

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 3, Number 367 (2017), 5 – 12

UDC 541.49+ 546.34+ 577.112.37+ 577.112.382.2+661.4

S. B. Berdibay<sup>1,2</sup>, A. N. Sabitov<sup>2</sup>, R. A. Islamov<sup>2</sup>, R. A. Tamazyan<sup>3</sup>,  
N. A. Paretskaya<sup>2</sup>, S. Zh. Tokmoldin<sup>1</sup>, A. I. Ilin<sup>2</sup>, K. S. Martirosyan<sup>4</sup>

<sup>1</sup>K. I. Satpayev Kazakh National Research Technical University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Scientific Center for Anti-Infectious Drugs, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>The foundation “Research Center for Advanced Technologies”, Yerevan, Armenia,

<sup>4</sup>The University of Texas Rio Grande Valley, Texas, USA.

\*E-mail: sniper\_8888@mail.ru

### COORDINATION COMPOUNDS OF LITHIUM HALIDES WITH CERTAIN AMINO ACIDS

**Abstract.** The characteristics of interaction between metal cations and organic molecules significantly affect the physical and biological properties of the coordination compounds. The coordination compounds of metals and their halides with organic ligands are of interest for the preparation of new materials with various optical, electrical, and magnetic properties. Among a variety of structurally diverse amino acid complexes with metals, halogens, and metal halides, lithium halides that form complexes with electron-donor molecules (amines, carboxylic acids) are of particular interest. The synthesis studies and investigation of the coordination compounds of lithium and its halides with amino acids provide a key basis for identifying and understanding the grounds for their biological activity.

**Keywords:** coordination compounds, halides, lithium, amino acids, glycine.

**Introduction.** Compounds including metal atoms and organic molecules are of great interest in the development of new substances with various and unique properties [1-3]. For example, new materials with nonlinear optical properties for laser and diagnostic medicine [4-7], biocompatible compounds with semiconductor properties for bioengineering and synthetic biology [8-10].

Among so-called semiorganic substances, of interest are the coordination compounds of metals and their halides with various organic ligands (for example, L-histidine tetrafluoroborate [11], lithium bis-L-malate-borate [12], L-alanine cadmium bromate [13], Lithium paranitrophenolate [14], L-proline lithium chloride [15]). The use of amino acids as ligands is associated with the presence of an asymmetric carbon atom, a proton donor (carboxyl group), and a proton acceptor (amino group) [16]. The addition of halogens, in particular, iodine, to the amino acids affects their electrical conductivity and enhances the generation of the second harmonic [17], making those good candidates for nonlinear optical materials. Such materials, for example, can be used in a solid-state minilasers [18] or in nonlinear optical microscopy techniques of biological samples [19]. A rather small spectrum of the possible use of semiorganic compounds appears to be due to the inadequacy of the accumulated experimental material and the development of future technologies. In this article, the results of some studies of the semiorganic compounds of lithium and amino acids are summed up.

Depending on the types of connection of building blocks of structures and on the type of coordination of the metal, different structural families can be distinguished for the coordination compounds of metal-

amino acid and halogen-amino acid halide. For example, the glycine molecule ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) acting as a ligand forms different types of coordination with metals: monodentate (O), monodentate (N), bidentate ( $\text{O}, \text{O}'$ ), bidentate (O, N), bridged (O, O), bridged ( $\text{O}, \text{O}'$ ). This leads to a very diverse structure of glycine complexes with metal halides [20]. However, examples of coordination compounds, where the glycinium cation is in combination with the halogen anion, are very rare in the literature. Such structural parameters as symmetry, ionic radii, electronegativity of cations and anions, coordination number of metal atoms, have a significant influence on the organization of structures of coordination compounds. For example, cations with high electronegativity, contribute to the formation of structures with a low degree of condensation (connectivity), i.e. Isolated blocks, and vice versa.

The study of the physical properties of coordination compounds of lithium with amino acids showed that some of them are good ferroelectrics, ionic conductors, and exhibit interesting thermal and optical properties as well [21-28].

Sometimes, even the deposition of amino acids molecules on the surface of metals significantly affects the physical properties. For example, when the glycine molecules are sprayed on the (100) copper surface, glycine, converting to an anion ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), binds to the surface copper atoms through a nitrogen atom and two oxygen atoms in a tridentate manner. The formed two-dimensional structure has the alternating along [010] rows of specularly reflected glycinates ions, which propagate along the direction [001] of close-packed rows of copper atoms. When investigating by scanning tunneling and photoemission spectroscopy, near the Fermi energy a free electron like state, arising in layers of organic molecules on metal surfaces, was observed. The presence of glycinates ions on the surface causes a sharp increase in the tunnel effect in the surface layers [29].

Due to the presence of asymmetric centers in most amino acid molecules, coordination compounds with amino acids crystallize within the framework of noncentrosymmetric space groups, being possible candidates for nonlinear optical materials and there is the possibility of their application in new optoelectronic technologies [30, 31]. Of course, inorganic optical materials have excellent mechanical and chemical properties, but their application is sometimes limited due to low values of nonlinear optical coefficients compared to organic analogs and the high cost and laboriousness of the growth process of inorganic crystals. Semiorganic materials have the potential to combine high optical nonlinearity and chemical flexibility of organic compounds with the physical strength of inorganic materials [32, 33]. Therefore, intensive research in this direction led to the identification of a series of new nonlinear optical materials promising for use in technologies [34]. Analysis of the literature shows that different amino acids give a wide range of choices for the synthesis of new materials with improved properties [11-15, 28, 35, 36]. Thus, the new semiorganic lithium chloride monohydrate and L-proline (LPLCM) [38] demonstrates the second harmonic generation coefficient approximately equal to the potassium dihydrogen phosphate (PDP) coefficient, and the L-proline picrate (LPP) at all demonstrates the generation of the second harmonic with an efficiency of 52 times higher than PDP [37].

Synthesis, spectroscopic characteristics and crystal structures of lithium complexes with neutral molecules and glycine anions  $[\text{Li}(\text{GlyH})(\text{H}_2\text{O})]^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\text{Gly}^-$ ,  $[\text{Li}(\text{GlyGlyH})]^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\text{GlyGly}^-$  и  $\text{Li}^+\text{GlyGly}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  are described in [39]. In all compounds, lithium is coordinated tetrahedrally with four ligands. In this case, three of them are the oxygens of three different glycine molecules, and the fourth one can be the oxygen of the carbonyl group or nitrogen of the amino group. With four amino acids, lithium forms a polymer structure with bridged type connection [39]. In such a way, a characteristic feature of the crystal structures of coordination compounds involving lithium cations is that, due to the small ionic radius and the strong electrostatic field of the nucleus, lithium cations are mainly coordinated tetrahedrally by four anions [39, 40] and very rarely lithium can be coordinated pyramidally by five anions [41]. Although lithium as a nucleophilic agent is very interesting in the synthesis of semiorganic compounds, the above-mentioned specificity of coordination of lithium atoms substantially limits the possibility of synthesizing a large number of new lithium coordination compounds.

Metal ions often play a decisive role in the functioning of biological macromolecules, for example, proteins [42-44]. Metal ions create around themselves a strong electric field, which ensures the catalysis of reactions. In addition, they provide the necessary protein conformation. It is known that only a few  $\text{Li}^+$  complexes of amino acids and small peptides have so far been structurally characterized. Almost in all complexes of  $\text{Li}^+$  and peptides, the ligands were exceptionally neutral. In particular, di- and triglycine

sulfates [45,46], L-alanyl-glycine [47], mono-anionic L-aspartate [48], cyclodisarcosyl [49] and antamanide were used as ligands [50,51]

It should be noted that lithium has biological activity, which manifests itself in the inhibition of protein kinase GSK-3 $\beta$ , in blocking the sodium channels of neurons and even in the regulation of genes by interaction with the CREB transcription factor [52-55]. Therefore, lithium salts are used for the prevention and treatment of psychoses [53]. There is evidence of its antitumor activity [56, 57]. Nevertheless, there is still no clear understanding of the role of lithium in the activity of various biological molecules [58].

In addition to amino acids, other organic compounds form very interesting complexes. As is known, cyclodisarcosyl (N, N'-dimethyl-diketo-piperazine) forms crystalline complexes with metal salts such as copper perchlorate, lithium perchlorate, barium perchlorate, silver perchlorate and silver nitrate and etheratom [59]. Using IR absorption spectra, it was shown that in these complexes the carbonyl oxygen atoms of the peptides coordinate the metal cations. The activity of cyclic peptide antibiotics is closely related to the interaction with metal cations, and to the mechanism of transport of cations of alkali metals through the biological membrane by complexation. Taking into account the fact that linear analogues of peptides do not form insoluble complexes with metal salts, the conformation of cyclodisarcosyl apparently plays an important role in the formation of complexes [49].

**Conclusion.** The ability of lithium to form complexes with amino acids and peptides can be used in the development of new materials and technologies. The inclusion of halogens will enhance the nonlinear optical response of the obtained materials and change their electrical properties. However, it can be concluded that the coordination compounds of lithium with biologically active organic molecules and halogens, in spite of already established interesting physical and biological properties, still remain poorly studied class of compounds. In the near future, one should expect a surge in interest in this class of promising substances and materials based on them.

С. Б. Бердібай<sup>1,2</sup>, А. Н. Сабитов<sup>2</sup>, Р. А. Исламов<sup>2</sup>, Р. А. Тамазян<sup>3</sup>,  
Н. А. Парецкая<sup>2</sup>, С. Ж. Токмолдин<sup>1</sup>, А. И. Ильин<sup>2</sup>, К. С. Мартиросян<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева,  
Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Научный центр противоиных инфекционных препаратов, Алматы, Казахстан,

<sup>3</sup>Фонд «Центр исследования перспективных технологий», Ереван, Армения,

<sup>4</sup>The University of Texas Rio Grande Valley, Texas, USA

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ С НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

**Аннотация.** Особенности взаимодействия катионов металла и органических молекул существенно влияют на физические и биологические свойства координационных соединений. Координационные соединения металлов и их галогенидов с органическими лигандами представляются интересными для получения новых материалов с различными оптическими, электрическими и магнитными свойствами. Среди множества разнообразных по структуре комплексов аминокислот с металлами, галогенами и галогенидами металлов, особенно интересны галогениды лития, образующие комплексы с электронодонорными молекулами (аминами, карбоновыми кислотами). Синтез и изучение координационных соединений лития и его галогенидов с аминокислотами создают ключевую базу для выявления и понимания основы их биологической активности.

**Ключевые слова:** координационные соединения, галогениды, литий, аминокислоты, глицин.

**Введение.** Соединения, включающие в себя атомы металла и органические молекулы, представляют большой интерес в разработке новых веществ [1-3]. С их помощью можно будет получать материалы с новыми и уникальными свойствами. Например, новые материалы с нелинейно-оптическими свойствами для лазерной и диагностической медицины [4-7], биосовместимые соединения с полупроводниковыми свойствами для биоинженерии и синтетической биологии [8-10].

Среди так называемых полуорганических (semioorganic) веществ интерес представляют координационные соединения металлов и их галогенидов с различными органическими лигандами (например, L-гистидин тетрафторборат [11], бис-L-малато-борат лития [12], L-аланин бромат кадмия [13], паранитрофенолат лития [14], L-пролин хлорид лития [15]). Использование аминокислот в качестве лигандов связано с наличием у них асимметричного атома углерода, донора протонов (карбоксильная группа) и акцептора протонов (аминогруппа) [16]. Добавление к аминокислотам галогенов, в частности иода, влияет на их электрическую проводимость и усиливают генерацию второй гармоники [17], делая их хорошими кандидатами для нелинейно-оптических материалов. Такие материалы, к примеру, могут быть использованы в твердотельном мини лазере [18] или в технологиях нелинейной оптической микроскопии биологических образцов [19]. Довольно небольшой спектр возможного применения полуорганических соединений, по всей видимости, связан с недостаточностью накопленного экспериментального материала и разработок будущих технологий. В этой статье суммированы результаты некоторых исследований полуорганических соединений лития и аминокислот.

В зависимости от типов соединения строительных блоков структур, в зависимости от типа координации металла можно выделить разные структурные семейства для координационных соединений металл-аминокислота и галоген-аминокислота галогенид. Например, молекула глицина ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) выступая в качестве лиганда, с металлами образует различные типы координации: монодентатный (O), монодентатный (N), бидентатный (O, O'), бидентатный (O, N), мостиковый (O, O), мостиковый (O, O'). Это приводит к весьма разнообразным по структуре комплексам глицина с галогенидами металлов [20]. Однако, примеров координационных соединений, где катион глициния находится в сочетании с анионом галогена, в литературе встречаются очень редко. Такие структурные параметры, как симметрия, ионные радиусы, электроотрицательность катионов и анионов, координационное число атомов металла, оказывают существенное влияние на организацию структур координационных соединений. Например, катионы с высокой электроотрицательностью, способствуют образованию структур с низкой степенью конденсации (связности), т.е. изолированных блоков, и наоборот.

Исследование физических свойств координационных соединений лития с аминокислотами, показали, что некоторые из них являются хорошими сегнетоэлектриками, ионными проводниками, а также проявляют интересные термические и оптические свойства [21-28].

Иногда, даже напыление молекул аминокислот на поверхность металлов существенно влияет на физические свойства. Например, при напылении молекул глицина на (100) поверхность меди, глицин, превращаясь в анион ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ) связывается с поверхностными атомами меди через атом азота и два атома кислорода тридентатным образом. Образованная двухмерная структура имеет чередующиеся вдоль [010] ряды зеркально отраженных ионов глицината, которые распространяются вдоль направления [001] плотноупакованных рядов атомов меди. При изучении сканирующей туннельной и фотоэмиссионной спектроскопией на металлических поверхностях вблизи энергии Ферми было обнаружено состояние подобно состоянию, свободных электронов, возникающие в слоях органических молекул. Наличие ионов глицината на поверхности вызывает резкое усиление туннельного эффекта в поверхностных слоях [29].

В силу присутствия асимметричных центров в большинстве молекул аминокислот, координационные соединения с аминокислотами кристаллизуются в рамках нецентросимметричных пространственных групп, являясь возможными кандидатами для нелинейных оптических материалов и возникает возможность их применения в новых оптоэлектронных технологиях [30,31]. Конечно, неорганические оптические материалы обладают превосходными механическими и химическими свойствами, однако их применение иногда ограничено из-за низких значений нелинейно-оптических коэффициентов по сравнению с органическими аналогами и дороговизны и трудоемкости процесса роста неорганических кристаллов. Полуорганические материалы имеют потенциал для объединения высокой оптической нелинейности и химической гибкости органических соединений с физической прочностью неорганических материалов [32, 33]. Поэтому интенсивное исследование в этом направлении привело к выявлению серии новых перспективных для применения в технологиях полуорганических нелинейных оптических материалов [34]. Анализ литературы показывает, что различные аминокислоты дают широкий диапазон выбора для синтеза новых материалов,

обладающих улучшенными свойствами [11-15, 28, 35, 36]. Так, новое полуорганическое соединение моногидрат хлорида лития и L-пролина (LPLCM) [38] демонстрирует коэффициент генерации второй гармоники приблизительно равный коэффициенту дигидрофосфата калия (KDP), а L-пролин пикрат (LPP) вовсе демонстрирует генерацию второй гармоники с эффективностью в 52 раза выше, чем KDP [37].

Синтез, спектроскопические характеристики и кристаллические структуры комплексов лития с нейтральными молекулами и анионами глицина  $[\text{Li}(\text{GlyH})(\text{H}_2\text{O})]^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\text{Gly}^-$ ,  $[\text{Li}(\text{GlyGlyH})]^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\text{GlyGly}^-$  и  $\text{Li}^+\text{GlyGly}\cdot\text{H}_2\text{O}$  описаны в работе [39]. Во всех соединениях литий координирован тетраэдрически четырьмя лигандами. При этом, три из них это кислороды трёх разных молекул глицина, а четвёртый может быть, как кислород карбонильной группы также азот аминокислотной группы. С четырьмя аминокислотами литий образует полимерную структуру, соединённую по мостиковому типу [39]. Таким образом, характерной особенностью кристаллических структур координационных соединений с участием катионов лития является то, что в силу малого ионного радиуса и сильного электростатического поля ядра катионы лития в основном координируются тетраэдрически четырьмя анионами [39, 40] и очень редко литий может быть координирован пирамидально пятью анионами [41]. Хотя, литий как нуклеофильный агент весьма интересен в синтезе полуорганических соединений, вышеупомянутая специфика координации атомов лития существенно ограничивает возможность синтеза большого числа новых координационных соединений лития.

Ионы металлов часто играют решающую роль в функционировании биологических макромолекул, например белков [42-44]. Ионы металлов создают вокруг себя сильное электрическое поле, что обеспечивает катализ реакций. Кроме того, они обеспечивают необходимую конформацию белка. Известно, что до сих пор структурно охарактеризованы лишь несколько  $\text{Li}^+$  комплексы аминокислот и малых пептидов. Почти во всех комплексах  $\text{Li}^+$  и пептидов лиганды были исключительно нейтральными. В частности, в качестве лигандов были использованы ди- и триглицинсульфаты [45, 46], L-аланилглицин [47], моно-анионный L-аспартат [48], циклодисаркозил [49] и антаманид [50, 51].

Необходимо отметить, что литий обладает биологической активностью, которая проявляется в ингибировании протеинкиназы GSK-3 $\beta$ , в блокировании натриевых каналов нейронов и даже в регуляции генов путем взаимодействия с транскрипционным фактором CREB [52-55]. Поэтому соли лития применяются для профилактики и лечения психозов [53]. Есть данные о его противоопухолевой активности [56, 57]. Тем не менее, всё еще отсутствует чёткое понимание роли лития в активности различных биологических молекул [58].

Помимо аминокислот, другие органические соединения образуют весьма интересные комплексы. Как известно, циклодисаркозил (N, N'-диметил-дикето-пиперазин), образует кристаллические комплексы с солями металлов, такими как перхлорат меди, перхлорат лития, перхлорат бария, перхлората серебра и нитрата серебра и этератом [59]. С помощью ИК-спектров поглощения, показано, что в этих комплексах карбонильные атомы кислорода пептидов координируют катионы металлов. Активность циклических пептидных антибиотиков тесно связана с взаимодействием с катионами металлов, и к механизму транспорта катионов щелочных металлов через биологическую мембрану путем комплексообразования. Учитывая факт, что линейные аналоги пептидов не образуют нерастворимые комплексы с солями металлов, конформация циклодисаркозила по-видимому, играет важную роль в образовании комплексов [49].

**Заключение.** Способность лития образовывать комплексы с аминокислотами и пептидами может быть использовано в разработке новых материалов и технологий. Включение галогенов позволит усиливать нелинейный оптический отклик полученных материалов и изменять их электрические свойства. Однако, можно заключить, что координационные соединения лития с биологически активными органическими молекулами и галогенами, несмотря на уже установленные интересные физические и биологические свойства, все еще остаются малоизученным классом соединений. В ближайшее время следует ожидать всплеска интереса к этому классу перспективных веществ и материалов на их основе.

REFERENCES

- [1] Antony Joseph A, Ramachandra Raja C. (2012) Growth of organic nonlinear optical crystals from solution. In book Modern aspects of bulk crystal and thin film preparation. Edited by N. Kolesnikov and E. Borisenko. InTech, Croatia. ISBN 978-953-307-610-2
- [2] Sagadevan S. (2014) Growth, optical, mechanical and electrical studies of nonlinear optical single crystal: potassium para-nitrophenolate dehydrate, Science Postprint, 1:e00026. DOI: 10.14340/spp.2014.07A0001
- [3] Rajesh K, Mani A, Thayaniithi V, Praveen Kumar P. (2016) Optical, thermal, and mechanical properties of l-serine phosphate, a semiorganic enhanced nlo single crystal, International Journal of Optics, 2016. DOI: 10.1155/2016/9070714
- [4] Kincade K. (2004) SHG images neuron impulses quickly, Laser Focus World, 40:37
- [5] Krishnakumar V, Sivakumar S, Nagalakshmi R. (2008) Investigations on the physicochemical properties of the nonlinear optical crystal for blue green laser generation, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 71: 119-124. DOI: 10.1016/j.saa.2007.11.017
- [6] Ray PC. (2010) Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and its application in biological and chemical sensing, Chemical reviews, 110:5332-5365. DOI: 10.1021/cr900335q
- [7] Khazaiezhad R, Hosseinzadeh Kassani S, Paulson B, Jeong H, Gwak J, Rotermund F, Yeom D-I, Ohc K. (2017) Ultrafast nonlinear optical properties of thin-solid DNA film and their application as a saturable absorber in femtosecond mode-locked fiber laser, Scientific Reports, 7:41480. DOI: 10.1038/srep41480
- [8] De Lorenzo V, Danchin A. (2008) Synthetic biology: discovering new worlds and new words. The new and not so new aspects of this emerging research field, EMBO Reports, 9:822-827. DOI: 10.1038/embor.2008.159
- [9] Muskovich M, Bettinger CJ. (2012) Biomaterials-based electronics: polymers and interfaces for biology and medicine, Advanced healthcare materials, 1:248-266. DOI:10.1002/adhm.201200071
- [10] Fattahi P, Yang G, Kim G, Abidian MR. (2014) A Review of organic and inorganic biomaterials for neural interfaces, Advanced materials (Deerfield Beach, Fla), 26:1846-1885. DOI:10.1002/adma.201304496
- [11] Marcy HO, DeLoach LA, Liao J-H, Kanatzidis MG, Velsko SP, Rosker MJ, Warren LF, Ebberts CA., Cunningham PH, Thomas CA. (1995) l-Histidine tetrafluoroborate: a solution-grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion, Opt Lett, 20:252-254
- [12] Dhanuskodi S, Vasantha K. (2005) X-ray diffraction, spectroscopic and thermal studies on a potential semiorganic NLO material: lithium bis-l-malato borate, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61:1777-1782. DOI: 10.1016/j.saa.2004.07.008
- [13] Ilayabarathi P, Chandrasekaran J. (2012) Growth and characterization of l-alanine cadmium bromide a semiorganic nonlinear optical crystals, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 96:684-689. DOI: 10.1016/j.saa.2012.07.027
- [14] Boaz BM, Rajesh AL, Raja SXJ, Das SJ. (2004) Growth and characterization of a new nonlinear optical semiorganic lithium paranitrophenolate trihydrate (NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OLi·3H<sub>2</sub>O) single crystal, Journal of Crystal Growth, 262:531-535. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.10.041
- [15] Devi TU, Lawrence N, Ramesh Babu R, Selvanayagam S, Stoeckli-Evans H, Ramamurthi K. (2009) Synthesis, crystal growth and characterization of l-proline lithium chloride monohydrate: A new semiorganic nonlinear optical material, Cryst Growth Des, 9:1370-1374 DOI: 10.1021/cg800589m
- [16] Razzetti C, Ardoino M, Zanotti L, Zha M, Paorici C. (2005) Solution growth and characterisation of L-alanine single crystals, Cryst Res Technol, 37: 456-465. DOI: 10.1002/1521-4079(200205)37
- [17] Yin Z, Wang QX, Zeng MH. (2012) Iodine release and recovery influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal-organic framework, J Am Chem Soc, 134:4857-63. DOI: 10.1021/ja211381e
- [18] Kitaoka Y, Yokoyama T, Mizuuchi K, Yamamoto K. (2000) Miniaturized blue laser using second harmonic generation, Japanese Journal of Applied Physics, 39:3416. DOI: 10.1143/JJAP.39.3416
- [19] Bonacina L, Mugnier Y, Courvoisier F, Le Dantec R, Extermann J, Lambert Y, Boutou V, Galez C, Wolf J-P. (2007) Polar Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy, Applied Physics B: Lasers & Optics, 87:399. DOI: 10.1007/s00340-007-2612-z
- [20] Fleck M. (2008) Compounds of glycine with halogen or metal halogenides: review and comparison, Z Kristallogr, 223:222-232. DOI 10.1524/zkri.2008.0020
- [21] Pepinsky R, Okaya Y, Eastman DP, Mitsui T. (1957) Ferroelectricity in glycine silver nitrate, Phys Rev, 107:1538-1539. DOI: 10.1103/PhysRev.107.1538
- [22] Pepinsky R, Vedam K, Okaya Y. (1958) New room-temperature ferroelectric, Phys Rev, 110:1309-1311. DOI: 10.1103/PhysRev.110.1309
- [23] Martino D, Passeggi M, Calvo R, Nascimento O. (1996) EPR spectroscopy and exchange interaction parameters in Cu(glycine)2H<sub>2</sub>O, Physica B: Condensed Matter, 225:63-75. DOI: 10.1016/0921-4526(96)00231-1
- [24] Dacko S, Czaplá Z, Baran J, Drozd M. (1996) Ferroelectricity in Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> crystal, Physics Letters A, 223:217-220. DOI: 10.1016/S0375-9601(96)00698-6
- [25] Balashova EV, Lemanov VV, Pankova GA. (2001) Acoustic and dielectric anomalies in the temperature range of a ferroelectric phase transition in glycine phosphite crystals, Phys Solid State, 4:1328-1335. DOI: 10.1134/1.1386474
- [26] Cherouana A, Benali-Cherif N, Bendjeddou L, Merazig H. (2002) Diglycinium sulfate, Acta Cryst, E58:o1351-o1353.
- [27] Ambujam K, Rajarajan K, Selvakumar S, Madhavan J, Mo-hamed G, Sagayaraj P. (2007) Growth and characterization of gelgrown single crystals of bis-glycine hydrogen chloride (BGHC), Optical Materials, 29:657-662. DOI: 10.1016/j.optmat.2005.11.008

- [28] Balakrishnan T, Ramamurthi, K. (2006) Growth and characterization of glycine lithium sulphate single crystal, *Cryst Res Technol*, 41:1184-1188. DOI: 10.1002/crat.200610746
- [29] Dyer M, Persson M. (2008) The nature of highly anisotropic free-electron-like states in a glycinate monolayer on Cu(100), *J Phys Condens Matter*, 20:312002
- [30] Marcy HO, Warren LF, Webb MS, Ebberts CA, Velsko SP, Kennedy GC, Catella GC. (1992) Second-harmonic generation in zinc tris(thiourea) sulfate, *Appl Opt*, 31:5051-5060. DOI: 10.1364/AO.31.005051
- [31] Yuan D, Xu D, Liu M, Qi F, Yu W, Hou W, Bing Y, Sun S, Jiang M. (1997) Structure and properties of a complex crystal for laser diode frequency doubling: Cadmium mercury thiocyanate, *Appl Phys Lett*, 70:544-546. DOI: 10.1063/1.118335
- [32] Uma Devi T, Lawrence N, Ramesh Babu R, Selvanayagam S, Stoeckli-Evans H, Ramamurthi K. (2009) Synthesis, Crystal growth and characterization of l-proline lithium chloride monohydrate: A new semiorganic nonlinear optical material, *Crystal Growth and Design*, 9:1370-1374. DOI: 10.1021/cg800589m
- [33] Monaco SB, Davis LE, Velsko SP, Wang FT, Eimerl D, Zalkin A. (1987) Synthesis and characterization of chemical analogs of L-arginine phosphate, *J Cryst Growth*, 85:252-256. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90231-4
- [34] Pal T, Kar TJ. (2002) Single crystal growth and characterization of the nonlinear optical crystal l-arginine hydrofluoride, *J Cryst Growth*, 234:267-271. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01662-1
- [35] Sathya Lakshmi R, Kannan V, Bairava G.R, Ramasamy P. (2007) The growth of l-Glutamic acid hydrochloride crystals by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method, *Cryst Res Technol*, 42:78-83. DOI: 10.1002/crat.200610775
- [36] Ramesh Babu R, Vijayan N, Gopalakrishnan R, Ramasamy P. (2006) Growth and characterization of benzimidazole single crystals: a nonlinear optical material, *Cryst Res Technol*, 41:405-410. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.08.082
- [37] Uma Devi T, Lawrence N, Ramesh Babu R, Ramamurthi KJ. (2008) Growth and characterization of l-proline picrate single crystal: A promising NLO crystal, *J Cryst Growth*, 310 116-123. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.011
- [38] Shkir M, Alfaiy S, Ajmal Khan M, Dieguez E, Perles J. (2014) Synthesis, growth, crystal structure, EDX, UV-vis-NIR and DSC studies of l-proline lithium bromide monohydrate - A new semiorganic compound, *J Crystal Growth*, 39:104-110. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.012
- [39] Muller G, Maier G-M, Lutz M. (1994) Lithium coordination to amino acids and peptides. Synthesis, spectroscopic characterization and structure determination of lithium complexes of neutral and anionic glycine and diglycine, *Inorganica Chimica Acta*, 218:121-131. DOI: 10.1016/0020-1693(93)03786-A
- [40] Balakrishnan T, Ramamurthi K, Jeyakanthan J, Thamocharan S. Catena-Poly[[[aqua-(glycine-κO)lithium]-μ-glycine-κ(2)O:O'] bromide], *Acta Cryst.* (2013), 69, m60-m61, DOI: 10.1107/S1600536812050660
- [41] Karle IL. (1974) Conformation of the lithium ion complex of antamanide, a cyclic decapeptide and ion carrier, in the crystalline state, *Journal of the American Chemical Society*, 96:4000-4006. DOI: 10.1021/ja00819a044
- [42] Kendrick MJ, May MT, Plishka MJ, Robinson KD. (1992) *Metals in Biological Systems*, Ellis Horwood, New York, ISBN 0-13-577727-5
- [43] Kaim W, Schwederski B. (1991) *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, ISBN 3-519-03505-7
- [44] Sigel A, Sigel H. (2004) *Metal Ions in Biological Systems*, Marcel Dekker, New York, ISSN 0161-5149
- [45] Koeck M, Kessler H, Seebach D, Thaler A. (1992) Novel backbone conformation of cyclosporin A: the complex with lithium chloride, *J Am Chem Soc*, 114:2676-2686. DOI: 10.1021/ja00033a048
- [46] Meulemans R, Piret P, van Meersche M. (1971) Structure cristalline de dérivés d'acides aminés. IV. Le composé d'addition LiBr.glycylglycylglycine, *Acta Crystallogr, Sect B*, 27:1187-1190. DOI: 10.1107/S0567740871003728
- [47] Declercq JP, Meulemans R, Piret P, van Meersche M. (1971) Structure cristalline de dérivés d'acides aminés. II. Le composé d'addition LiBr.L-alanylglycine.2H<sub>2</sub>O, *Acta Crystallogr Sect B*, 27:539-54. DOI: 10.1107/S0567740871002516
- [48] Schmidbaur H, Bach I, Wilkmon DL, Muller G (1989) Metal ion binding by amino acids. Preparation and crystal structures of lithium hydrogen L-aspartate hydrate and potassium hydrogen L-aspartate dehydrate, *Chem Ber*, 122:1427-1431. DOI: 10.1002/cber.19891220808
- [49] Takahashi N, Tanaka I, Yamane T, Ashida T, Sugihara T, Imanishi Y, Higashimura T. (1977) The crystal structures of complexes of cyclodisarcosyl with metal salts. I. The 2:1 complex of cyclodisarcosyl with lithium perchlorate, *Acta Crystallogr Sect B*, 33:2132-2136. DOI: 10.1107/S0567740877007894
- [50] Karle IL. (1974) Conformation of the lithium ion complex of antamanide, a cyclic decapeptide and ion carrier, in the crystalline state, *J Am Chem Soc*, 96:4000-4006
- [51] Karle IL, Karle J, Wieland T, Burgermetster W, Faulstich H, Witkop B. (1973) Conformations of the Li-antamanide complex and Na-[Phe<sup>4</sup>, Val<sup>6</sup>]-antamanide complex in the crystalline state, *Proc Nat Acad Sci USA*, 70:1836-1840
- [52] Schrauzer GN, Khppel K-F. (1991) *Lithium in Biology and Medicine*, VCH, Weinheim, Germany
- [53] Bech P, (2006) The full story of lithium. A tribute to Mogens Schou (1918-2005), *Psychother Psychosom*, 75:265-269. DOI: 10.1159/000093947
- [54] Calabrese JR, Goldberg JF, Ketter TA, Suppes T, Frye M, White R, DeVeaugh-Geiss A, Thompson TR. (2006) Recurrence in bipolar I disorder: a post hoc analysis excluding relapses in two double-blind maintenance studies, *Biol Psychiatry*, 59:1061-1064. DOI: 10.1016/j.biopsych.2006.02.034
- [55] Heinrich A, von der Heyde AS, Böer U, Phu do T, Tzvetkov M, Oetjen E. (2013) *Cell Signal*, 25:113-125. DOI: 10.1016/j.cellsig.2012.09.016
- [56] Kappes A, Vaccaro A, Kunnimalaiyaan M, Chen H. (2007) Lithium ions: a novel treatment for pheochromocytomas and paragangliomas, *Surgery*, 141:161-165. DOI: 10.1016/j.surg.2006.12.005

[57] Adler JT, Hottinger DG, Kunnimalaiyaan M, Chen H. (2010) Inhibition of growth in medullary thyroid cancer cells with histone deacetylase inhibitors and lithium chloride, *J Surg Res*, 159:640-644. DOI: 10.1016/j.jss.2008.08.004

[58] Gupta A, Schulze TG, Nagarajan V, Akula N, Corona W, Jiang X, Hunter N, McMahon FJ, Detera-Wadleigh SD. (2012) Interaction networks of lithium and valproate molecular targets reveal a striking enrichment of apoptosis functional clusters and neurotrophin signaling, *The Pharmacogenomics Journal*, 12:328-341. DOI: 10.1038/tpj.2011.9

[59] Sugihara T, Imanishi Y, Higashimura T. (1973) Studies on cyclic peptides. I. Cyclodisarcosyl-metal salts complexes, *Biopolymers*, 12:2823-2830. DOI: 10.1002/bip.1973.360121214

**С. Б. Бердібай<sup>1,2</sup>, А. Н. Сабитов<sup>2</sup>, Р. А. Исламов<sup>2</sup>, Р. А. Тамазян<sup>3</sup>,  
Н. А. Парещкая<sup>2</sup>, С. Ж. Токмолдин<sup>1</sup>, А. И. Ильин<sup>2</sup>, К. С. Мартиросян<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Инфекцияға қарсы препараттар ғылыми орталығы, Алматы, Қазақстан,

<sup>3</sup>Перспективалық технологиялар зерттеу орталығы фонды, Ереван, Армения,

<sup>4</sup>The University of Texas Rio Grande Valley, Texas, USA

## **КЕЙБІР АМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ЛИТИЯ ГАЛОГЕНИДТЕРДІҢ КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫ**

**Аннотация.** Метал катиондары мен органикалық молекулалардың өзара әрекетінің ерекшеліктері координациялық қосылыстардың физикалық және биологиялық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Органикалық лигандармен металдар және олардың галогенидтерінің координациялық қосылыстары әртүрлі оптикалық, электрлік және магниттік қасиеттерімен жаңа материалдарды алу үшін қызықты болып табылады. Металдар, галогендер және металл галогенидтердің кешендерінің құрылымы бойынша көптеген түрлі амин қышқылдары арасында, әсіресе электронды донорлық молекулалары бар (амин, карбон қышқылдары) кешені қалыптасатын лития галогенидтері қызықты. Лития және оның амин қышқылы бар галогенидтерінің координациялық қосылыстарын зерттеу және синтезі оның биологиялық белсенділіктерінің негізін түсіну және анықтау үшін түйінді базаны құрайды.

**Түйін сөздер:** координациялық қосылыстар, галогенидтер, литий, амин қышқылы, глицин.