

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С (S)- β -[3-ИЗОБУТИЛ-4-(2-МЕТАЛЛИЛ)-5-ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ]- α -АЛАНИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.Р. Саркисян, Г.С. Григорян, Ш.А. Маркарян

Асмик Размиковна Саркисян (ORCID 0000-0002-0215-6012)*, Геворг Сергеевич Григорян (ORCID 0000-0002-0675-735X), Шираз Александрович Маркарян (ORCID 0000-0001-5253-810X)

Ереванский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии, ул. Ал. Манукяна 1, Ереван, Армения, 0025

E-mail: hassarg@ysu.am*, gevsgrig@ysu.am, shmarkar@ysu.am

Методами УФ/вид и ИК- спектроскопии исследовано комплексообразование меди (II) с (S)- β -[3-изобутил-4-(2-металлил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- α -аланином в водной среде при температуре 25 °С. Состав образующегося комплекса определен с помощью метода мольных отношений. Установлено, что в водном растворе ионы меди (II) с аминокислотой образуют комплексное соединение типа ML_2 . По данным электронных спектров поглощения рассчитана константа устойчивости этого комплекса, значение которой равно $(4,23 \pm 0,27) \cdot 10^6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование комплекса, а также установлены комплексообразующие центры лиганда. В ИК спектре выделенного из раствора и высушенного на воздухе комплекса появляется новая слабая полоса поглощения, характерная для координации иона меди(II) с карбоксилат-ионом. На связь Cu^{2+} с карбоксилат-ионом указывает также отсутствие в ИК спектре комплекса, по сравнению со спектром аминокислоты, характерной для валентного колебания ОН-группы аминокислоты, широкой полосы поглощения и, наоборот, появление полосы поглощения, характерной для асимметричного валентного колебания карбоксилат-аниона. На ИК спектре комплекса наблюдается сдвиг полосы валентного колебания N-H аминокислотной группы в область больших значений, что является доказательством участия неподеленной электронной пары азота аминокислотной группы в образовании координации с ионом меди(II). Наблюдается также полоса поглощения, свидетельствующая о наличии в структуре комплекса координационной воды. На основании полученных данных предложена структура образующегося хелатного комплекса, где катион меди связан с атомом кислорода карбоксилат-аниона посредством электростатического взаимодействия и с атомом азота аминокислотной группы – ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму, а октаэдрическую координационную сферу иона меди (II) дополняют две молекулы воды.

Ключевые слова: комплексообразование, аминокислота, ион меди(II), УФ/вид спектроскопия, ИК-спектроскопия

SPECTROSCOPIC STUDY OF COMPLEX FORMATION OF COPPER(II) WITH (S)- β -[3-ISOBUTYL-4-(2-METALLYL)-5-THIOXO-1,2,4-TRIAZOL-1-YL]- α -ALANINE IN AQUEOUS SOLUTION

H.R. Sargsyan, G.S. Grigoryan, Sh.A. Markarian

Hasmik R. Sargsyan (ORCID 0000-0002-0215-6012)*, Gevorg S. Grigoryan (ORCID 0000-0002-0675-735X), Shiraz A. Markarian (ORCID 0000-0001-5253-810X)

Chair of Physical and Colloids Chemistry, Yerevan State University, A. Manoogian st., 1, Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: hassarg@ysu.am*, gevsgrig@ysu.am, shmarkar@ysu.am

The complex formation of (S)- β -[3-isobutyl-4-(2-methylallyl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine amino acid with copper(II) chloride in aqueous solution has been investigated by means of UV-Vis and IR spectroscopy at 25 °C. The molar ratio method was used to determine the composition of that complex. It has been established that a complex compound of the ML_2 type is formed in aqueous solution. Based on the data of UV-Vis spectra, the stability constant of this complex was calculated. The stability constant of the ML_2 type complex is equal to $(4.23 \pm 0.27) \cdot 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$. In addition, on the basis of IR spectroscopy data the formation of the complex was confirmed, and the centers of the ligand involved in the complex formation were identified. In the IR spectrum of the complex isolated from the solution and dried in air, a new weak absorption band appears, which is characteristic of the coordination of the copper(II) ion with the carboxylate ion. In addition, there is a shift of the stretching vibration band of the N-H amino group to the region of large values, which indicates the participation of the lone electron pair of the nitrogen of the amino group in the formation of coordination with the copper(II) ion. Moreover, an absorption band of coordination water in the structure of the complex is also observed. Based on the data obtained, the structure of the chelate complex has been proposed, in which the copper(II) cation is bound to the oxygen atom of the carboxylate anion by electrostatic interaction, and to the nitrogen atom of the amino group by a covalent bond by the donor-acceptor mechanism. And the octahedral coordination sphere of the copper(II) ion is complemented by two water molecules.

Key words: complex formation, amino acid, copper(II) ion, UV-Vis spectroscopy, IR spectroscopy

Для цитирования:

Саркисян А.Р., Григорян Г.С., Маркарян Ш.А. Спектроскопическое исследование комплексообразования меди(II) с (S)- β -[3-изобутил-4-(2-металлил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- α -аланином в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 62–69. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6740.

For citation:

Sargsyan H.R., Grigoryan G.S., Markarian Sh.A. Spectroscopic study of complex formation of copper(II) with (S)- β -[3-isobutyl-4-(2-methylallyl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine in aqueous solution. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 2. P. 62–69. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6740.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растущий спрос на натуральные α -аминокислоты значительно расширил сферу их применения. Чаще всего они используются в медицине, пищевой промышленности, бактериологии и других областях [1]. Помимо этого, комплексы этих аминокислот с ионами переходных металлов также находятся в центре внимания, поскольку они являются антимикробными агентами, а также проявляют противовоспалительную активность [2–4].

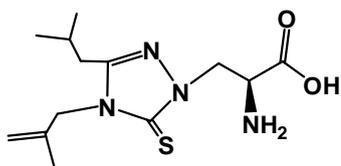
Проведено много исследований по комплексообразованию аминокислот с ионами меди(II) [5, 6]. Часто эти комплексы синтезируются в водной среде и изучаются различными методами, такими как элементный анализ, ИК, УФ и ЭПР методы. Например, авторами [5] описаны синтезы в водной среде комплексов Cu(II) с метионином, фенилаланином и триптофаном, показано, что все синтезированные комплексы являются соединениями состава 1:2. ИК исследованиями показано, что аминокислоты являются бидентатными лигандами, поскольку в координации участвуют и кислород карбоксильной группы, и азот аминогруппы.

На основании полученных данных приведены структурные формулы этих комплексов. В работе [6] структурные особенности и динамическое поведение комплексов меди(II) с несколькими аминокислотами в водной среде, а также влияние соли на цис-транс-изомерное равновесие исследованы методами ЭПР и ЯМР спектроскопии.

Надо отметить, что в настоящее время особое внимание уделяется небелковым α -аминокислотам, которые успешно используются в медикаментозной терапии во время приготовления противоопухолевых, обезболивающих и других типов лекарств. Также известно, что введение в состав лекарств вместо белковых аминокислот их небелковых аналогов, повышает их устойчивость к ферментам, расщепляющих пептиды, что, в свою очередь, приводит к пролонгации действия лекарств [7–9].

В последнее время большое значение придается синтезу комплексов переходных металлов не только с натуральными аминокислотами, но и с небелковыми молекулами. Такие комплексы имеют широкую перспективу применения в органическом синтезе в качестве катализаторов, и в медицине в качестве противовирусных и противораковых препаратов [10–14].

Целью настоящей работы было определение состава и константы устойчивости комплекса иона меди(II) с синтезированной в Институте фармации Ереванского государственного университета α -аминокислотой – (S)- β -[3-изобутил-4-(2-металлил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- α -аланином (AA1) [15], в водной среде при температуре 25,0 °С. Структурная формула этой аминокислоты приведена ниже:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве комплексообразователя использовался хлорид двухвалентной меди в виде кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.”. Перед использованием соль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ высушивали под вакуумом. В качестве лиганда, как было указано выше, использовалась синтетическая, небелковая α -аминокислота AA1 [15]. Для приготовления растворов хлорида меди (II) и аминокислоты использовалась дистиллированная вода.

Электронные спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре “SPECORD 50PC” при постоянной температуре, равной $25,0 \pm 0,3$ °С. Для этого использовался термостат LAUDA A100, непосредственно подключенный к спектрометру. Измерения проводились с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см.

ИК спектры регистрировались на спектрометре с Фурье преобразованием “NICOLET NEXUS” в области $4000\text{--}400$ cm^{-1} . Образцы для спектроскопии готовили в виде таблеток, прессованных с бромидом калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Много работ посвящены исследованию комплексообразования различных лигандов с ионами переходных металлов [16, 17]. Подобные работы нами также проведены [18, 19]. В данной работе комплексообразование иона меди(II) с синтетической, небелковой α -аминокислотой AA1 исследовано методами УФ/вид и ИК- спектроскопии. Для определения состава образующегося в системе комплекса использован метод мольных отношений, который часто используется при изучении комплексообразования в водных растворах [20].

Проявление полосы поглощения аминокислоты в УФ области спектра связано со структурой ее радикала. Максимум поглощения водного раствора AA1 регистрировался при длине волны 253 нм, с молярным коэффициентом $14918 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поглощение соответствует электронному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ (рис.1 (1)). Для определения состава комплекса к водному раствору AA1 добавляли водные растворы хлорида меди (II) различных концентраций так, чтобы концентрация аминокислоты оставалась постоянной и была равна $1,48 \cdot 10^{-4}$ М. Концентрация хлорида меди(II) изменялась в диапазоне $0\text{--}1,14 \cdot 10^{-3}$ М. Спектры поглощения полученных растворов приведены на рис. 1.

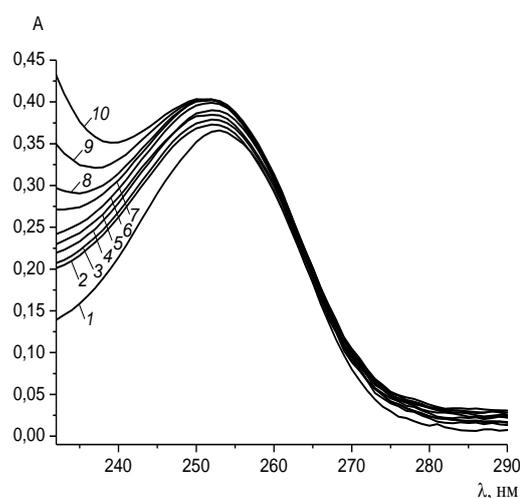


Рис. 1. Спектры поглощения аминокислоты ($[\text{AA1}] = 1,48 \cdot 10^{-4}$ М=const) в присутствии хлорида меди(II) при различных концентрациях CuCl_2 : 1 – 0 М; 2 – $1,42 \cdot 10^{-5}$ М; 3 – $2,85 \cdot 10^{-5}$ М; 4 – $4,27 \cdot 10^{-5}$ М; 5 – $5,69 \cdot 10^{-5}$ М; 6 – $7,12 \cdot 10^{-5}$ М; 7 – $2,14 \cdot 10^{-4}$ М; 8 – $3,56 \cdot 10^{-4}$ М; 9 – $6,41 \cdot 10^{-4}$ М; 10 – $1,14 \cdot 10^{-3}$ М

Fig. 1. Absorption spectra of amino acids ($[\text{AA1}] = 1.48 \cdot 10^{-4}$ M=const) in the presence of copper(II) chloride at various concentrations of CuCl_2 : 1 – 0 M; 2 – $1.42 \cdot 10^{-5}$ M; 3 – $2.85 \cdot 10^{-5}$ M; 4 – $4.27 \cdot 10^{-5}$ M; 5 – $5.69 \cdot 10^{-5}$ M; 6 – $7.12 \cdot 10^{-5}$ M; 7 – $2.14 \cdot 10^{-4}$ M; 8 – $3.56 \cdot 10^{-4}$ M; 9 – $6.41 \cdot 10^{-4}$ M; 10 – $1.14 \cdot 10^{-3}$ M

Как видно из рис. 1, повышение концентрации соли в системе приводит как к гипсохромному смещению максимума поглощения от 253 к 251 нм, так и к увеличению ее оптической плотности. Однако, после определенной концентрации хлорида меди(II) изменения в спектре поглощения аминокислоты далее не наблюдались, что обусловлено завершением процесса комплексообразования. На основании полученных спектров поглощения определены значения ΔA для каждой концентрации CuCl_2 (C_M), при постоянной концентрации аминокислоты (C_L). На рис. 2 представлена зависимость ΔA от соотношения C_M/C_L .

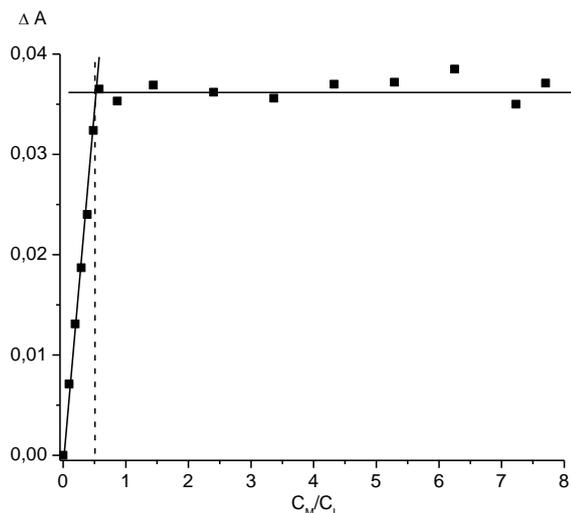


Рис. 2. Зависимость ΔA от C_M/C_L : $C_L=1,48 \cdot 10^{-4} \text{ M}=\text{const}$, $C_M=0-1,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 Fig. 2. Dependence of ΔA on C_M/C_L : $C_L=1.48 \cdot 10^{-4} \text{ M}=\text{const}$, $C_M=0-1.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Точка излома на кривой соответствует соотношению стехиометрических коэффициентов реагирующих компонентов. В нашем случае зависимость ΔA от C_M/C_L выражается одной точкой излома, что свидетельствует об образовании в растворе комплекса одного типа. Значение C_M/C_L в этой точке составляет: $\frac{C_M}{C_L} = \frac{m}{n} = 0,5$.

В следующей серии экспериментов, поддерживая концентрацию хлорида меди(II) постоянной (10^{-2} M), изменяли концентрацию аминокислоты и отслеживали изменения характерного поглощения ионов меди(II). Концентрацию AA1 изменяли в диапазоне от 0 до $5,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Как известно, поглощение ионов меди наблюдается в видимой области спектра. Максимум поглощения регистрировали при 812 нм. Молярный коэффициент этого поглощения составляет $12 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и соответствует переходу $d \rightarrow d^*$. Введение аминокислоты в систему, а также дальнейшее повышение ее концентрации, приводило как к увеличению значения максимума поглощения, так и к его коротковолновому сдвигу с 812 нм до 776 нм. На рис. 3 приведены спектры поглощения ионов меди(II) в системе CuCl_2 -AA1 при различных концентрациях аминокислоты.

После определенной концентрации аминокислоты изменения в спектрах поглощения ионов меди(II) далее не наблюдались, что связано с завершением процесса комплексообразования.

На рис. 4 представлена зависимость ΔA от соотношения C_L/C_M при постоянной концентрации иона меди (II) в растворе. Здесь также зависимость ΔA от C_L/C_M выражается одной точкой излома, с

помощью которой определен стехиометрический коэффициент реагирующих веществ: $\frac{C_L}{C_M} = \frac{n}{m} = 2,0$.

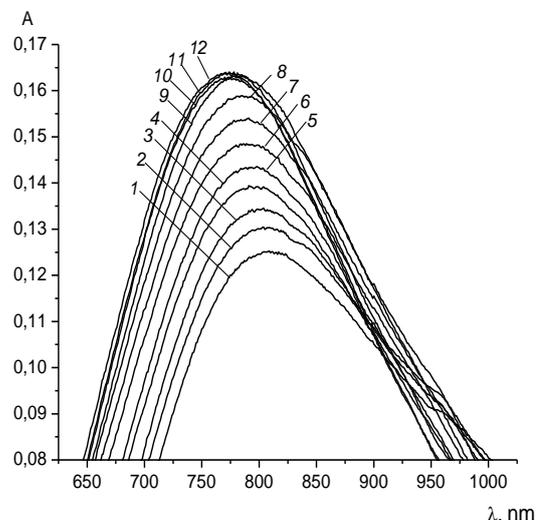


Рис. 3. Спектры поглощения иона Cu^{2+} ($[\text{Cu}^{2+}]=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}=\text{const}$) при различных концентрациях AA1: 1 – 0 M; 2 – $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 – $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4 – $7,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5 – $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 6 – $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 7 – $1,59 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 8 – $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 9 – $3,41 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 10 – $3,85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 11 – $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 12 – $5,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 Fig. 3. Absorption spectra of the Cu^{2+} ($[\text{Cu}^{2+}]=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}=\text{const}$) at various concentrations of AA1: 1 – 0 M; 2 – $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 – $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4 – $7.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5 – $8.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 6 – $1.38 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 7 – $1.59 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 8 – $1.94 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 9 – $3.41 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 10 – $3.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 11 – $4.73 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 12 – $5.39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

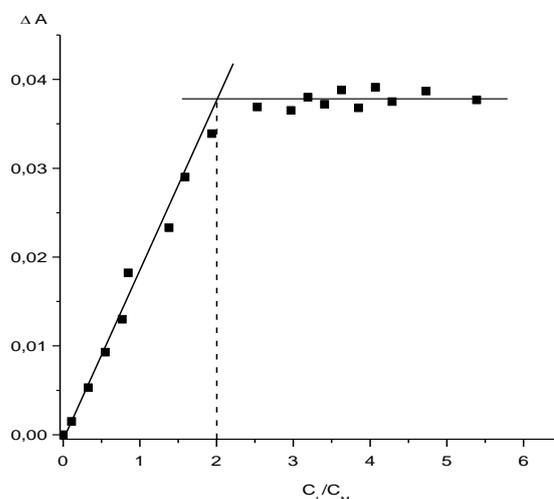


Рис. 4. Зависимость ΔA от C_L/C_M : $C_M=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}=\text{const}$, $C_L=0-5,39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 Fig. 4. Dependence of ΔA on C_L/C_M : $C_M=1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}=\text{const}$, $C_L=0-5.39 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Таким образом, на основании полученных значений соотношений C_M/C_L и C_L/C_M можно утверждать, что в системе образуется комплекс состава ML_2 .

Константа устойчивости комплекса определена по формуле [21, 22]:

$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} = \frac{[ML_2]}{(C_M^0 - [ML_2])(C_L^0 - 2[ML_2])^2}, \quad (1)$$

где C_M^0 , C_L^0 – начальные концентрации металла и лиганда соответственно, $[ML_2]$ – концентрация образующегося в растворе комплекса, $[M]$ и $[L]$ – концентрации металла и лиганда соответственно.

Для расчета концентрации образующегося комплекса, без определения значения ее молярного коэффициента поглощения, использован метод, описанный в работе [22]. С этой целью измеряются ΔA двух (i-го и j-го) растворов изомолярной серии, полагая что ΔA , согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, пропорционально концентрации комплекса (уравнение 2). А константа устойчивости комплекса выражается через равновесные концентрации ионов металла и лиганда i-го и j-го растворов (уравнение 3). Решая эти два уравнения вместе, вычислены концентрации комплексов в i-м и j-м растворах, которые были использованы для определения константы устойчивости комплекса.

$$\frac{\Delta A_1}{\Delta A_2} = \frac{[ML_2]_1}{[ML_2]_2} \quad (2)$$

$$\frac{(C_{M1}^0 - [ML_2]_1)(C_{L1}^0 - 2[ML_2]_1)^2}{[ML_2]_1} = \frac{(C_{M2}^0 - [ML_2]_2)(C_{L2}^0 - 2[ML_2]_2)^2}{[ML_2]_2} \quad (3)$$

Следует отметить, что система была решена для разных пар ΔA изомолярной серии, а константа устойчивости была рассчитана для каждой концентрации комплекса. С этой целью были взяты экспериментальные данные до точки излома на кривых зависимости ΔA от C_M/C_L (см. рис. 2) и C_L/C_M (см. рис. 4). Используемые для расчетов значения A_{max} спектров поглощения водных растворов хлорида меди(II) и аминокислоты при различных концентрациях реагентов, а также значения ΔA приведены в табл. 1.

На основании рассчитанных данных определено среднее арифметическое значение константы устойчивости комплекса, значение которой равно $(4,23 \pm 0,27) \cdot 10^6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$. В литературе есть много данных относительно констант устойчивости комплексов иона меди(II) с природными аминокислотами. В большинстве случаев значение константы очень высокое – порядка 10^{15} [23]. Однако в нашем случае низкое значение константы устойчивости, хорошо согласующееся с данными работы [24], по-видимому, обусловлено стерическим фактором в процессе комплексообразования.

Для установления центров лиганда, участвующих в комплексообразовании, использован метод ИК- спектроскопии. Основные полосы поглощения в ИК спектрах аминокислоты AA1, а также

выделенного из раствора и высушенного на воздухе ее комплекса с ионом меди(II) представлены в табл. 2. Отнесение полос поглощения ИК спектров проведено согласно данным, приведенным в работах [25, 26].

Таблица 1

Значения A_{max} спектров поглощения водных растворов хлорида меди(II) и аминокислоты при различных концентрациях реагентов

Table 1. A_{max} values of absorption spectra of copper(II) chloride and amino acid aqueous solutions at different concentrations of reagents

$C_L^0 = [AA1] = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \text{const}$			
№	$C_M^0 \cdot 10^5, \text{ M}$	A_{max}	ΔA
1	0	0,3659	0
2	1,42	0,3730	0,0071
3	2,85	0,3790	0,0131
4	4,27	0,3846	0,0187
5	5,69	0,3899	0,0240
6	7,12	0,3989	0,0330
7	8,54	0,4024	0,0365
$C_M^0 = [Cu^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M} = \text{const}$			
№	$C_L^0 \cdot 10^2, \text{ M}$	A_{max}	ΔA
1	0	0,1250	0
2	0,11	0,1265	0,0015
3	0,33	0,1303	0,0053
4	0,55	0,1343	0,0093
5	0,77	0,1380	0,0130
6	0,85	0,1432	0,0182
7	1,38	0,1483	0,0233
8	1,59	0,1540	0,0290
9	1,94	0,1589	0,0339

В ИК спектре полученного комплекса появляется новая слабая полоса поглощения при 415 см^{-1} [$\nu(\text{COO-Cu})$]. На координату иона меди(II) с карбоксилат-ионом указывает также отсутствие в ИК спектре комплекса, по сравнению со спектром аминокислоты, широкой полосы поглощения при 2569 см^{-1} , характерной для валентного колебания OH-группы аминокислоты, и появление полосы поглощения при 1565 см^{-1} , характерной для асимметричного валентного колебания карбоксилат-аниона. Полоса поглощения симметричного валентного колебания карбоксилат-иона в основном имеет слабую интенсивность и появляется в области 1400 см^{-1} . В нашем случае полоса поглощения симметричного валентного колебания карбоксилат-иона в ИК спектре не появляется из-за сильных полос поглощения деформационных колебаний $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп, наблюдающихся в этой области. На ИК спектрах наблюдается сдвиг полосы валентного колебания N-H аминокислоты (3121 см^{-1}) в область больших значений (3232 см^{-1}), что является доказательством участия неподеленной электронной пары азота

аминогруппы в образовании координации с ионом меди(II). Полоса поглощения в области 3415 см^{-1} свидетельствует о наличии в структуре комплекса координационной воды. Надо отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными относительно центров комплексообразования α -аминокислот с ионами двухвалентных металлов переходного ряда [5, 6, 26]. В нашем случае синтетическая α -аминокислота AA1 также является бидентатным лигандом: в координации участвуют как кислород карбоксильной группы аминокислоты, так и азот аминогруппы.

Таблица 2

Отнесение основных полос поглощения в ИК спектрах аминокислоты AA1 и ее комплекса с ионом меди (II)

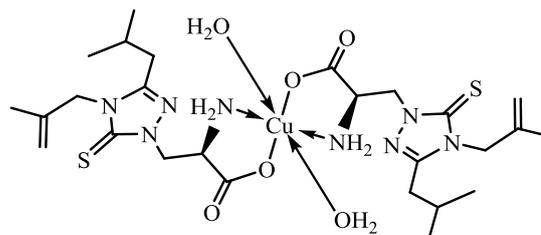
Table 2. Assignment of the main absorption bands in the IR spectra amino acid AA1 and its complex with copper (II) ion

Волновое число, см^{-1}		Отнесение полосы поглощения
Аминокислота	Комплекс	
3546 ср	3547 ср	$\nu(\text{O-H})_{\text{крист. вода}}$
3414 ср	3415 ср	$\nu(\text{O-H})_{\text{коорд. вода}}$
3121 ср	3232 сл	$\nu(\text{N-H})$
2967 с	2960 с	$\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$
2932 ср	2932 ср	$\nu_{\text{ас}}(-\text{CH}_2-)$
2872 ср	2871 ср	$\nu_{\text{с}}(-\text{CH}_3)$
2569 сл		$\nu(\text{O-H})_{\text{кисл.}}$
1637 с	1638 с	$\nu(\text{C=O})$
1604 с	1620 с	$\delta(-\text{NH}_2)$
	1565 ср	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$
1462 с	1458 с	$\delta_{\text{ас}}(-\text{CH}_3), \delta(-\text{CH}_2-)$
1416 с	1418 ср	$\delta(-\text{CH}_2-)$
1390 сл		$\delta(\text{COH})$
1367 с	1371 с	$\delta_{\text{с}}(-\text{CH}_3)$
1345 сл		$\delta(\text{COH})$
1240 ср	1240 ср	$\nu(\text{CCO})$
1174 ср	1172 ср	$\nu(\text{C-N})$
1070 сл	1055 сл	$\nu(\text{C-N})$
979 сл	977 сл	$\nu(\text{C=S})$
891 ср	900 ср	$\delta(\text{CH}_2=\text{C})$
771 сл	771 сл	$\delta(\text{COO}^-)$
	415 сл	$\nu(\text{Cu-O})$

ЛИТЕРАТУРА

1. Садовникова М.С., Беликов В.М. Пути применения аминокислот в промышленности. *Усп. химии*. 1978. Т. 47. Вып. 2. С. 357-383. DOI: 10.1070/RC1978v047n02ABEH002212.
2. Abendrot M., Čečińska L., Kusz J., Lisowska K., Zawadzka K., Felczak, A., Kalinowska-Lis U. Zinc(II) Complexes with Amino Acids for Potential Use in Dermatology: Synthesis, Crystal Structures, and Antibacterial Activity. *Molecules*. 2020. V. 25. N 4. P. 951. DOI: 10.3390/molecules25040951.
3. Stănilă A., Braicu C., Stănilă S., Pop R.M. Antibacterial Activity of Copper and Cobalt Amino Acids Complexes.

Таким образом, методом УФ/вид спектроскопии показано, что в водном растворе хлорида меди(II) и синтетической α -аминокислоты AA1 образуется комплекс типа ML_2 , константа устойчивости которого составляет $(4,23 \pm 0,27) \cdot 10^6\text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование комплекса, а также установлены комплексообразующие центры лиганда. На основании полученных данных представлена предполагаемая структура хелатного комплекса,



где катион меди(II) связан с атомом кислорода карбоксилат-аниона посредством электростатического взаимодействия, а с атомом азота аминогруппы – ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму. Октаэдрическую координационную сферу иона меди (II) дополняют две молекулы воды.

Работа выполнена в лаборатории физической химии Научно-исследовательского Института Химии ЕГУ при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out in the Laboratory of Physical Chemistry of the ESU Chemistry Research Institute with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Education, Science, Culture and Sports of the Republic of Armenia.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Sadovnikova M.S., Belikov V.M. Industrial Applications of Amino-acids. *Russ. Chem. Rev.* 1978. V. 47. N 2. P. 199-212. DOI: 10.1070/RC1978v047n02ABEH002212.
2. Abendrot M., Čečińska L., Kusz J., Lisowska K., Zawadzka K., Felczak, A., Kalinowska-Lis U. Zinc(II) Complexes with Amino Acids for Potential Use in Dermatology: Synthesis, Crystal Structures, and Antibacterial Activity. *Molecules*. 2020. V. 25. N 4. P. 951. DOI: 10.3390/molecules25040951.
3. Stănilă A., Braicu C., Stănilă S., Pop R.M. Antibacterial Activity of Copper and Cobalt Amino Acids Complexes.

- Not. Bot. Horti Agrobo.* 2011. V. 39. N 2. P. 124. DOI: 10.15835/nbha3926847.
- Zayed M.E., Ammar R.A.** Some transition metal ions complexes of tricine (Tn) and amino acids: pH-titration, synthesis and antimicrobial activity. *J. Saudi Chem. Soc.* 2014 V. 18. N 6, P. 774-782. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.08.006.
 - Stanila A., Marcu D., Rusu D., Rusu M, David L.** Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids. *J. Mol. Struct.* 2007. V. 834-836. P. 364. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.11.048.
 - Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.S., Mamin G.V.** Study of structural and dynamic characteristics of copper(II) amino acid complexes in solutions by combined EPR and NMR relaxation methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9411. DOI: 10.1039/c4cp00255e.
 - Izumi Y., Chibata I., Itoh T.** Production and Utilization of Amino Acids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978. V. 17. N 3. P. 176. DOI: 10.1002/anie.197801761.
 - Saghyan A.S., Mkrtychyan A.F., Simonyan H.M, Hovhannisyan N.A., Hovhannisyan A.M., Langer P., Belokon Yu.N.** New Generations of Optically Active Non-Proteino-genic α -Amino Acids, Synthesis and Study. *Chem. J. of Armenia.* 2016. V. 69. N 1-2. P. 81.
 - Singh S., Rao S.J., Pennington M.W.** Efficient Asymmetric Synthesis of (S)- and (R)-N-Fmoc-S-Trityl- α -methylcysteine Using Camphorsultam as a Chiral Auxiliary. *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. N 13. P. 4551. DOI: 10.1021/jo049622j.
 - DeAlba-Montero I., Guajardo-Pacheco J., Morales-Sánchez E., Araujo-Martínez R., Loredó-Becerra G.M., Martínez-Castañón G.-A., Ruiz F., Compeán Jasso M.E.** Antimicrobial Properties of Copper Nanoparticles and Amino Acid Chelated Copper Nanoparticles Produced by Using a Soya Extract. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2017. P. 1-6. DOI: 10.1155/2017/1064918.
 - El-Saghier A. M., Abd El-Halim H. F., Abdel-Rahman, L. H., Kadry A.** Green Synthesis of new Trizole Based Heterocyclic Amino Acids Ligands and their Transition Metal Complexes. Characterization, Kinetics, Antimicrobial and Docking Studies. *Appl. Organomet. Chem.* 2018. P. e4641. DOI: 10.1002/aoc.4641.
 - Refat M.S., El-Sayed M.Y., Adam A.M.A.** Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations. *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1038. P. 62-72. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.01.059.
 - Mohamad A.D.M., El-Shrkawy E.R., Al-Hussein M.F.I., Adam M.S.S.** Water-soluble Cu(II)-complexes of Schiff base amino acid derivatives as biological reagents and sufficient catalysts for oxidation reactions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020. V. 113. P. 27-45. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.08.010.
 - Дадаян С.А., Дадаян А.С., Погосян А.С., Сагиян А.С., Григорян Н.Ю., Мангасарян С.Г., Хрусталев В.Н., Малеев В.И., Лангер П.** Новые бромсодержащие хиральные вспомогательные реагенты и Ni^{II}-комплексы их оснований шиффа с глицином и аланином. *Хим. ж. Армении.* 2012. Т. 65. Вып. 3. С. 307-316.
 - Сагиян А.С., Симонян А.М., Петросян С.Г., Акопян К.В., Хачатрян Л.В., Геолчянян А.В., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С.** Асимметрический синтез новых замещенных 1,2,4-триазолсодержащих производных (S)- α -аланина. *Хим. ж. Армении.* 2011. Т. 64. Вып. 3. С. 352-360.
 - Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О.** Исследование процессов комплексообразования Co(II) с триглицином в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 21-25. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6020.
 - Not. Bot. Horti Agrobo.* 2011. V. 39. N 2. P. 124. DOI: 10.15835/nbha3926847.
 - Zayed M.E., Ammar R.A.** Some transition metal ions complexes of tricine (Tn) and amino acids: pH-titration, synthesis and antimicrobial activity. *J. Saudi Chem. Soc.* 2014 V. 18. N 6, P. 774-782. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.08.006.
 - Stanila A., Marcu D., Rusu D., Rusu M, David L.** Spectroscopic studies of some copper(II) complexes with amino acids. *J. Mol. Struct.* 2007. V. 834-836. P. 364. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.11.048.
 - Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.S., Mamin G.V.** Study of structural and dynamic characteristics of copper(II) amino acid complexes in solutions by combined EPR and NMR relaxation methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9411. DOI: 10.1039/c4cp00255e.
 - Izumi Y., Chibata I., Itoh T.** Production and Utilization of Amino Acids. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978. V. 17. N 3. P. 176. DOI: 10.1002/anie.197801761.
 - Saghyan A.S., Mkrtychyan A.F., Simonyan H.M, Hovhannisyan N.A., Hovhannisyan A.M., Langer P., Belokon Yu.N.** New Generations of Optically Active Non-Proteino-genic α -Amino Acids, Synthesis and Study. *Chem. J. Armenia.* 2016. V. 69. N 1-2. P. 81.
 - Singh S., Rao S.J., Pennington M.W.** Efficient Asymmetric Synthesis of (S)- and (R)-N-Fmoc-S-Trityl- α -methylcysteine Using Camphorsultam as a Chiral Auxiliary. *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. N 13. P. 4551. DOI: 10.1021/jo049622j.
 - DeAlba-Montero I., Guajardo-Pacheco J., Morales-Sánchez E., Araujo-Martínez R., Loredó-Becerra G.M., Martínez-Castañón G.-A., Ruiz F., Compeán Jasso M.E.** Antimicrobial Properties of Copper Nanoparticles and Amino Acid Chelated Copper Nanoparticles Produced by Using a Soya Extract. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2017. P. 1-6. DOI: 10.1155/2017/1064918.
 - El-Saghier A. M., Abd El-Halim H. F., Abdel-Rahman, L. H., Kadry A.** Green Synthesis of new Trizole Based Heterocyclic Amino Acids Ligands and their Transition Metal Complexes. Characterization, Kinetics, Antimicrobial and Docking Studies. *Appl. Organomet. Chem.* 2018. P. e4641. DOI: 10.1002/aoc.4641.
 - Refat M.S., El-Sayed M.Y., Adam A.M.A.** Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new Schiff base ligand: Synthesis, thermal and spectroscopic characterizations. *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1038. P. 62-72. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.01.059.
 - Mohamad A.D.M., El-Shrkawy E.R., Al-Hussein M.F.I., Adam M.S.S.** Water-soluble Cu(II)-complexes of Schiff base amino acid derivatives as biological reagents and sufficient catalysts for oxidation reactions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020. V. 113. P. 27-45. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.08.010.
 - Dadayan S.A., Dadayan A.S., Poghosyan A.S., Saghyan A.S., Grigoryan N.Y., Mangasaryan S.H., Khrustalev V.N., Maleev V.I., Langer P.** A Novel Bromine-Containing Chiral Auxiliaries and Ni^{II} Complexes of their Schiff's Bases with Glycine and Alanine. *Chem. J. Armenia.* 2012. V. 65. N 3. P. 307-316 (in Russian).
 - Saghyan A.S., Simonyan H.M., Petrosyan S.G., Hakobyan K.V., Khachatryan L.V., Geolchanyan A.V., Ghochikyan T.V., Harutyunyan V.S.** Asymmetric synthesis of new substituted 1,2,4-triazole containing analogs of (S)- α -alanine. *Chem. J. Armenia.* 2011. V. 64. N 3. P. 352-360 (in Russian).
 - Bychkova S.A., Gorboletova G.G., Frolova K.O.** Study of Complex Formation of Co (II) with Triglycine in Aqueous Solution. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 2. P. 21-25 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6020.

17. Сафармамадов С.М., Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадам-зода К.С. Комплексообразование кадмия (II) с 2-метилимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 36-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
18. Саркисян А.Р., Беллуян М.В., Маркарян Ш.А. Изучение комплексообразования хлорида и нитрата меди (II) с диэтилсульфоксидом методом УФ спектроскопии. *Уч. зап. ЕГУ*. 2007. Вып. 1. С. 51-56.
19. Markarian S.A., Ghazoyan H.H., Sargsyan H.R., Shaninyan G.A. Thermodynamic and Spectroscopic (UV-Vis, FT IR) Studies of Solutions of CoCl₂ (or NiCl₂) in Diethylsulfoxide. *J. Solution Chem.* 2019. V. 48. N 10. P. 1378-1392. DOI: 10.1007/s10953-019-00924-9.
20. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 430 с.
21. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия. 1985. 204 с.
22. Железнова Т.Ю., Власова И.В., Добровольский С.М., Филатова Д.В. Спектрофотометрическое определение констант устойчивости комплексных соединений с применением алгоритма множественной линейной регрессии. *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. Вып. 4. С. 350-357.
23. Кочергина Л.А., Раткова Е.Л. Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов Cu²⁺ с L-фенилаланином в водном растворе. *Коорд. химия*. 2008. Т. 34. Вып. 8. С. 619-625. DOI: 10.1134/S1070328408080095.
24. Кузнецова Н.С. Синтез, исследование строения и свойств комплексных соединений гидроксиминокислот с ионами меди. *Международ. науч.-иссл. журн.* 2021. Т. 114. Вып. 12. С. 180-183. DOI: 10.23670/IRJ.2021.114.12.030.
25. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2014. 557 с.
26. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
17. Safarmamadov S.M., Mirzokhonov D.Ch., Mabatkadam-zoda K.S. Complex Formation of Cadmium (II) with 2-Methylimidazole in Aqueous and Aqueous-Alcohol Solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 36-45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
18. Sargsian H.R., Belluyan M.V., Markarian Sh.A. UV-vis Spectrophotometric Study of Copper (II) Chloride and Nitrate Complexes in Diethylsulfoxide. *Uch. Zapiski EGU*. 2007. N 1. P. 51-56 (in Russian).
19. Markarian S.A., Ghazoyan H.H., Sargsyan H.R., Shaninyan G.A. Thermodynamic and Spectroscopic (UV-Vis, FT IR) Studies of Solutions of CoCl₂ (or NiCl₂) in Diethylsulfoxide. *J. Solution Chem.* 2019. V. 48. N 10. P. 1378-1392. DOI: 10.1007/s10953-019-00924-9.
20. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. L.: Khimiya. 1986. 430 p. (in Russian).
21. Sverdlova O.V. Electronic spectra in organic chemistry. L.: Khimiya. 1985. 204 p. (in Russian).
22. Zheleznova T.Y., Vlasova I.V., Dobrovolskiy S.M., Filatova D.V. Spectrophotometric Determination of Constants of Stability of Complex Compounds Using Algorithm of Multiple Linear Regression. *Analitika Kontrol.* 2012. V. 16. N. 4. P. 350-357 (in Russian).
23. Kochergina L.A., Ratkova E.L. Thermodynamic Characteristics of Cu²⁺ Complexation Processes with L-phenylalanine in an Aqueous Solution. *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. V. 34. N 8. P. 612-618. DOI: 10.1134/S1070328408080095.
24. Kuznetsova N.S. Synthesis, Investigation of the Structure and Properties of Complex Compounds of Hydroxyl Amino Acids with Copper Ions. *IRJ*. 2021. V. 114. N 12. P. 180-183. DOI: 10.23670/IRJ.2021.114.12.030.
25. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. N.-Y.: John Wiley & Sons. 2005. 550 p.
26. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. H: John Wiley & Sons. 1986. 432 p.

Поступила в редакцию 03.10.2022

Принята к опубликованию 10.11.2022

Received 03.10.2022

Accepted 10.11.2022