



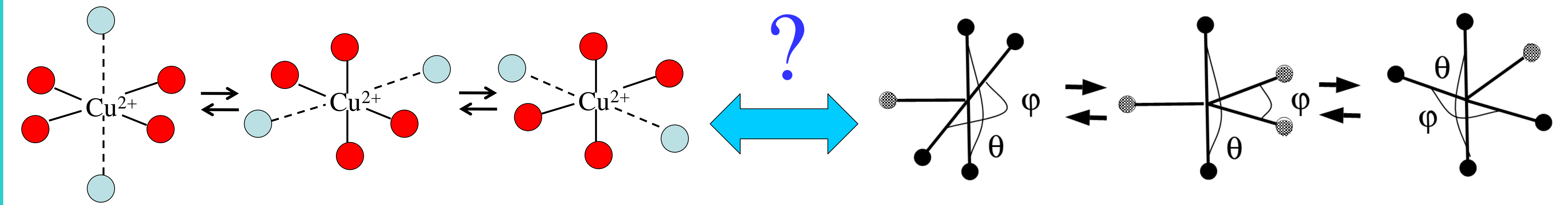
ПЕНТАКООРДИНАЦИЯ МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Химический институт им. А.М.Бутлерова КФУ, Казань

mikhail.bukharov@gmail.com

Работа Pasquarello и др. поставила под сомнение традиционный взгляд на гексакоординационное окружение меди(II) в растворе. С ее появлением многие научные группы провели исследования для проверки ее результатов, некоторые из которых подтвердили выводы работы Pasquarello и др., а другие склонились к традиционной точке зрения. Однако точка в данном вопросе до сих пор не поставлена.



Ян-теллеровские искажения октаэдра меди(II) в растворе.

A. Pasquarello, I. Petri, P.S. Salmon, O. Parisel, R. Car, È. Tóth, D.H. Powell, H.E. Fischer, L. Helm, A.E. Merbach. *Science*, 2001, 291, 856-859.

Для прояснения вопроса о ближайшем окружении комплексов меди(II) в растворах и определения параметров их гидратного окружения нами были исследованы комплексы меди(II) с некоторыми аминокислотами, иминодиуксусной кислотой, диглицином и триглицином сочетанием методов ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантово-химических расчетов [1, 2]. Расчеты были выполнены с использованием функционалов PBE, B3LYP и CAM-B3LYP и базисов L2, TZVP, TZP и aug-cc-pVTZ с учетом модели диэлектрического континуума С-PCM. Наилучшее соответствие результатов расчета с данными PCA получено на уровне CAM-B3LYP/TZVP с сольватной оболочкой из 10 молекул воды.

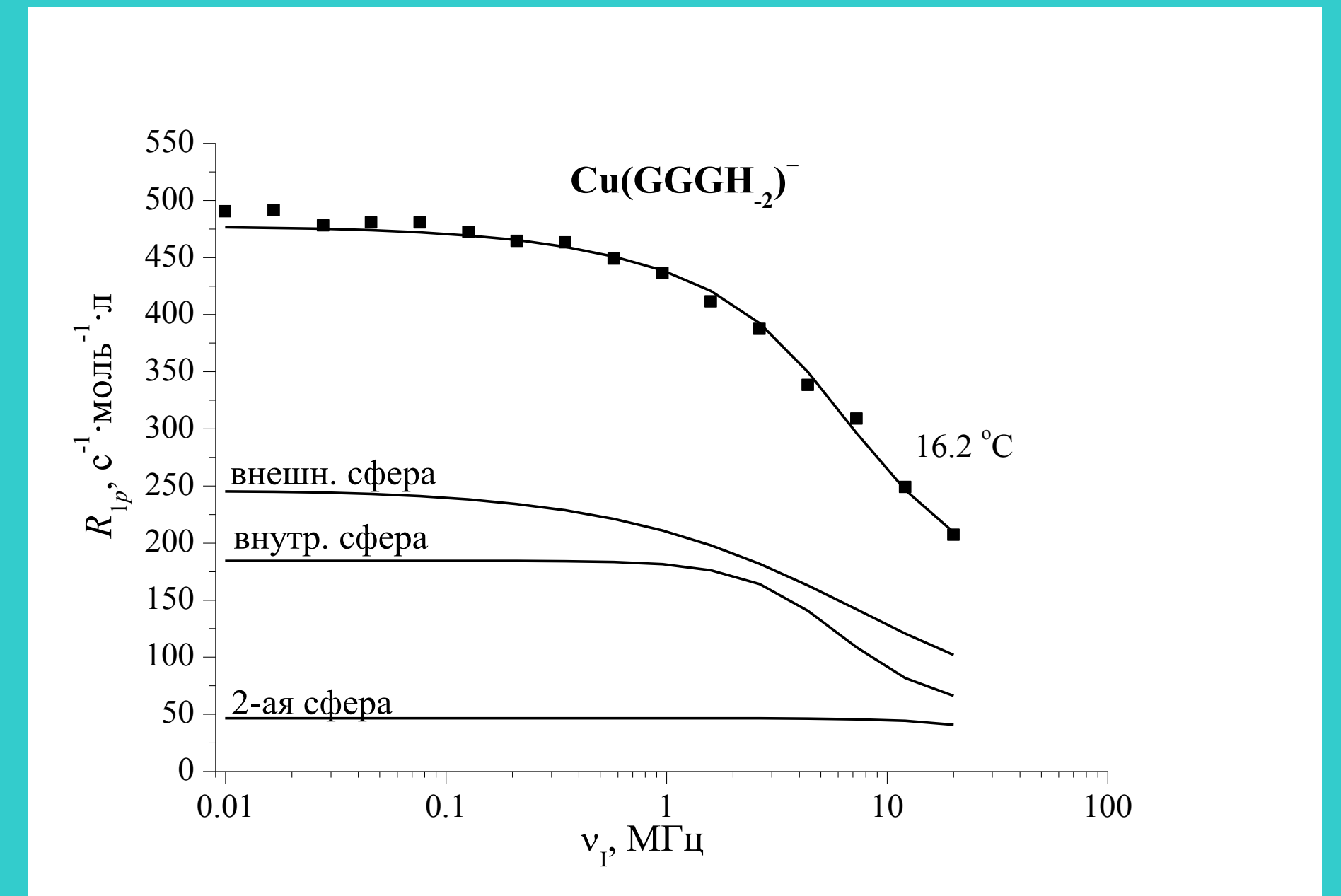
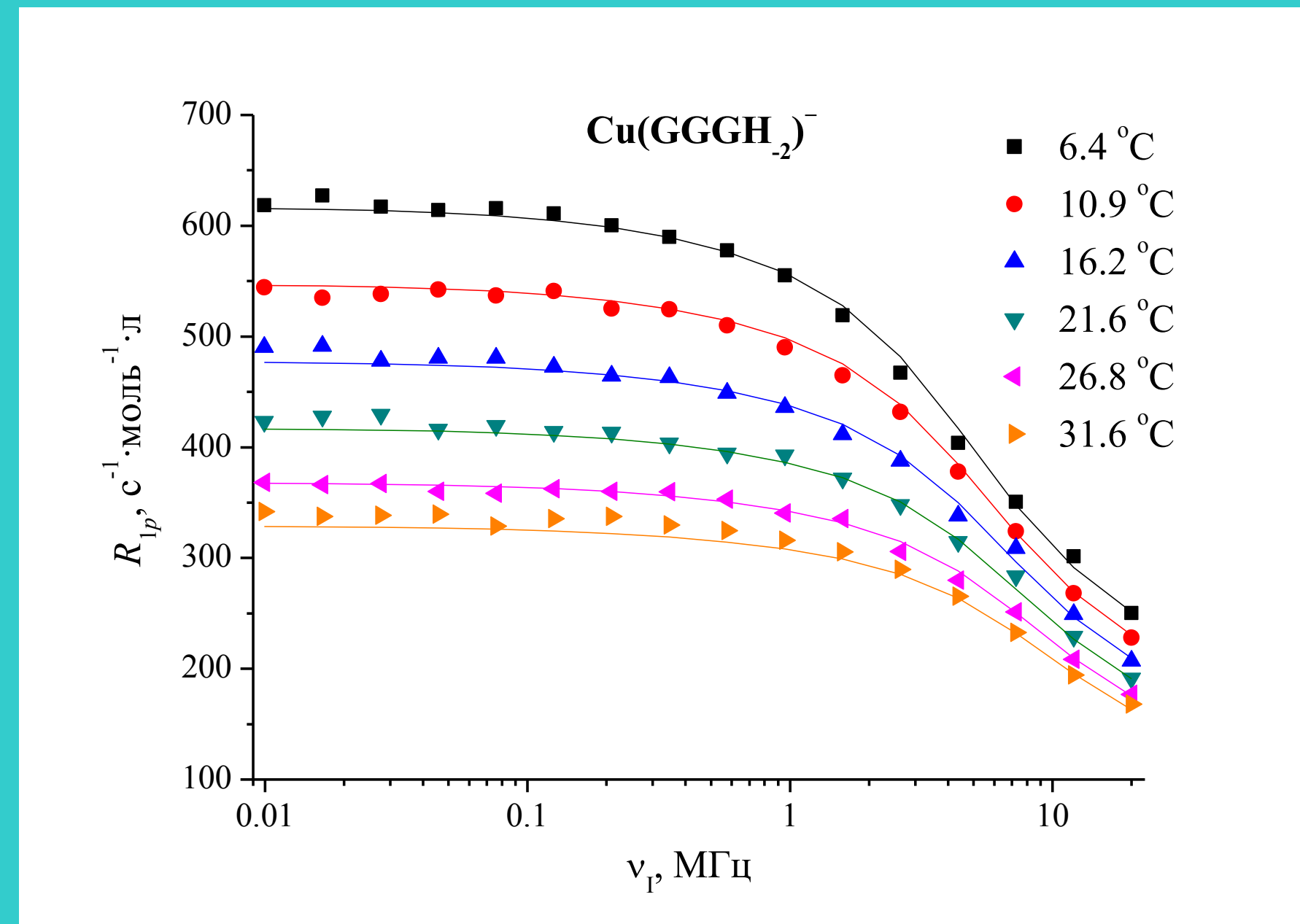


Рис. 1. Экспериментальные и смоделированные данные ЯМР релаксации для раствора комплекса меди(II) с триглицином. $R_{1p} = T_{1p}^{-1}/c_M$, где c_M – концентрация металла, ν_1 – частота резонанса для протонов (1 M KNO_3).

Обнаружено, что только одна молекула воды может быть координирована в аксиальное положение во всех изученных комплексах, т.е. ион меди пентакоординирован, кроме комплекса Cu(IDA), в котором возможна координация молекул воды в оба аксиальных положения.

Показано, что донорная сила экваториальных лигандов и трансвливание сказываются на аксиальном связывании. Увеличение донорной силы лигандов ослабляет такое связывание и делает пентакоординацию меди(II) в водном растворе более предпочтительной, а взаимное трансвливание экваториальных лигандов может облегчить аксиальную координацию.

Комплекс	$r_1, \text{Å}$ 1 H ₂ O / 2 H ₂ O	$r_{eq}, \text{Å}$ 1 H ₂ O / 2 H ₂ O	$r_{1(max)}, \text{Å}$	$k_1, 10^9 \text{ c}^{-1}$ (298 K)	$r_2, \text{Å}$ ($n_2 = 8$)	τ_M, ps (298 K)	$d, \text{Å}$
Cu(IDA)	3.1/3.1	2.6/2.8	3.1	4.5	4.0	5	3.8
Cu(Gly) ₂	3.1/3.5	-	3.1	4.5	4.0	5	3.8
Cu(D-Ala) ₂	3.1/3.5	-	3.1	4.5	4.1	5	4.0
Cu(D-Val) ₂	3.1/3.5	-	3.1	4.5	4.1	6	4.1
Cu(L-Ser) ₂	3.2/3.6	-	3.1	4.5	4.1	10	4.0
Cu(L-Asp) ₂ ²⁻	3.2/3.6	-	3.0	8.9	4.2	11	4.1
Cu(L-Glu) ₂ ²⁻	3.2/3.6	-	3.0	8.9	4.2	13	4.1
Cu(L-LysH) ₂ ²⁺	3.2/3.6	-	3.5	8.9	4.0	9	4.1
Cu(L-Pro) ₂	3.2/3.6	-	3.2	6.3	4.3	12	4.1
Cu(Sar) ₂	3.0/3.4	-	3.2	4.5	4.1	4	3.8
Cu(GGH ₁)	3.1/3.1	2.8/3.1	3.1	7.5	4.1	5	3.8
Cu(GGGH ₂) ⁻	3.3/3.7	-	3.3	4.5	4.1	5	4.0
Cu(H ₂ O) ₅₋₆ ²⁺ (лит.)	-	2.7-2.8	-	18.3	4.1	5	4.9

Таблица 1. Параметры исследованных комплексов меди(II), полученные при моделировании данных ЯМР-релаксации, и значения $r_{1(max)}$, оцененные из данных PCA

Только для комплекса меди(II) с IDA получаемые значения r_1 и r_{eq} согласуются и в случае гекса- и в случае пентакоординации с величинами $r_{1(max)}$, оцененными из данных PCA для изученных комплексов, и значением r_{eq} , известным для акваиона меди(II).

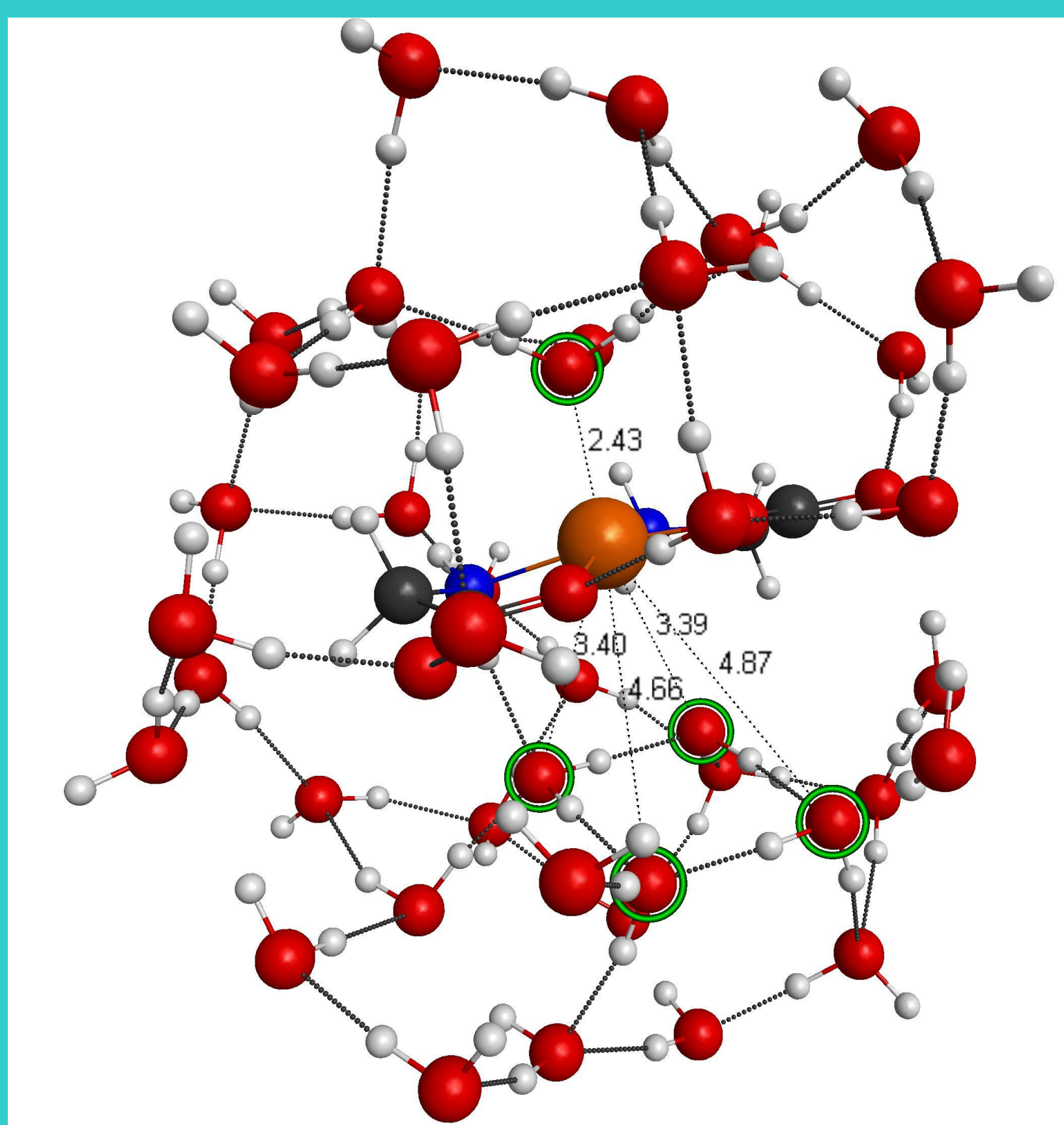


Рис. 2. Структура комплекса Cu(Gly)₂·44H₂O, оптимизированная в расчете на уровне PBE/L2 по программе Priroda.

Таблица 2. Расстояния (r_{Ow}) от иона меди(II) до атома кислорода аксиальной молекулы воды. Структуры оптимизированы в программе GAMESS на уровнях B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/TZP, B3LYP/TZVP и CAM-B3LYP/TZVP с использованием модели С-PCM с различным числом молекул воды в сольватной оболочке.

Комплекс	B3LYP / aug-cc-pVTZ, 1 H ₂ O	B3LYP / TZP, 1 H ₂ O	B3LYP / TZVP, 1 H ₂ O	CAM-B3LYP / TZVP, 1 H ₂ O	B3LYP / TZVP, 10 H ₂ O	CAM-B3LYP / TZVP, 10 H ₂ O	Cryst. data $r_{ax} / \text{Å}$
	$r_{Ow} / \text{Å}$	$r_{Ow} / \text{Å}$	$r_{Ow} / \text{Å}$	$r_{Ow} / \text{Å}$	$r_{Ow} / \text{Å}$	$r_{Ow} / \text{Å}$	
Cu(IDA)	2.46	2.39	2.37	2.31	2.40	2.34	2.38
trans-Cu(Gly) ₂	2.49	2.46	2.43	2.36	2.49	2.36	-
cis-Cu(Gly) ₂	2.56	2.53	2.48	2.40	2.48	2.40	2.40
Cu(GGH ₁)	2.54	2.54	2.47	2.39	2.49	2.40	2.3-2.39
Cu(GGGH ₂) ⁻	4.17	4.19	4.17	4.13	3.29	2.71	2.57

ЛИТЕРАТУРА
 1. M.S. Bukharov, V.G. Shtyrlin, A. Sh. Mukhtarov, G.V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A.A. Krutikov, A.N. Il'in, N. Yu. Serov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 9411-9421.
 2. M.S. Bukharov, V.G. Shtyrlin, G.V. Mamin, S. Stapf, C. Mattea, A. Sh. Mukhtarov, N. Yu. Serov, E.M. Gilyazetdinov, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 9777-9784.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием кластеров КФУ и МСЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00691.

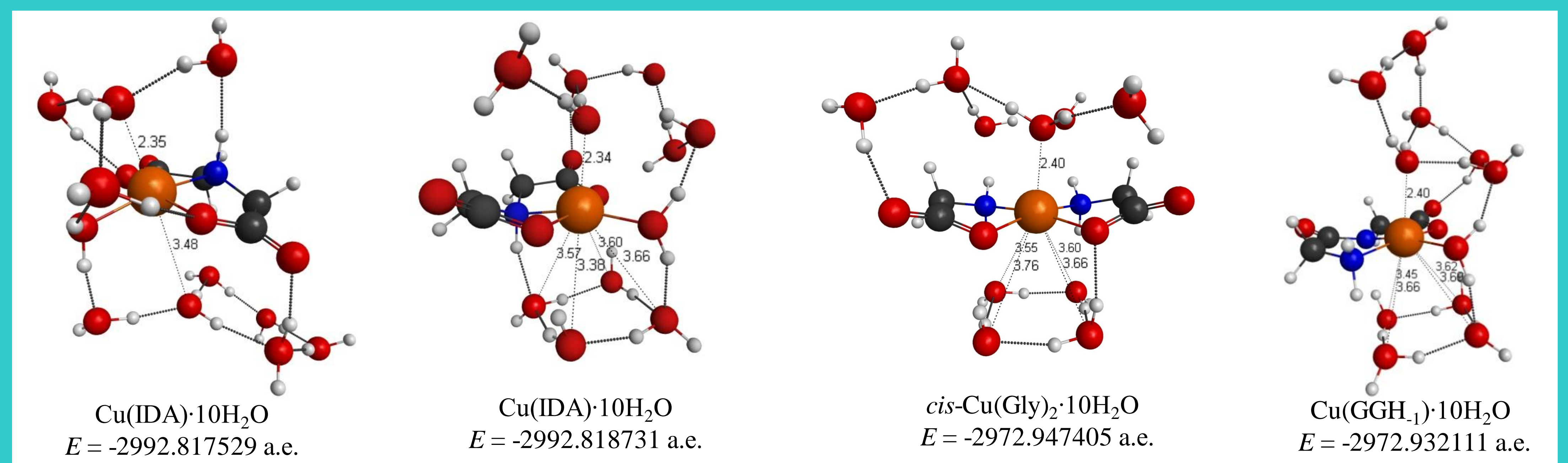


Рис. 3. Структуры и энергии образования (в атомных единицах, а.е.) некоторых исследуемых комплексов, оптимизированные в расчетах на уровне CAM-B3LYP/TZVP с учетом эффектов растворителя в модели С-PCM.