

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

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

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

Структура ближайшего окружения меди(II) в растворе представляет значительный теоретический и практический интерес, поскольку многие биологические процессы протекают с участием медьсодержащих ферментов, для понимания функционирования которых необходимо исследование их активных металлоцентров и модельных соединений. Однако до сих пор дискуссии о координационном числе меди(II) в растворах окончательно не окончены.

Для прояснения вопроса об окружении меди(II) в водном растворе в данной работе методами ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантовой химии было исследовано гидратное окружение ряда моно- и бис-комплексов меди(II) с аминокислотами, ди-/триглицерином и иминодиуксусной кислотой [1, 2]. Результаты исследования показывают, что в исследуемых комплексах лишь одна молекула воды координируется в аксиальное положение и, таким образом, ион меди в данных соединениях пентакоординирован. Лишь в комплексе с иминодиуксусной кислотой, Cu(IDA), оба аксиальных положения могут быть заняты молекулами растворителя. Полученные результаты были подтверждены квантово-химическими расчетами методом DFT, применяя различные функционалы и базисные наборы. При сравнении измеренных расстояний от меди(II) до аксиальной молекулы воды и литературных данных по кристаллам с расстояниями, полученными в расчете, наилучшее совпадение значений было обнаружено при использовании функционала CAM-B3LYP и базисного набора TZVP.

На основе всех полученных данных сделано заключение, что донорная сила экваториальных лигандов и трансвливание сказываются на аксиальном связывании молекул растворителя. Показано, что увеличение донорной силы лигандов ослабляет такое связывание и делает пентакоординацию меди(II) в водном растворе более предпочтительной, в то же время взаимное трансвливание экваториальных лигандов может облегчить аксиальную координацию.

Литература

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

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