

ГИДРАТНОЕ ОКРУЖЕНИЕ, СТРУКТУРА И ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ, ОЛИГОПЕПТИДАМИ И КОМПЛЕКСОНАМИ

Бухаров М.С., Штырлин В.Г.

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

Проблема описания динамического поведения координационных соединений в растворах в зависимости от природы лигандов и свойств растворителя остается нерешенной до сих пор. Кроме того, даже состав ближайшего окружения меди(II) в растворе и по сей день остается дискуссионным, особенно в том, что касается акваиона меди(II). Начиная с работы [1] многие исследователи изучали состав ближайшего окружения меди(II) в растворах различными методами. Некоторые из них [2, 3, 4] находили медь(II) гексакоординированной в растворе, другие же [5, 6, 7] – пентакоординированной или предполагали наличие равновесия нескольких структур. Однако окончательного решения данного вопроса до настоящего времени так и не удалось достичь.

Для изучения структурно-динамических характеристик гидратного окружения меди(II) в растворах, а также прояснения вопроса о ближайшем окружении этого иона в данной работе методами ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантовой химии были исследованы комплексы меди(II) с глицином, ди- и триглицином и иминодиуксусной кислотой. Подход, основанный на совместном использовании методов ЭПР и многочастотной ЯМР-релаксации, позволил определить важные параметры структуры и динамического поведения комплексов, такие как время корреляции и энергия активации вращательного движения, расстояния до протонов экваториальной, аксиальных молекул воды и молекул воды второй координационной сферы, а также константы скорости реакций химического обмена молекул воды из первой и второй координационных сфер комплексов. Расстояния до ближайших молекул воды также были оценены по данным квантово-химических расчетов структур комплексов, которые выполнялись методом DFT по программе GAMESS с различными базисными наборами и учетом эффектов среды в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) в окружении одной, двух или шести молекул воды.

На основе моделирования и анализа полученных экспериментальных данных и сравнения их с результатами квантово-химических расчетов сделано заключение о существенном влиянии числа и природы экваториально координированных донорных групп лигандов (карбоксигруппа, иминогруппа, аминогруппа, депротонированная пептидная группа) на количество, прочность связывания и динамическое поведение молекул растворителя в аксиальных положениях комплексов меди(II).

Литература

1. Pasquarello A., Petri I., Salmon P.S., Parisel O., Car R., Tòth È., Powell D.H., Fischer H.E., Helm L., Merbach A.E. *Science*, 2001, **291**, 856.
2. Persson I., Persson P., Sandström M., Ullström A.S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 1256.
3. Schwenk C.F., Rode B.M. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 9523.
4. van Duin A.C.T., Bryantsev V.S., Diallo M.S., Goddard W.A., Rahaman O., Doren D.J., Raymand D., Hermansson K. *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 9507.
5. Xiang J.Y., Ponder J.W. *J. Comp. Chem.*, 2013, **34**, 739.
6. Chaboy J., Muñoz-Páez A., Merkling P.J., Sánchez Marcos E. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 064509.
7. Bowron D.T., Amboage M., Boada R., Freeman A., Hayama S., Díaz-Moreno S. *RSC Adv.*, 2013, **3**, 17803.