процессов [18-20].

Широко известно успешное применение дитиолов (2,3-димеркапто пропанол) и унитиола (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) при лечении отравлений, вызванных соединениями мышьяка и тяжелых металлов [6-8].

Цистамин в настоящее время переменяется в качестве лекарственного средства при рентгенотерапии и лечении некоторых заболеваний [21, 22, 6,11,12]. Надо отметить, что цистамин, как высокоэффективный радиопротектор, защищает организм как от костномозговой, так и от кишечной гибели [23–25], причем противолучевое действие его на костный мозг изучено весьма подробно [26-29].

Перечисленные факты позволяют понять причины большого интереса к изучению органических молекул, содержащих S-S группы со стороны не только энзимологов и специалистов в области химии биологических активных веществ, но также и физиологов, фармакологов, токсикологов, радиобиологов, цито- и гистохимиков.

Вполне естественно, что детальное изучение химического поведения и биологической роли этих функциональных групп, содержащихся в органических молекулах, имеет большое значение для многих прикладных областей медицины и биологии (токсикология, радиобиология, техническая биохимия и т.д.).

С указанными лигандами нами синтезированы многочисленные комплексные соединения платины (II) и палладия (II) различного типа, состава и строения.

При координации с платиной тиодиуксусная кислота не проявляет себя в качестве тридентатного лиганда даже при условии депротонирования обоих карбоксильных групп тиодиуксусной кислоты и наличия такого лабильного лиганда, как вода в координационной сфере платины, как это имеет место в комплексе $K[PtS(CH_2COO^-)_2ClH_2O] \cdot 3H_2O$ [29].

Из данных рентгеноструктурного анализа комплекса $K[PtS(CH_2COO^-)_2ClH_2O] \cdot 3H_2O$ следует, что хелатирование одной ветви тиодиуксусной кислоты при координации лиганда атомом платины приводит к увеличению угла CSC до 104° по сравнению с величиной этого

угла в не координированной тиодиуксусной кислоте (96°), а образующаяся связь Pt-O имеет аномальную длину ($2,51 \text{ \AA}$) против обычно наблюдаемого $2,05 \text{ \AA}$ [29]. Напряженность образующегося металлоцикла приводит к искажению всего координационного полиэдра платины. Следствием такого напряжения является лабильность образующегося металлоцикла, который под воздействием различных химических факторов раскрывается и образуется комплекс иного состава и строения [30]

Таким образом, установлено, что тиодиуксусная кислота, даже имея в наличии свободную депротонированную карбоксильную группу не координируется трехдентатно.

Попытки синтезировать комплексы палладия (II) с тиодиуксусной кислотой, координированной по атому кислорода, не привели к успеху. Однозначно можно сказать, что независимо от условий проведения синтеза и от природы исходных солей палладия (II), тиодиуксусная кислота координируется только монодентатно и депротонизации карбоксильной группы лиганда не происходит [30].

В комплексах платины (II) монодентатная координация тиодипропионовой кислоты осуществляется по атому серы в цис- положении, а в комплексах палладия-только в транс-положении [31].

В комплексе $[\text{PtH}_2\text{LHLCI}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реализуется координация тиодипропионовой кислоты смешанного типа по атому серы одной молекулы лиганда и бидентатная- по атому кислорода и атому серы второй молекулы лиганда с образованием одного шестичленного металлоцикла. Подобная смешанная координация тиодипропионовой кислоты в комплексах палладия (II) не осуществляется [32].

Добиться бидентатной координации тиодипропионовой кислоты с палладием (II) удается только в случае, если в качестве исходной соли палладия (II) взять $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ и динатриевую соль тиодипропионовой кислоты в щелочной ($\text{pH}=9$) среде [33]. При этом лиганд координируется бидентатно по атому серы и кислорода одной из карбоксильных групп с образованием в транс-положении двух шестичленных металлоциклов.

В зависимости от условий проведения синтеза получают комплексы платины (II) с тиодипропионовой кислотой одинакового состава, но разного строения. Например, наблюдаемая одна ИК- полоса поглощения при 368 см^{-1} в спектре комплекса транс- $[\text{Pt}(\text{HL})_2]$ нами отнесена к связи $\nu_{\text{Pt-S}}$ транс- расположением лигандов относительно друг друга [34]. Комплекс такого же состава, но другого строения синтезирован совершенно другим способом. О цис-строении комплекса $[\text{Pt}(\text{HL})_2]$ свидетельствуют наблюдаемые полосы поглощения при 355 и 36 зсм^{-1} , относящиеся к связи Pt-S, находящиеся в цис-положении относительно друг друга. В обоих комплексах подтверждена бидентатная координация лигандов.

Тиодипропионовая кислота в отличие от тиодиуксусной кислоты в плоскоквадратных комплексах может координироваться тридентатно. По нашему мнению, это может быть связано с большей величиной угла CSC (103°) в тиодипропионовой кислоте, по сравнению с величиной угла CSC (96°) в тиодиуксусной кислоте. Доказательством тридентатной координации тиодипропионовой кислоты в комплексах $\text{K}[\text{PtLCl}]$, $\text{K}[\text{PtLBr}]$, $[\text{PtLNH}_3]$ и $[\text{PtLN}_2\text{O}]$ являются данные ИК-спектроскопии и элементного анализа [34]. Большое значение угла CSC в тиодипропионовой кислоте пространственно облегчает подход к координационному узлу тетраэдра платины с образованием кинетически устойчивого шестичленного металлоцикла. Подобная трехдентатная координация тиодипропионовой кислоты в комплексах палладия (II) не осуществляется.

Другой тип тридентатной координации тиодипропионовой кислоты между двумя атомами платины в качестве мостика в комплексе $[\text{Pt}_2\text{L}(\text{NH}_3)_2]$ доказан рентгеноструктурным анализом. Карбоксильные группы, имеющиеся в двух молекулах лиганда комплекса $[\text{Pt}_2(\text{L}_2)(\text{NH}_3)_2]$, депротонируются и участвуют в координации. Тиодипропионовый анион с одним атомом платины координируется через атом серы и кислорода одной из карбоксильных групп, с образованием одного шестичленного металлоцикла. Другая депротонированная карбоксильная группа того же лиганда координируется вторым соседним атомом платины и является своеобразным мостиком между двумя атомами металла. Второй тиодипропионовый анион координируется идентично в симметричном положении [32].

Получены комплексы платины (II) и палладия (II) с другим серо- и кислородсодержащим потенциально трехдентатным лигандом бис-β-гидроксиэтилсульфидом. Хлоридные и бромидные комплексы бис-β-гидроксиэтилсульфида синтезированы различными методами. Независимо от способов получения этих комплексов, для сохранения соотношения металл : лиганд 1:2 лиганд берут в избыточном количестве. Восстановление палладия и платины до металла не позволило нам получить комплексные соединения бис-β-гидроксиэтилсульфида с платиной (II) и палладием (II) разного состава и строения (например 1:4) в присутствии большого избытка лиганда.

Проведенное исследование показало, что бис-β-гидроксиэтилсульфид при комплексообразовании с платиной (II) и палладием (II) координируется только монодентатно по атому серы в *цис*- или *транс*-расположениях в зависимости от условий проведения синтеза. Гидроксильная группа лиганда не участвует в комплексообразовании [35–37].

Если создать условия для недеструкции исходных аминопроизводных комплексов платины (II) и палладия (II), то в некоторых случаях, контролируя условия синтеза, можно получить комплексы с бис-β-гидроксиэтилсульфидом заданного строения. Этот факт, как показали дальнейшие исследования, представляют интерес с точки зрения биологической активности.

В процессе комплексообразования платины (II) и палладия (II) с меркаптоэтанолом было установлено, что условия проведения синтеза, строение исходных солей и соотношение реагирующих веществ сильно влияют на состав и строение синтезированных комплексов. Даже в некоторых случаях при синтезе происходит внутримолекулярная реорганизация атомов или группы атомов в исходных солях палладия (II). Например, если при синтезе в качестве исходной соли взять по отдельности *цис*- или *транс*- [Pd(NH₃)₂Cl₂] и действовать меркаптоэтанолом, то получается комплекс состава [Pd(SCH₂CH₂OH)₂(NH₃)₂] с *транс*-расположением лигандов в нем. Если в качестве исходной соли взять [Pd(NH₃)₄]Cl₂, то получается комплекс такого же состава, но с *цис*-расположением лигандов в нем.

Совокупность проведенных исследований показывает, что при синтезе комплексов меркаптоэтанола происходит депротонирование сульфгидрильной группы и во всех синтезированных соединениях осуществляется монодентатная координация меркаптоэтанола по атому серы в концевом или мостиковом положении. Гидроксильная группа лиганда не участвует в процессе комплексообразования. Проведенные физико-химические методы исследования позволяют приписать синтезированным комплексам моно- и биядерное строение. В биядерных комплексах палладия (II) в качестве мостика выступают только атомы серы лиганда, а в подобных комплексах платины могут быть либо атомы серы, либо атомы галогенов [33]. Известно, что хлоромостики в биядерных комплексах платины (II) и палладия (II) легче разрушаются тиомочевинной, этилендиамином и аммиаком. Подобные разрушения в биядерных меркаптоэтанолсодержащих серомостиковых соединениях палладия (II) и платины (II) не осуществляются. Прочность серомостика, по сравнению с галогеномостиком, доказана также термическим поведением этих серомостиковых комплексов. Серомостиковые димеры обладают более высокой температурой разложения, чем галогеномостиковые комплексы.

Проведенные нами исследования взаимодействия солей палладия (II), платины (II), а также комплексной кислоты платины (II) с цистамин дигидрохлоридом в широком интервале pH среды (1-14) показали, что во всех случаях в цистамин дигидрохлориде происходит расщепление S-S связей. При этом продукт расщепления цистамина – меркамин в зависимости от условий проведения синтеза с палладием (II) и платиной (II) образует моно-, би-, три- и шестиядерные комплексы с различной координацией и конфигурацией [34-37].

В сильно щелочных средах (pH-13,5-14) происходит образование моноядерного комплекса платины (II) и палладия (II) состава [Me(SCH₂CH₂NH₂)₂]. Строение этих комплексов доказано методом РСА. Молекула лиганда этих комплексов бидентатно координирована атомом палладия и платины через атомы S и N с образованием двух пятичленных хелатных металлоциклов. Из структуры комплексов становится ясно, что при

образовании пятичленного металлоцикла в комплексе палладия атомы серы и азота координируются в *транс*-, а в комплексе платины в *цис*- положениях [38].

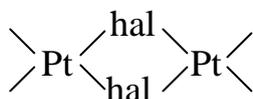
При взаимодействии моноядерных комплексов палладия (II) и платины (II) с водным раствором аммиака при определенных температурах и pH- среды происходит размыкание пятичленного металлоцикла с образованием другого моноядерного комплекса, где лиганд координируется монодентатно по атому серы и деструкции первичной структуры комплексов не происходит.

В комплексе $[Pt(SCH_2CH_2NH_2)_2]$ связь Pt-S короче ($2,19\text{\AA}$), [37] чем обычно наблюдаемые связи для других платиновых комплексов ($2,26\text{\AA}$). Значение такой длины связи обуславливает прочность связи Pt-S и поэтому при обработке комплекса $[Pt(SCH_2CH_2NH_2)_2]$ концентрированным водным раствором аммиака и кислотами (HCl, HBr) раскрывается пятичленный металлоцикл по месту связи Pt-NH₂ [38].

При проведении синтеза комплексов палладия (II) с цистамин дигидрохлоридом в интервале pH-1-8,5 при различных температурах и соотношениях металл:лиганд получают биядерные комплексы [39]. Исследование состава и строения синтезированных комплексов показало, что при pH-1,7, температуре 70-75°C и соотношении ме- талл:лиганд 1:1 образуется биядерный комплекс. При pH=1, температуре 30-50°C и соотношении металл:лиганд 1:1 получен другой биядерный комплекс такого же состава. Исследование строения этих комплексов методом РСА показало, что при pH= 1,7 образуется биядерный комплекс с серомостиком, а при pH-1 с хлоромостиком [39].

Результаты ИК-спектроскопического исследования биядерного серомостикового комплекса хорошо согласуются с данными РСА, согласно которым центральный металлоцикл Pd₂S₂ в комплексе неплоский и перегнут по линии сера-сера [39].

Полученные результаты показывают, что в биядерных хлоро- и бромомостиковых комплексах платины (II) депротонированный меркамин координируется бидентатно по атому серы и азота аминогруппы с образованием двух концевых пятичленных металлоциклов. Во всех биядерных хлоро- и бромомостиковых комплексах платины (II) с меркамином наблюдаемые две полосы поглощения, относящиеся к мостиковой связи фрагмента, свидетельствуют об их плоском строении [39].



Надо отметить, что биядерные комплексы платины (II) с мостиковым положением меркамина, координированного по атому серы, то есть комплексы с мостиковым атомом серы, синтезировать нам не удалось. Однако удалось синтезировать трехядерные комплексы платины (II) с мостиковым атомом серы меркамина/ Бидентатная мостиковая координация меркамина способствует образованию четырех пятичленных металлоциклов. ИК-данные для трехядерного комплекса платины (II) практически идентичны с ИК-данными трехядерного комплекса палладия (II), строение которого исследовано методом РСА [39]. При размыкании и замыкании пятичленного металлоцикла в трехядерных комплексах не происходит распада комплекса на составные части.

При изменении условий синтеза получены трех- и шестиядерные комплексы палладия (II) с1/2 цистамином. В ИК- спектре трехядерного комплекса палладия (II) $[Pd_3(SCH_2CH_2NH_2)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ три полосы поглощения для мостиковой связи Pd-S позволяют предположить пирамидальное строение атомов серы, что в свою очередь должно обусловить кон- формацию комплекса в виде «кресла». Мостиковое положение меркамина между тремя атомами палладия по атому серы доказано рентгенострук- турным анализом, проведенное рентгеноструктурное исследование доказало кресловидное строение комплекса. На основании РСА можно заключить, что при взаимодействии $K_2[PdCl_4]$ и цистаминдигидрохлорида при pH-12 и в соотношении реагирующих веществ 1:2 получается трехядерный комплекс, где центральный атом палладия непосредственно координирован с четырьмя атомами серы. Два терминальных атома палладия связаны с центральным атомом палладия через серомостик. Терминальные атомы палладия за счет бидентатной

координации меркамина, образованные двумя пятичленными металлоциклами, находятся в разных плоскостях относительно центрального атома палладия.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при взаимодействии трехядерного комплекса палладия (II) с концентрированными галогенводородными кислотами происходит размыкание всех пятичленных металлоциклов и в образованных комплексах лиганды координируются монодентатно по атому серы. В полученном комплексе металлоцикл Pd-SS-Pd имеет плоское строение.

При продолжении изучения поведения дигидрохлорида цистамина в щелочной среде в присутствии палладия (II) синтезированы два шести-ядерных комплекса с разной структурой. В обоих шестиядерных комплексах основу структуры составляют центросимметричные гексаядерные комплексные катионы $[Pd_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]^{4+}$, ионы хлора и молекулы воды [37].

Шесть атомов палладия расположены по вершинам октаэдра, с четырьмя из которых координируются 8 молекул депротонированного меркамина с *цис*-расположением атомов азота и тиолатных атомов серы. В координационную сферу из двух атомов палладия входят четыре мостиковых атома серы. Все атомы палладия имеют плоскоквадратную координацию с небольшим тетраэдрическим искажением [37].

В одном из гексаядерных комплексах можно выделить два взаимно перпендикулярных металлоцикла, проходящих через центральные атомы палладия. В обоих комплексах отсутствуют связи металл-металл [37].

В результате взаимодействия палладия (II) с цистаминдигидро-хлоридом в сильно щелочной среде получены и структурно охарактеризованы два, с одинаковыми брутто формулами, но разного строения, шестиядерные комплексы палладия (II) некластерного типа с бидентатной координацией меркамина по атомам азота и серы. Последняя занимает мостиковое положение между атомами палладия.

При изменении условий синтеза и природы реагирующих компонентов в щелочной среде (рН=9) получается также шестиядерный комплекс платины некластерного типа с бидентатной координацией лиганда и состава $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$ [37]. РС исследование этого комплекса установило наличие в нем четырех атомов платины с координационным узлом PtS_3N . Остальные атомы платины имеют одинаковое окружение из двух атомов серы и двух атомов азота. Надо отметить, что по два атома серы и азота в окружении платины находятся в *цис*-расположении относительно друг друга [37].

При взаимодействии солей палладия с дигидрохлоридом цистамина в бензольной среде можно предотвратить расщепление связи S-S [38]. Изучение взаимодействия цистамина дигидрохлорида с дибензонитрил дигалогенида палладия приводит к формированию тетраацидоаниона. При этом формируется тетраацидоанион с одинаковыми и смешанными галогенами и что является единственным случаем, при котором не происходит расщепление S-S связи в цистаминдигидрохлориде [38].

Заключение

На основании полученных результатов можно заключить, что контролируя условия проведения синтеза можно получить комплексы с заданным составом и строением, который являются в направлении биокардинационной химии немаловажным фактором.

Примечания:

1. Коваленко С.В., Мальчиков Г.Д. // Ж. неорган. химии. 1982. Т.27. № 12. С. 3125-3129
2. Appleton T.G., Connor J.W., Hall J.R. // Inorg. chem., 1988, V.27. № 1. p. 130-137.
3. Ed. H. Sigel // Dakker, In 14 vols, 1975-1983.
4. Napol J.R., Dubey S.N. // J.Indian chem. soc. 1988, V. 65, № 11, p. 795-799.
5. Даниелян Д.Г., Цирульникова Н.В., Темкина В.Я. // Реактивы и особо чистые вещества. Труды ИРЕА, Москва, 1984. № 46. С. 3-6.
6. Гильяно Н.Д., Малиновский О.Б., Степанов С.И. // Радиобиология. 1985. Т.25. № 2. С. 238-241.
7. Корнеев С.В., Алексеев В.И., Громилов С.А., Байдина И.А. // Ж. Неорган. Химии. 1999. Т. 44. №9. С. 1504-1506.

8. Schroer H.P. Wiss. Z. Pad. // Hochsch. Liselotte Hermanu Gustrov. Math. Naturwiss. Fak. 1987, V. 5, № 1, p. 41-50.
9. Амосов И.С. // Медицинская радиология, 1966, Т. II, №6, С. 44-49.
10. Арбузов С.Я. // Вестник АМН СССР, 1962, № 3, С. 58-73.
11. Кавукчян Т.В., Богатырев А.Б., Свердлов А.Г. // Радиобиология, 1974, Т. 14, № 2, С. 308-310.
12. Мошковский М.Д. // М. Медицина, 1987, Т. 2, С. 187.
13. Podlaha J., Podiahova J. // Inorg. Chem. Acta., 1971, V. 5, № 3, p. 413-419.
14. Возный Е.К. // Москва, Знание, 1982. 100 с.
15. Jain N., Paul A.K., Srivastova T.S. // J. Inorg. Biochem., 1992, V. 45, № 2, p. 123-127.
16. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. // Биоорганическая химия. М., 1985. 480 с.
17. Podlaha J., Podiahova J., // Inorg. Chim. Acta. 1970, V. 4, №4, p. 521-525.
18. Perrett D., Sneddon W., Sterhens A.D. // Biochemikal Pharmacology, 1976, V. 25, № 3, p. 259-264.
19. Walshe J.M. // Amerikan Journal Medicine., 1956, V. 21, № 4, p. 487-495.
20. Wanjek H., Steimann M., Beck W. // Chem. Ber., 1988, V.121, № 8, p. 1417-1420.
21. Marks D.B., Marks A.D., Smith C.M. // Basic Medical Biochemistry. USA. Philadelphia, 1996, 806 p.
22. Арбузов С.Я. // Вестник АМН СССР, 1962. № 3. С. 58-73.
23. Куна П.М. Л., 1989. 191 с.
24. Ярмоненко С.П. // М., Высшая школа, 1988, 424 с.
25. Генралов В.И. // Ж. фарм и токсикология, 1966, Т.29, № 5, С. 548-550.
26. Граевский Э.Я. // М., 1969. 58 с.
27. Динер Л.Д. Мозжухин А.С. // Радиобиология, 1970, Т.10, № 2, С. 289-292.
28. Ефименко И.А., Михайлов Ю.Н., Курбакова А.П., Гасанов Х.И., Мистрюков В.Э. // Коорд. химия, 1990, Т. 16, № 11, с. 1574-1580.
29. Zakharova I.A., Kurbakova A.P., Beiyakova Z.V., Gasanov Kh.I., Kurbanov T.Th., Ponticeilli G. // Poluhedron., 1987, V. 6, № 5, p. 1065-1070.
30. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т.43, № 6, С. 3-9.
31. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т. 43, № 4, С. 111-113.
32. Гасанов Х.И. // Ж. Медицина и здравоохранение, Баку, 1999, С. 95-97.
33. Гасанов Х.И. // Журнал химия и химическая технология, 2000, Т. 43, № 3, С. 123-126.
34. Гасанов Х.И., Мирзаи Дж.И. // Азербайджанский химический журнал. 2000. № 1. С. 56-59.
35. Ефименко И.А., Гасанов Х.И., Горбунова Е.Ю., Курбакова А.П., Михайлов Ю.Н. // Доклады Академии Наук СССР. 1992. Т.326. №4. С. 654-657.
36. Гасанов Х.И., Атцыцкина А.С., Садиков Г.Г., Иванова Н.А. Мирзаи Дж.И. // Кристаллография, 2002. №4. С. 660-666.
37. Гасанов Х.И., Ефименко И.А., Иванова Н.А., Локшин Б.В., Захаров А.А., Кузмина Л.Г., Мирзаи Дж.И. // Координационная химия. 2000. т.26. №2, С. 117-124.
38. Гасанов Х.И. // Азерб. хим. журнал. 1999. №2. С. 20-23.

References:

1. Kovalenko S.V., Mal'chikov G.D. // Zh. neorgan. khimii. 1982. T.27. № 12. S. 3125-3129
2. Appleton T.G., Connar J.W., Hall J.R. // Inorg. chem., 1988, V.27. № 1. p. 130-137.
3. Ed. H. Sigel // Dakker, In 14 vols, 1975-1983.
4. Napol J.R., Dubey S.N. // J.Indian chem. soc. 1988, V. 65, № 11, p. 795-799.
5. Danielyan D.G., Tsirol'nikova H.B., Temkina V.Ya. // Reaktivy i osobo chistye veshchestva. Trudy IREA, Moskva, 1984. № 46. S. 3-6.
6. Gil'yano N.D., Malinovskii O.B., Stepanov S.I. // Radiobiologiya. 1985. T.25. № 2. S. 238-241.
7. Korneev S.V., Alekseev V.I., Gromilov S.A., Baidina I.A. // Zh. Neorgan. Khimii. 1999. T. 44. №9. S. 1504-1506.
8. Schroer N.R. Wiss. Z. Pad. // Hochsch. Liselotte Hermanu Gustrov. Math. Naturwiss. Fak. 1987, V. 5, № I, p.41-50.

9. Amosov I.S. // Meditsinskaya radiologiya, 1966, T.II, №6, S. 44-49.
10. Arbuzov S.Ya. // Vestnik AMN SSSR, 1962, № 3, S. 58-73.
11. Kavukchyan T.V., Bogatyrev A.B., Sverdlov A.G. // Radiobiologiya, 1974, T. 14, № 2, S. 308-310.
12. Moshkovskii M.D. // M. Meditsina, 1987, T. 2, S. 187.
13. Podlaha J., Podiahova J. // Inorg. Chem. Acta., 1971, V. 5, № 3, p. 413-419.
14. Voznyi E.K. // Moskva, Znanie, 1982. 100 s.
15. Jain N., Paul A.K., Srivastova T.S. // J. Inorg. Biochem., 1992, V. 45, № 2, p. 123-127.
16. Tyukavkina H.A., Baukov Yu.I. // Bioorganicheskaya khimiya. M., 1985. 480 s.
17. Podlaha J., Podiahova J., // Inorg. Chim. Acta. 1970, V. 4, №4, p. 521-525.
18. Perrett D., Sneddon W., Sterhens A.D. // Biochemikal Pharmacology, 1976, V. 25, № 3, p. 259-264.
19. Walshe J.M. // Amerikan Journal Medicine. 1956, V. 21, № 4, p. 487-495.
20. Wanjek H., Steimann M., Beck W. //Chem. Ber., 1988, V.121, № 8, p. 1417-1420.
21. Marks D.B., Marks A.D., Smith C.M. // Basic Medical Biochemistry. USA. Philadelphia, 1996, 806 r.
22. Arbuzov S.Ya. // Vestnik AMN SSSR, 1962. № 3. S. 58-73.
23. Kuna P.M. L., 1989. 191 s.
24. Yarmonenko S.P. // M., Vysshaya shkola, 1988, 424 s.
25. Genralov V.I. // Zh. farm i toksikologiya, 1966, T.29, № 5, S. 548-550.
26. Graevskii E.Ya. // M., 1969. 58 s.
27. Diner L.D. Mozzhukhin A.S. // Radiobiologiya, 1970, T.10, № 2, S. 289-292.
28. Efimenko I.A., Mikhailov Yu.N., Kurbakova A.P., Gasanov Kh.I., Mistryukov V.E. // Koord. khimiya, 1990, T. 16, № 11, s. 1574-1580.
29. Zakharova I.A., Kurbakova A.R., Beiyakova Z.V., Gasanov Kh.I., Kurbanov T.Th., Ponticeilli G. // Poluhedron., 1987, V. 6, № 5, p. 1065-1070.
30. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T.43, № 6, S. 3-9.
31. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T. 43, № 4, S. 111-113.
32. Gasanov Kh.I. // Zh. Meditsina i zdavookhranenie, Baku, 1999, S. 95-97.
33. Gasanov Kh.I. // Zhurnal khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2000, T. 43, № 3, S. 123-126.
34. Gasanov Kh.I., Mirzai Dzh.I. // Azerbaidzhan-skiy khimicheskii zhurnal. 2000. № 1. S. 56-59.
35. Efimenko I.A., Gasanov Kh.I., Gorbunova E.Yu., Kurbakova A.P., Mikhailov Yu.N. //Doklady Akademii Nauk SSSR. 1992. T.326. №4. S. 654-657.
36. Gasanov Kh.I., Attsyshchikina A.S., Sadikov G.G., Ivanova N.A. Mirzai Dzh.I. //Kristallografiya, 2002. №4. S. 660-666.
37. Gasanov Kh.I., Efimenko I.A., Ivanova N.A., Lokshin B.V., Zakharov A.A., Kuzmina L.G., Mirzai Dzh.I. //Koordinatsionnaya khimiya. 2000. t.26. №2, S. 117-124.
38. Gasanov Kh.I. // Azerb. khim. zhurnal. 1999. №2. S. 20-23.

УДК 548.73618

Исследование взаимодействия солей платины (II) и палладия (II) с биологически активными лигандами

¹ Асмат Низами кызы Азизова

² Дильгем Бебир оглы Тагиев

³ Омар Магомед оглы Гюлалов

⁴ Худаяр Исмаил оглы Гасанов

¹⁻² Институт Катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева, НАНА, Азербайджан
Az1143, г.Баку-143, пр. Г.Джавида, 113
Доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

² Академик, доктор химических наук, директор института

E-mail: iradam@rambler.ru

³ Президиум АН Азербайджана

Az1143, г.Баку-143, пр. Г.Джавида, 113

Доктор философии по химии, ведущий научный сотрудник

E-mail: iradam@rambler.ru

⁴ Азербайджанский Медицинский Университет

Доктор химических наук, профессор

E-mail: iradam@rambler.ru

Аннотация. Изучены комплексообразующие способности платины (II) и палладия (II) с различными серо-кислород и серо-азоты донор содержащими лигандами в различных сочетаниях их функциональных групп. При этом обнаружено, что при комплексообразовании, не маловажную роль играют природа исходных солей металлов, рН-среды, природа растворителей и соотношение реагирующих компонентов. Определена фактическая денатность тиодиуксусной, тиодипропионовой кислоты, меркаптоэтанола и бис-β- гидроксиптил сульфида. Обнаружена, что входе реакции у молекулы цистамина происходит расщепление S-S связи и полученный депротонированный меркамин вступает в комплексообразовании. В неводной среде расщепления S-S связи не происходит.

Ключевые слова: платина; палладий; биологически активные лиганды; координационные соединения.