

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕРМОДИНАМИКИ И
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ
МЕДЬ(II) – D/L-ГИСТИДИН – ОЛИГОПЕПТИДЫ**

Гилязетдинов Э.М., Серов Н.Ю., Бухаров М.С., Крутиков А.А., Штырлин В.Г.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского федерального университета, г. Казань*

Исследование термодинамики образования, структуры и динамического поведения координационных соединений переходных металлов с биополимерами в растворах представляет большой интерес для бионеорганической и координационной химии. Удобными объектами для этих целей служат комплексы металлов с аминокислотами и олигопептидами, отчасти моделирующие взаимодействия субстрат-металлофермент и транспорт металлов в живых организмах. Наиболее благоприятными для исследований такого рода являются комплексы меди(II) в силу замечательных оптических и магнитных свойств данного иона. Особый интерес представляют комплексы меди(II) с тирозинсодержащими трипептидами, вызывающими большой интерес в качестве фрагментов опиоидных пептидов, а также гомополимерные комплексы меди(II) с глицилглицил-L-гистидином, взаимодействующие с ДНК по типу антибиотика блеомицина, и соответствующие гетерополимерные комплексы с L-гистидином, которые имитируют интермедиаты, образующиеся при биологическом транспорте меди.

В настоящей работе методами рН-метрии, спектрофотометрии и ЭПР с привлечением математического моделирования и квантово-химических расчетов исследованы термодинамика образования, спектральные характеристики, строение комплексов и стереоселективные эффекты в системах медь(II) – трипептид {глицилглицил-L-тирозин, глицилглицил-L-гистидин} – D/L-гистидин в широких интервалах рН (2-13) при 298 К на фоне 1 моль/л KNO₃. Расчеты параметров равновесий в этих системах проведены с помощью универсальной авторской программы STALABS [1].

По результатам моделирования данных рН-потенциометрического титрования определены константы образования максимально возможного числа комплексных форм, накапливающихся в бинарных и тройных системах. Выявлена достоверная стереоселективность в образовании ряда гетерополимерных комплексов. Из полнопрофильного компьютерного анализа электронных и ЭПР спектров растворов тройных систем и их бинарных подсистем реконструированы индивидуальные спектры некоторых гомо- и гетерополимерных комплексов.

Для интерпретации спектральных данных и стереоселективных эффектов выполнены квантово-химические расчеты структур всех возможных изомеров обнаруженных гомо- и гетерополимерных комплексов методами теории функционала плотности (DFT) по программе GAMESS с учетом эффектов среды в рамках модели РСМ.

Из сопоставления результатов эксперимента и квантово-химических расчетов для настоящих и исследованных ранее подобных систем установлено, что стереоселективность образования гетерополимерных комплексов меди(II) контролируется, главным образом, эффектами трансвлияния, образования водородных связей и межлигандного взаимодействия. Различия в параметрах стереоселективности образования комплексов меди(II) с двумя изученными трипептидами обусловлены их концевыми аминокислотными остатками. Проанализировано значение полученных результатов для решения проблем бионеорганической химии и медицины и рассмотрены перспективы дальнейших исследований гетерополимерных комплексов меди(II) с трипептидами.

Литература

1. Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S. // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 394. – 012031 (6 p).