

УДК 544.122.2

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ $V^{IV}O$ © Р. Р. Гизатов¹, К. Н. Носенко¹, Т. В. Берестова^{1*}, Э. М. Хамитов²*Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, 450076 ул. Заки Валиди, 32.**Тел./факс: +7 (347) 229 96 97.**²Уфимский институт химии УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.***Email: berestovatv@gmail.com*

Методами ИК спектроскопии и квантовохимическим моделированием изучена структура геометрических изомеров хелатных бис- и разнолигандных аминокислотных комплексов $V^{IV}O$ [$V^{IV}O(^bL_1^bL_2)$], (где bL – бидентантный лиганд, $^bL = gly, S\text{-}ala, R,S\text{-}val$) с квадратно-пирамидальной структурой. Показано, что цис- и транс-изомеры хелатных комплексов оксованадия имеют отличия в средневолновой области ИК спектра для характеристических полос поглощения $\nu_{as,s}(C=O)$, $\nu_{as,s}(C-O)$ и $\nu(V=O)$.

Ключевые слова: аминокислотные комплексы оксованадия, ИК-спектроскопия многократного нарушенного полного внутреннего отражения.

Введение

Ванадий является ультрамикрэлементом и играет важную роль в биологических системах [1], в частности участвует в окислительных процессах и оказывает инсулиноподобное действие в организме [2–3]. Установлено, что все соединения ванадия независимо от степени окисления способны к проявлению гипогликемического эффекта [4]. Подобное действие ванадия объясняется различными механизмами, к наиболее важным из которых относятся ингибирование фасфотирозинпротеинфосфатаз, стимулирование активности ферментов гликолиза, ингибирование Na^+/K^+ -АТФазы и др., хотя подробный механизм инсулиноподобного действия ванадия остается малоизученным [5–7]. Кроме того, ванадий содержится в таких ферментах как ванадийзависимые галопероксидазы и нитрогеназы [8–9]. Также известно, что в организме человека ванадий вызывает ингибирование ферментов (фосфотазы, рибонуклеазы), ответственных за метаболизм фосфатов [10].

Аминокислотные комплексы $V^{IV}O$ представляет собой интерес в качестве биологически активных соединений для применения их в виде биологически активных веществ с целью повышения биодоступности и снижения токсичности ванадия.

В литературе описано получение бис- и разнолигандных комплексов $V^{IV}O$ с некоторыми аминокислотами и дипептидами [11–13], однако их структура остается малоизученной. Также в литературе имеются сведения о комплексах $V^{IV}O$ образующих мостиковые и биядерные соединения [14–15] сложного состава.

В данной работе представлены результаты по изучению структуры бис- и разнолигандных изомеров хелатных аминокислотных комплексов [$V^{IV}O(^bL_1^bL_2)$] (где bL – бидентантный лиганд, $^bL = gly, S\text{-}ala, R,S\text{-}val$) (1–6), образование которых воз-

можно в результате различной координации лигандов к иону оксованадия ($V^{IV}O$).

Экспериментальная часть

Для синтеза бис- и разнолигандных комплексов [$V^{IV}O(^bL_1^bL_2)$] (где bL – бидентантный лиганд, $^bL = gly, S\text{-}ala, R,S\text{-}val$) 1–6 использовали аминокислоты глицин, S-аланин, R,S-валин, («х.ч.», «АВИЛОН-КОМПАНИХИМ», Россия), раствор $VOSO_4$ готовили из $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ («ч.д.а.», «АВИЛОН-КОМПАНИХИМ», Россия). Для приготовления всех растворов использовали дистиллированную воду. Для депротонирования аминокислот использовали свежеприготовленный 0.1M раствор NaOH.

ИК спектры порошка комплексов [$V^{IV}O(^bL_1^bL_2)$] 1–6 записывали на ИК Фурье-спектрометре FTIR-8400S (Shimadzu) в диапазоне 800–4000 cm^{-1} . Приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) включала в себя элемент МНПВО (с кристаллом НПВО многократного отражения из Ge и углом падения в 45°, разрешение – 4 cm^{-1} , количество сканирований – 20). Теоретическое моделирование комплексов $V^{IV}O$ с α -аминокислотами проводили с использованием метода теории функционала плотности. Был использован функционал M06 [16] в сочетании с поляризационным базисным набором тройного валентного расщепления, дополненного набором sr-диффузных функций – 6-311+G(d) с учетом диэлектрической континуальной среды, создаваемой молекулами воды. Квантовохимические расчеты выполнены на суперкомпьютере УФИХ УФИЦ РАН с использованием программы Gaussian 09. Визуализацию строения комплексов и колебательных спектров осуществляли с помощью программы ChemCraft 1.8 [17].

Синтез бис-комплексов состава [$V^{IV}O(^bL_2)$] ($^bL = gly, S\text{-}ala, R,S\text{-}val$). Синтез проводили на основе методик [18–19]. В колбе 100 мл на магнитной мешалке к растворам предварительно депротони-

рованных с помощью NaOH (0.1M) аминокислот: глицина (glyH) 0.5 г (6.6 ммоль); *S*-аланина (*S*-alaH) 0.4 г (4.5 ммоль); (*R,S*)-валина ((*R,S*)-valH) 0.4 г (3.4 ммоль) добавляли по каплям раствор VOSO₄ (2.3 ммоль, 0.5 г) в дистиллированной воде (10 мл). Перемешивали в течение 24–48 ч при комнатной температуре до выпадения осадка. Полученный твердый осадок дважды промывали на фильтре смесью воды и EtOH и сушили в эксикаторе. Получали мелкокристаллические порошки темно-зеленого цвета комплексов в виде смеси геометрических изомеров [V^{IV}O(^bL₁^bL₂)] **2–3a,b**.

Выход *транс*-[V^{IV}O(*S*-ala)₂] + *цис*-[V^{IV}O(*S*-ala)₂] (**2a+2b**) – 17%. ИК (порошок), см⁻¹. *транс*-[V^{IV}O(*S*-ala)₂] (**2a**): 1622 ν_{as,s}(C=O), 1410–1338 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH), 972 ν(V=O); *цис*-[V^{IV}O(*S*-ala)₂] (**2b**): 1616 ν_{as,s}(C=O), 1410–1338 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH), 982 ν(V=O).

Выход *транс*-[V^{IV}O(*R,S*-val)₂] + *цис*-[V^{IV}O(*R,S*-val)₂] (**3a+3b**) – 26%. ИК (порошок), см⁻¹. *транс*-[V^{IV}O(*R,S*-val)₂] (**3a**): 1623 ν_{as,s}(C=O), 1415–1327 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH), 985 ν(V=O); *цис*-[V^{IV}O(*R,S*-val)₂] (**3b**): 1616 ν_{as,s}(C=O), 1415–1327 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH), 985 ν(V=O).

Синтез разнолигандных комплексов состава [V^{IV}O(^bL₁^bL₂)]. Синтез проводили на основе методик [18–19]. В колбе 100 мл на магнитной мешалке к растворам предварительно депротонированных с помощью раствора NaOH (0.1M) аминокислот: глицина 0.295 г (3.9 ммоль) и *S*-аланина 0.35 г (3.9 ммоль); *R,S*-валина 0.4 г (3.4 ммоль) и *S*-аланина 0.3 г (3.4 ммоль); глицина 0.185 г (2.5 ммоль) и *R,S*-валина 0.3 г (2.5 ммоль) добавляли раствор VOSO₄ (VOSO₄·3H₂O, 2.8 ммоль, 0.6 г в 10 мл дистиллированной воды). Перемешивали в течение 24–48 ч при комнатной температуре до появления взвеси. Полученный осадок фильтровали и сушили. Получали мелкокристаллические порошки

светло-зеленого, темно-зеленого и серо-зеленого цвета комплексов V^{IV}O(^bL₁^bL₂)] **4–6a,b**.

Выход *транс*-[V^{IV}O(gly)(*L*-ala)] + *цис*-[V^{IV}O(gly)(*S*-ala)] (**3a+3b**) – 32%. ИК (порошок), см⁻¹. *транс*-[V^{IV}O(gly)(*S*-ala)] (**3a**): 3452–2719 (NH₂, ν_{as,s}); 1622 ν_{as,s}(C=O); 1576–1551 (NH₂, δ_{as}); 1403–1356 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH); 967 ν(V=O); *цис*-[V^{IV}O(gly)(*S*-ala)] (**3b**): 3452–2719 (NH₂, ν_{as,s}); 1618 ν_{as,s}(C=O); 1576–1555 (NH₂, δ_{as}); 1403–1356 ν_{as,s}(C–O)+δ(CH); 976 ν(V=O).

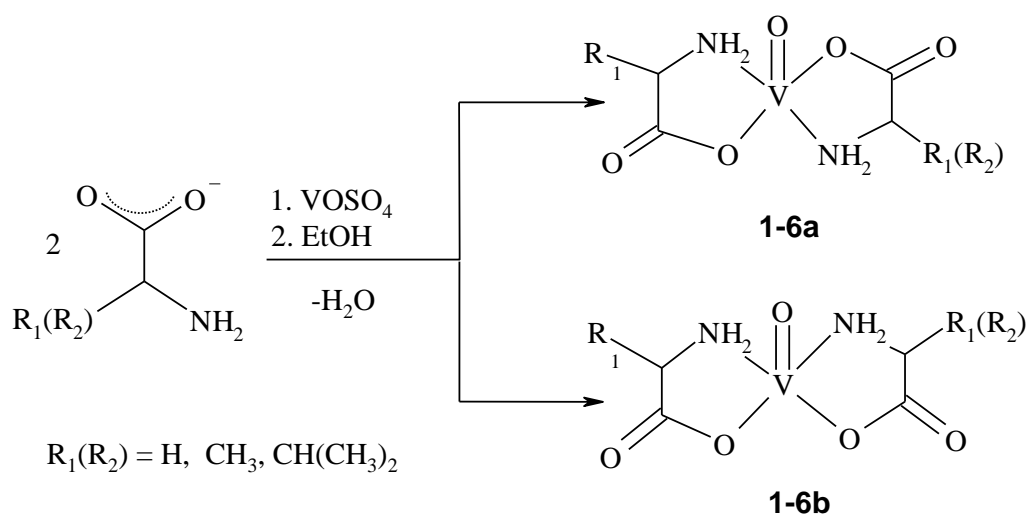
Выход *транс*-[V^{IV}O(gly)(*R,S*-val)] + *цис*-[V^{IV}O(gly)(*R,S*-val)] (**4a+4b**) – 27%. ИК (порошок), см⁻¹. *транс*-[V^{IV}O(gly)(*R,S*-val)] (**4a**): 3469 (NH₂, ν_{as,s}); 1625 ν_{as,s}(C=O); 1497 (NH₂, δ_{as}); 1410–1305 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH); 966 ν(V=O); *цис*-[V^{IV}O(gly)(*R,S*-val)] (**4b**): 3469 (NH₂, ν_{as,s}); 1622 ν_{as,s}(C=O); 1497 (NH₂, δ_{as}); 1410–1305 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH); 975 ν(V=O).

Выход *транс*-[V^{IV}O(*R,S*-val)(*S*-ala)] + *цис*-[V^{IV}O(*R,S*-val)(*S*-ala)] (**5a+5b**) – 35%. ИК (порошок), см⁻¹. *транс*-[V^{IV}O(*R,S*-val)(*S*-ala)] (**5a**): 3332 (NH₂, ν_{as,s}); 1625 ν_{as,s}(C=O); 1514 (NH₂, δ_{as}); 1396–1307 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH); 968 ν(V=O); *цис*-[V^{IV}O(*R,S*-val)(*S*-ala)] (**5b**): 3477 (NH₂, ν_{as,s}); 1625 ν_{as,s}(C=O); 1504 (NH₂, δ_{as}); 1396–1307 ν_{as,s}(C–O) + δ(CH); 974 ν(V=O).

Результаты и их обсуждение

Соединения V^{IV}O **1–6** получали по общей методике синтеза хелатных аминокислотных комплексных соединений (*схема*). Однако синтез **1–6** оказался затруднительным из-за тенденции соединений оксованадия к образованию мостиковых структур, димеризации, образованию комплексов с монодентантной координацией и т.д. [20]. Кроме того, при работе с соединениями ванадия необходимо тщательный контроль pH, от величины которого зависит состав и структура образующихся соединений [20].

Схема



Синтез аминокислотных комплексов V^{IV}O.

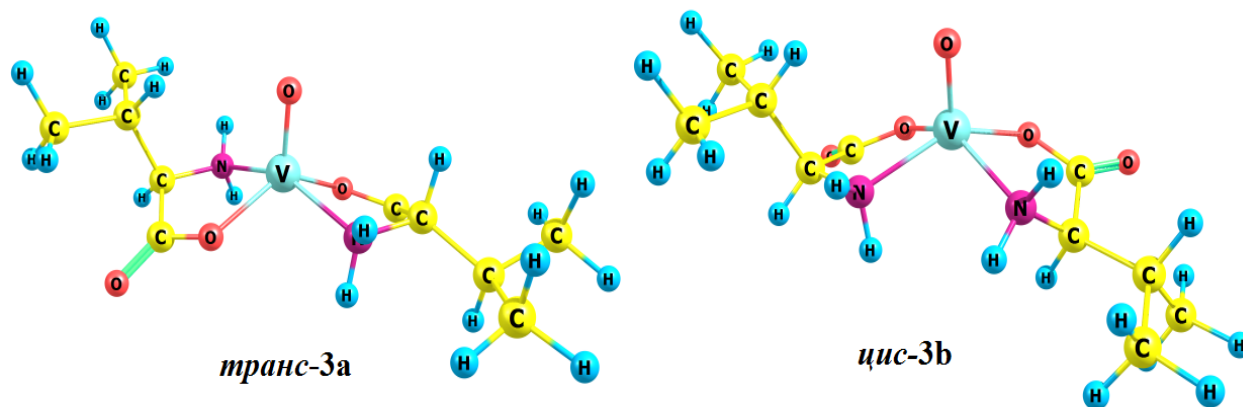


Рис. 1. Структура изомеров $[V^{IV}O((R,S)\text{-val})_2]$ (**3a,b**) по данным квантовохимического моделирования.

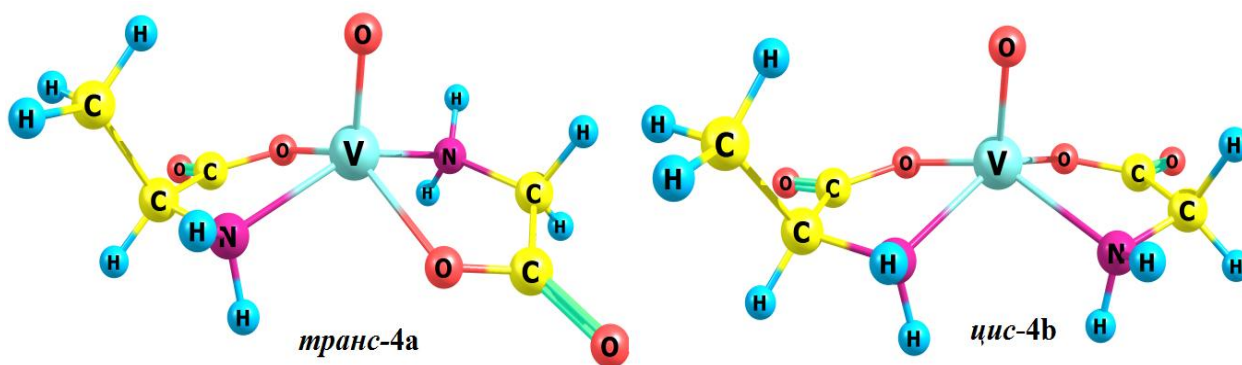


Рис. 2. Структура изомеров $[V^{IV}O(\text{gly})(S\text{-ala})]$ (**4a,b**) по данным квантовохимического моделирования.

Невысокий выход продуктов **1–6a,b** затруднял их выделение и идентификацию. Так, бис-глицинат оксованадия $[V^{IV}O(\text{gly})_2]$ (**1**) так и не удалось выделить из раствора.

По данным квантовохимического моделирования (табл.) было установлено, что структура хелатных комплексов **1–6a,b** соответствует квадратно-пирамидальной конфигурации (рис. 1–2) [21].

В частности, *транс*-изомер **3a** представляет собой соединение с искаженной квадратно-пирамидальной конфигурацией в отличие от *цис*-изомера, основание которого имеет четче выраженную симметрию C_2 (рис. 1). Более стабильными оказались *транс*-изомеры, однако небольшая разница в энергиях (4–9 кДж/моль) может объяснить наличие в реакционной массе одновременно двух изомеров комплексов **1–6a** и **1–6b**.

Для расчетов **3**, **5** и **6a,b** выбрана энергетически наиболее выгодная конформационная модель *a-e* [22]. Для комплексов **2** и **4a,b** возможна лишь конформация *a-(a)*, которая задается жесткой квадратно-пирамидальной структурой и абсолютной

конфигурацией *S*-аланина (рис. 2). В этом случае возможно образование только конформеров с аксиальным расположением фрагмента *S*-ala относительно квадратно-пирамидального основания комплексов **2** и **4a,b**.

Выбранный метод позволял корректно описывать структуру комплексов **1–6a,b** и сделать их отнесение в ИК спектрах, хотя теоретические величины имели завышенные значения по сравнению с экспериментальными. В частности, для валентных колебаний *транс*-изомера $[V^{IV}O((R,S)\text{-val})_2]$ (**3a**) теоретические частоты $\nu_{\text{as,s}}(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{V}=\text{O})$ составляли 1685, 1694 и 1029 cm^{-1} , в то время как экспериментальные максимумы этих полос поглощения имели значения 1623 и 985 cm^{-1} соответственно (табл.). Этот результат свидетельствует о необходимости учета в ходе расчета характеристических полос поглощения аминокислотных комплексов природы иона металла, лигандного окружения и типа кристаллической решетки, что достаточно трудно сделать в рамках ограничений выбранной модели.

Таблица

Характеристические полосы поглощения комплексов **1–6a,b** в средневолновой области ИК спектра

Комплекс	Полосы поглощения функциональных групп, см ⁻¹ (интенсивность)		
	$\nu_{as,s}(C=O)$	$\nu_{as,s}(C=O) + \delta(CH)$	$\nu(V=O)$
[V ^{IV} O(gly) ₂] 1a	теор. 1682 (2010) 1688 (389)	1374 (339) 1306 (1162)	1029 (649)
[V ^{IV} O(gly) ₂] 1b	теор. 1673 (1720) 1679 (768)	1382 (372) 1319 (473) 1310 (612)	1037 (588)
[V ^{IV} O(S-ala) ₂] 2a	эксп. 1622 с.	1410–1338 ср.	972 с.
[V ^{IV} O(S-ala) ₂] 2a	теор. 1684 (1920) 1690 (398)	1393 (106) 1377 (269) 1349 (303) 1278 (776)	1029 (582)
[V ^{IV} O(S-ala) ₂] 2b	эксп. 1616 с.	1410–1338 ср.	982 с.
[V ^{IV} O(S-ala) ₂] 2b	теор. 1672 (1365) 1684 (1064)	1400 (164) 1372 (121) 1363 (305) 1303 (310)	1037 (597)
[V ^{IV} O(S-ala) ₂] 2b	эксп. 1623 с.	1294 (462) 1415–1327 ср.	985 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val) ₂] 3a	теор. 1685 (1493) 1694 (835)	1348 (276) 1314 (111) 1307 (454) 1289 (139) 1244 (350)	1029 (627)
[V ^{IV} O((R,S)-val) ₂] 3a	эксп. 1616 с.	1415–1327 ср.	985 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val) ₂] 3b	теор. 1678 (1431) 1689 (930)	1369 (159) 1351 (190) 1328 (205) 1319 (216) 1293 (146)	1034 (582)
[V ^{IV} O((R,S)-val) ₂] 3b	эксп. 1622 с.	1256 (326) 1404–1356 ср.	967 с.
[V ^{IV} O(S-ala)(gly)] 4a	теор. 1679 (2076) 1684 (336)	1379 (202) 1358 (350) 1315 (405) 1302 (539)	1025 (235) 1028 (139) 1040 (303)
[V ^{IV} O(S-ala)(gly)] 4a	эксп. 1614 с.	1404–1356 ср.	976 с.
[V ^{IV} O(S-ala)(gly)] 4b	теор. 1671 (1656) 1678 (780)	1383 (227) 1359 (357) 1324 (250) 1314 (268) 1303 (450)	1026 (49) 1037 (349) 1046 (216)
[V ^{IV} O(S-ala)(gly)] 4b	эксп. 1622 с.	1410–1305 ср.	966 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val)(gly)] 5a	теор. 1676 (1859) 1682 (495)	1383 (337) 1316 (148) 1301 (1054)	1027 (684)
[V ^{IV} O((R,S)-val)(gly)] 5a	эксп. 1614 с.	1410–1305 ср.	975 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val)(gly)] 5b	теор. 1675 (1351) 1696 (1023)	1381 (171) 1380 (93) 1373 (119) 1324 (273) 1312 (493) 1255 (280)	1035 (607)
[V ^{IV} O((R,S)-val)(S-ala)] 6a	эксп. 1622 с.	1396–1307 ср.	968 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val)(S-ala)] 6a	теор. 1687 (1901) 1693 (405)	1395 (177) 1380 (110) 1347 (172) 1309 (271) 1280 (416)	1022 (362)
[V ^{IV} O((R,S)-val)(S-ala)] 6a	эксп. 1616 с.	1262 (280) 1396–1307 ср.	974 с.
[V ^{IV} O((R,S)-val)(S-ala)] 6b	теор. 1673 (1594) 1679 (810)	1396 (87) 1363 (288) 1354 (138) 1344 (202) 1323 (208) 1286 (386)	1037 (481)

Идентификация изомеров **2–6a,b** сделана в соответствии с квантовохимическими расчетами. Показано, что $\nu_{as,s}(C=O)$ *транс*-изомеров **2–6a** были расположены в более коротковолновой области по сравнению с *цис*-изомерами **2–6b**, а $\nu_{as,s}(C=O)$ сдвинулись в более длинноволновую область [23–25]. Кроме того, к характеристическим полосам поглощения можно отнести и $\nu(V=O)$, которые также отличаются для геометрических изомеров. На основании полученных данных было сделано отнесение изомеров **2–6a,b** в экспериментальных ИК спектрах.

Таким образом, изучены особенности структурной организации бис- и разнолигандных изомеров хелатных аминокислотных комплексов [V^{IV}O(^bL₁^bL₂)] **1–6a,b** и определены их характеристические частоты в спектрах ИК МНПВО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crans D. C., Smee J. J., Gaidamauskas E., Yang L. The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 849–902.
2. Shechter Y., Karlish S. J. Insulin-like stimulation of glucose oxidation in rat adipocytes by vanadyl(IV) ions // J. Nature. 1980. Vol. 284. P. 556–558.
3. Dubuak G. R., Kleinzeller A. The Insulin-mimetic effects of vanadate in isolated rat adipocytes // J. Biol. Chem. 1980. Vol. 255. P. 5306–5312.
4. Голубев М. А., Городецкий В. К., Анискина А. П., Точилкин А. И. Сравнительная характеристика ванадийсодержащих соединений, обладающих инсулиноподобным действием // Вопр. мед. химии. 2000. Т. 46. №2. С. 155–161.
5. Беляева Н. Ф., Городецкий В. К., Точилкин А. И., Голубев М. А., Семенова Н. В. Ковельман И. Р. Ванадийсодержащие соединения – новый класс терапевтических средств для лечения сахарного диабета // Вопр. мед. химии. 2000. Т. 46. №4. С. 344–360.
6. Алеева Г. Н., Киясов А. П., Бутыкин И. М., Хафизьянова Р. Х. Сравнительная оценка клеточных механизмов реали-

- зации антидиабетического действия нового органического соединения оксованадия (IV) и ванадил сульфата // Эксперим. и клинич. фармакология. 2004. Т. 67. №3. С. 42–44.
7. Thompson K. H., Chiles J., Yuen V. G., Tse J., McNeill J. H., Orvig C. Comparison of antihyperglycemic effect amongst vanadium, molybdenum and other metal maltol complexes // J. Inorganic Biochem. 2004. Vol. 98. P. 683–690.
 8. Vilter H., Sigel A., Sigel H. Metal Ions in Biological Systems. New York, 1995. Vol. 31. P. 325–362.
 9. Eady R. R., Tracey A. S., Crans D. C. Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry and Therapeutic Applications. // J. ACS Symp. Ser. 1998. Vol. 711. P. 363–405.
 10. Tracey A. S., Crans D. S. Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry, and Therapeutic Applications // J. ACS Symp. Ser. 1998. Vol. 711. P. 287–324.
 11. Bora P., Yadav H. S. Synthesis and characterization of oxovanadium(IV) complexes having diacetyl as precursor molecule // J. Chem. Tech. 2012. Vol. 4. P. 1428–1432.
 12. Yanagihara N., Yumoto Y., Arai K., Kawabe K., Kojima Y. Thermal decomposition of oxovanadium(IV) complexes with N,N'-ethylenebis(amino acids) // Polyhedron. Vol. 19. 2000. P. 1311–1316.
 13. Pessoa J. C., Gajda T., Gillard R. D., Kiss T., Luz S. M., Moura J. J. G., Tomaz I., Telo J. P., Török I. Oxovanadium(IV) complexes of the dipeptides glycyl-L-aspartic acid, L-aspartylglycine and related ligands; a spectroscopic and potentiometric study // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 3587–3600.
 14. Rasmussen S. B., Rasmussen R. M., Fehrmann R., Nielsen K. Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of $K_8(VO)_2O(SO_4)_6$ // J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 7123–7128.
 15. Ahmed M. A. K., Fjellvag H., Kjekshus A., Klewe B., Anorg Z. New oxovanadium(IV) complexes with mixed ligands - Synthesis, thermal stability, and crystal structure of $(VO)_2(acac)_2(\mu-OEt)_2$ and $(VO)_2(thd)_2(\mu-OEt)_2$ // J. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. P. 2311–2318.
 16. Zhao Y., Truhlar D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. P. 1–18.
 17. Chemcraft version 1.8. URL: <http://www.chemcraftprog.com>
 18. Шагиева Л. С., Берестова Т. В. Характеристические частоты поглощения в ИК-спектрах бис- и разнолигандных комплексов $[Ni^bL_1^bL_2^b]$ ($^bL_1, ^bL_2$ - gly, L-ala, DL-val) // Вестник Баш. ун-та. 2016. Т. 21. С. 41–46.
 19. Берестова Т. В., Амантаева Г. Ю., Мифтахова Г. В., Кузина Л. Г., Массалимов И. А. ИК-характеристики стереоизомеров *транс*- бис- и разнолигандных комплексов Cu(II) с DL-треонином // Вестник ТвГУ. Сер. хим. 2015. №2. С. 118–124.
 20. Baran E. J. Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems // J. Inorg. Biochem. 2000. Vol. 80. P. 1–10.
 21. Pettersen R. C. The Crystal and Molecular Structure of Vanadyl deoxyphylloerythroetiopyrphyrin-1,2-dichloroethane Solute: an Analogue of Chlorophyll // J. Acta Cryst. 1969. Vol. 25. P. 2527–2539.
 22. Markovic M., Judas N., Sabolovic J. Combined Experimental and Computational Study of cis-trans Isomerism in Bis(l-valinato)copper(II) // Inorg. Chem. 2011. 50. 8. P. 3632–3644.
 23. Berestova T. V., Kuzina L. G., Amineva N. A., Faizrakhmanov I. S., Massalimov I. A., Mustafin A. G. ATR-FTIR Spectroscopic Investigation of the Cis- and Trans-Bis-(σ -Amino Acids) Copper(II) Complexes // J. Mol. Struct. 2017. 1137. P. 260–266.
 24. Nakamoto K. Infra-red and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry // J. Chem. Educ. 2000. 77. 9. P. 1122.
 25. Берестова Т. В., Михалевич А. П., Кузина Л. Г., Аминова Н. А., Фаттахов А. Х., Мустафин А. Г. Характеристические валентные колебания и геометрические параметры структурных изомеров плоско-квадратных бис-аминокислотных комплексов Cu(II), Pt(II), Pd(II) // Вестник Баш. ун-та. 2017. Т. 22. №1. С. 53–58.
 26. T. Berestova, L. Kuzina, N. Amineva, S. Khursan, A. Mustafin. ATR-FTIR spectroscopy and quantum chemical modeling in the identification of structural isomers of d-metal chelate complexes // BOOK OF ABSTRACTS 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds" October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod, P. 329.

Поступила в редакцию 09.04.2018 г.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF AMINO ACID V^{IV}O COMPLEXES

© R. R. Gizatov¹, K. N. Nosenko¹, T. V. Berestova^{1*}, E. M. Khamitov²

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS

71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 229 96 97.

*Email: berestovatv@gmail.com

It is known that vanadium is the ultra microelement. The compounds of vanadium play an important role in biological systems. In particular, the participation of vanadium in oxidation processes and its insulin-like action in organisms were described. It is also known that vanadium causes inhibition of enzymes (phosphatase, ribonuclease) responsible for the metabolism of phosphates in human body. Amino acid V^{IV}O complexes are of interest as biologically active compounds (BAC) used for increase bioavailability and reduce vanadium toxicity. The authors of the article studied geometric isomers of chelate bis- and mixed ligands of amino acid complexes V^{IV}O [V^{IV}O(^bL₁^bL₂)] (^bL – bidentate ligand, ^bL = gly, S-ala, R,S-val) by the methods of multi-bounce attenuated total reflection Fourier-transform spectroscopy (ATR-FTIR) and quantum-chemical modeling (DFT study). It was shown that the complexes [V^{IV}O(^bL₁^bL₂)] have a square-pyramidal structure. It was found that the *cis*- and *trans*-isomers of amino acid V^{IV}O complexes have differences in the mid region of IR spectrum. Thus, the characteristic absorption bands $\nu_{as,s}(C=O)$, $\nu_{as,s}(C-O)$, and $\nu(V=O)$ for *cis*- and *trans*-isomers are different. According to quantum-chemical calculations (M06/6-311+G(d) method), the asymmetric and symmetric stretching vibrations $\nu_{as,s}(C=O)$ of *trans*-isomers were located in the shorter-wave region of IR spectrum compared to *cis*-isomers. In addition, stretching vibrations $\nu(V=O)$ and $\nu_{as,s}(C-O)$ of geometric isomers were also different.

Keywords: ATR-FTIR, amino acid V^{IV}O complexes, $\nu_{as,s}(C=O)$, $\nu_{as,s}(C-O)$, $\nu(V=O)$.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Crans D. C., Smee J. J., Gaidamauskas E., Yang L. Chem. Rev. 2004. Vol. 104. Pp. 849–902.
2. Shechter Y., Karlsh S. J. J. Nature. 1980. Vol. 284. Pp. 556–558.
3. Dubuak G. R., Kleinzeller A. J. Biol. Chem. 1980. Vol. 255. Pp. 5306–5312.
4. Golubev M. A., Gorodetskii V. K., Anis'kina A. P., Tochilkin A. I. Vopr. med. khimii. 2000. Vol. 46. No. 2. Pp. 155–161.
5. Belyaeva N. F., Gorodetskii V. K., Tochilkin A. I., Golubev M. A., Semenova N. V. Kovel'man I. R. Vopr. med. khimii. 2000. Vol. 46. No. 4. Pp. 344–360.
6. Aleeva G. N., Kiyasov A. P., Butykin I. M., Khafiz'yanova R. Kh. Eksperim. i klinich. farmakologiya. 2004. Vol. 67. No. 3. Pp. 42–44.
7. Thompson K. H., Chiles J., Yuen V. G., Tse J., McNeill J. H., Orvig C. J. Inorganic Biochem. 2004. Vol. 98. Pp. 683–690.
8. Vilter H., Sigel A., Sigel H. Metal Ions in Biological Systems. New York, 1995. Vol. 31. Pp. 325–362.
9. Eady R. R., Tracey A. S., Crans D. C. J. ACS Symp. Ser. 1998. Vol. 711. Pp. 363–405.
10. Tracey A. S., Crans D. S. J. ACS Symp. Ser. 1998. Vol. 711. Pp. 287–324.
11. Bora P., Yadav H. S. J. Chem. Tech. 2012. Vol. 4. Pp. 1428–1432.
12. Yanagihara N., Yumoto Y., Arai K., Kawabe K., Kojima Y. Polyhedron. Vol. 19. 2000. Pp. 1311–1316.
13. Pessoa J. C., Gajda T., Gillard R. D., Kiss T., Luz S. M., Moura J. J. G., Tomaz I., Telo J. P., Török I. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. Pp. 3587–3600.
14. Rasmussen S. B., Rasmussen R. M., Fehrmann R., Nielsen K. J. Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. Pp. 7123–7128.
15. Ahmed M. A. K., Fjellvag H., Kjekshus A., Klewe B., Anorg Z. J. Allg. Chem. 2004. Vol. 630. Pp. 2311–2318.
16. Zhao Y., Truhlar D. G. J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. Pp. 1–18.
17. Chemcraft version 1.8. URL: <http://www.chemcraftprog.com>
18. Shagieva L. S., Berestova T. V. Vestnik Bash. un-ta. 2016. Vol. 21. Pp. 41–46.
19. Berestova T. V., Amantaeva G. Yu., Miftakhova G. V., Kuzina L. G., Massalimov I. A. Vestnik TvGU. Ser. khim. 2015. No. 2. Pp. 118–124.
20. Baran E. J. J. Inorg. Biochem. 2000. Vol. 80. Pp. 1–10.
21. Pettersen R. C. J. Acta Cryst. 1969. Vol. 25. Pp. 2527–2539.

22. Markovic M., Judas N., Sabolovic J. *Inorg. Chem.* 2011. 50. 8. Pp. 3632–3644.
23. Berestova T. V., Kuzina L. G., Amineva N. A., Faizrahmanov I. S., Massalimov I. A., Mustafin A. G. *J. Mol. Struct.* 2017. 1137. Pp. 260–266.
24. Nakamoto K. *J. Chem. Educ.* 2000. 77. 9. Pp. 1122.
25. Berestova T. V., Mikhalevich A. P., Kuzina L. G., Amineva N. A., Fattakhov A. Kh., Mustafin A. G. *Vestnik Bash. un-ta.* 2017. Vol. 22. No. 1. Pp. 53–58.
26. T. Berestova, L. Kuzina, N. Amineva, S. Khursan, A. Mustafin. ATR-FTIR spectroscopy and quantum chemical modeling in the identification of structural isomers of d-metal chelate complexes// *BOOK OF ABSTRACTS 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds"* October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod, Pp. 329.

Received 09.04.2018.