



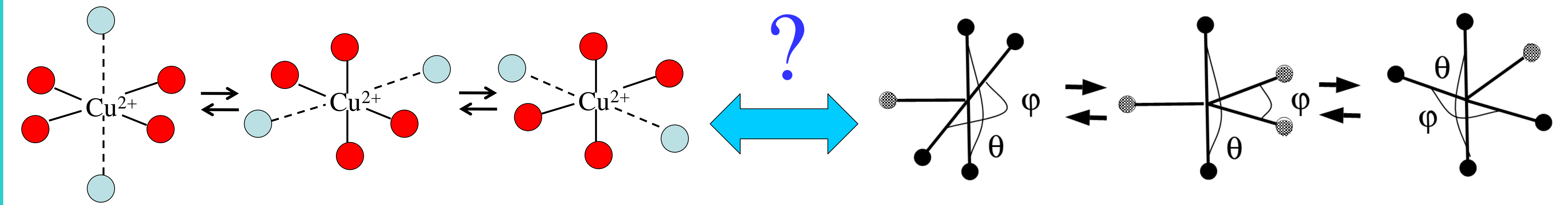
ПЕНТАКООРДИНАЦИЯ МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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.

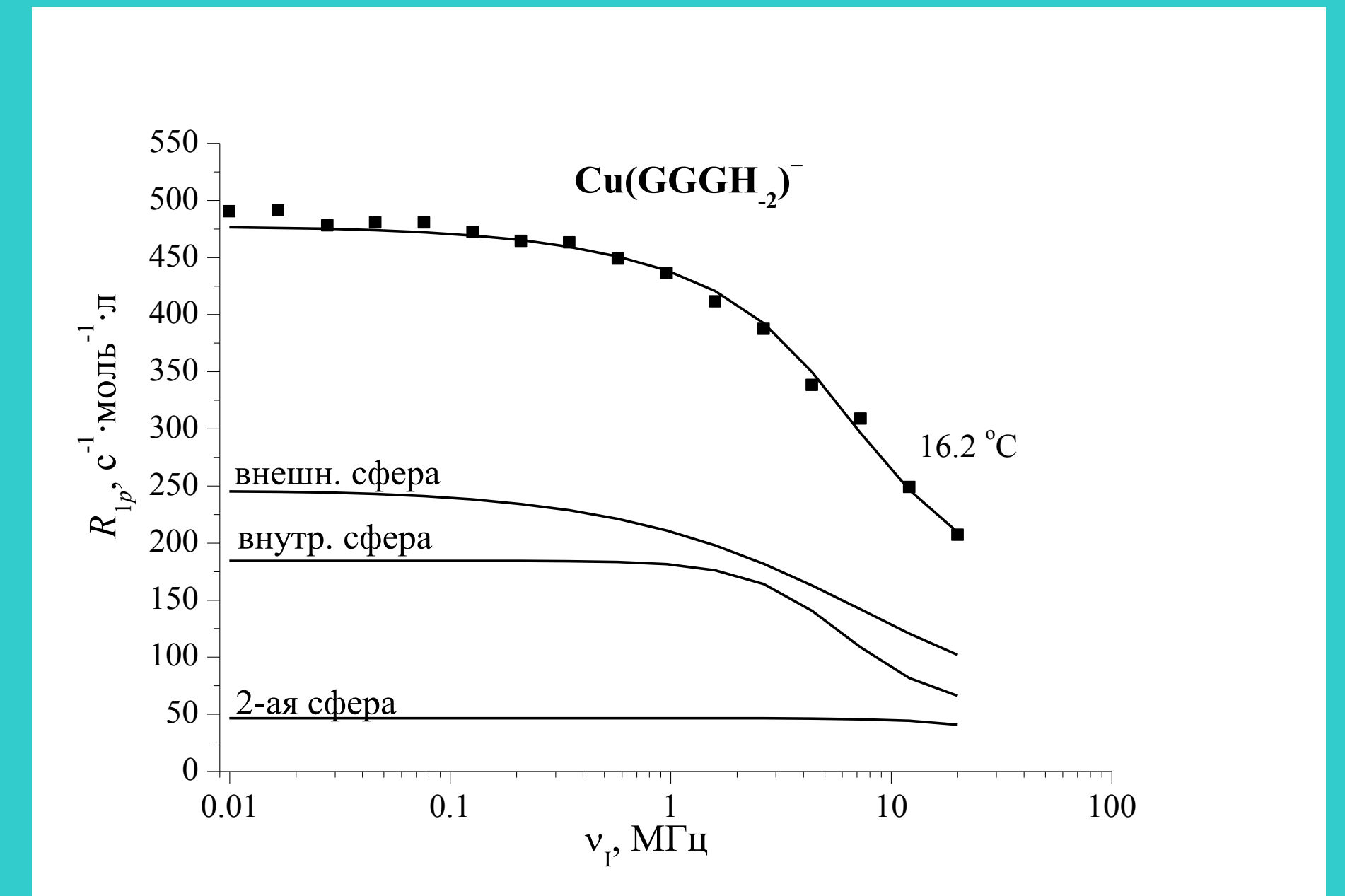
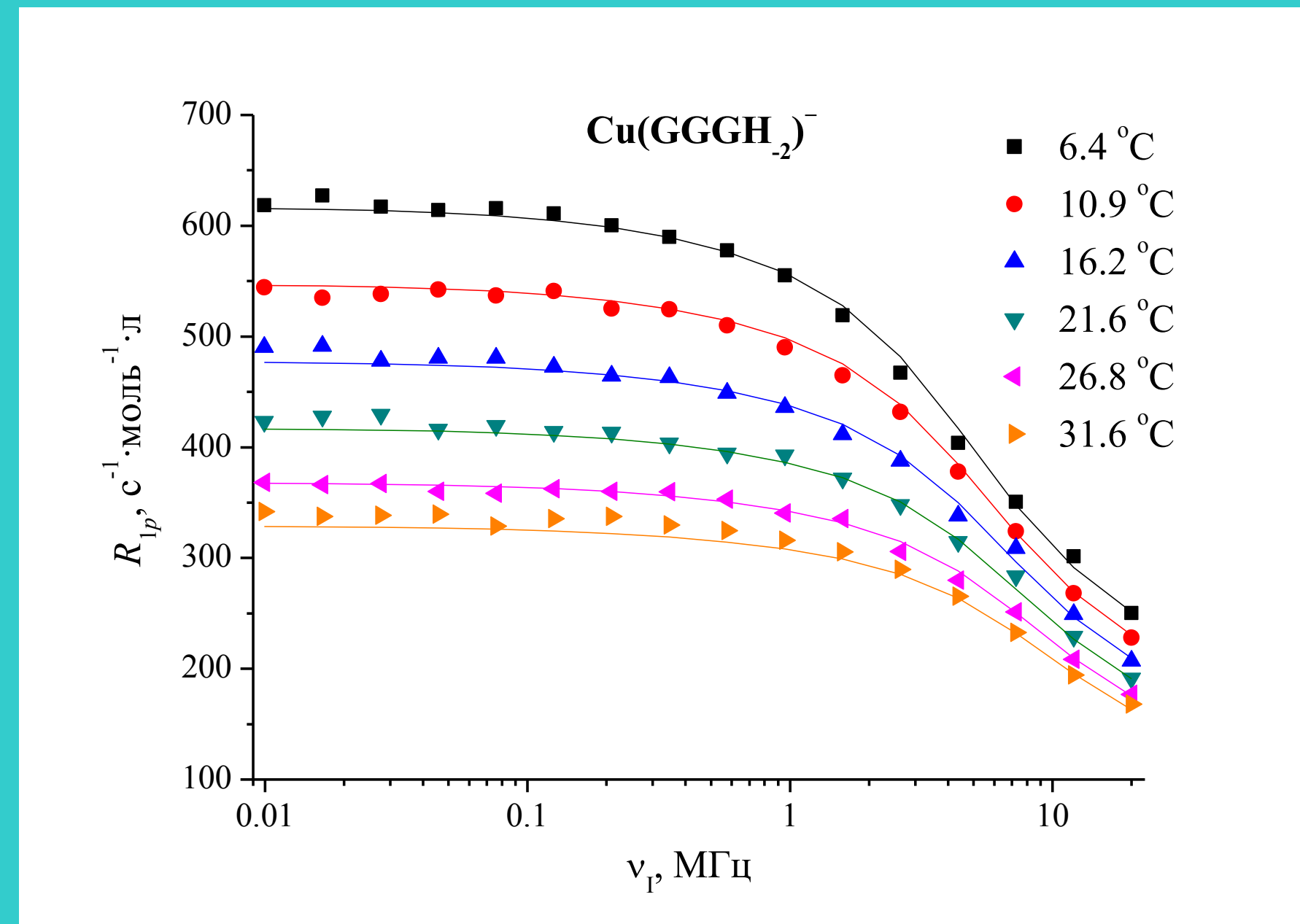


Рис. 1. Экспериментальные и смоделированные данные ЯМР релаксации для раствора комплекса меди(II) с триглицином. $R_{1p} = T_{1p}^{-1}/c_M$, где c_M – концентрация металла, ν_1 – частота резонанса для протонов (1 M KNO_3).

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).

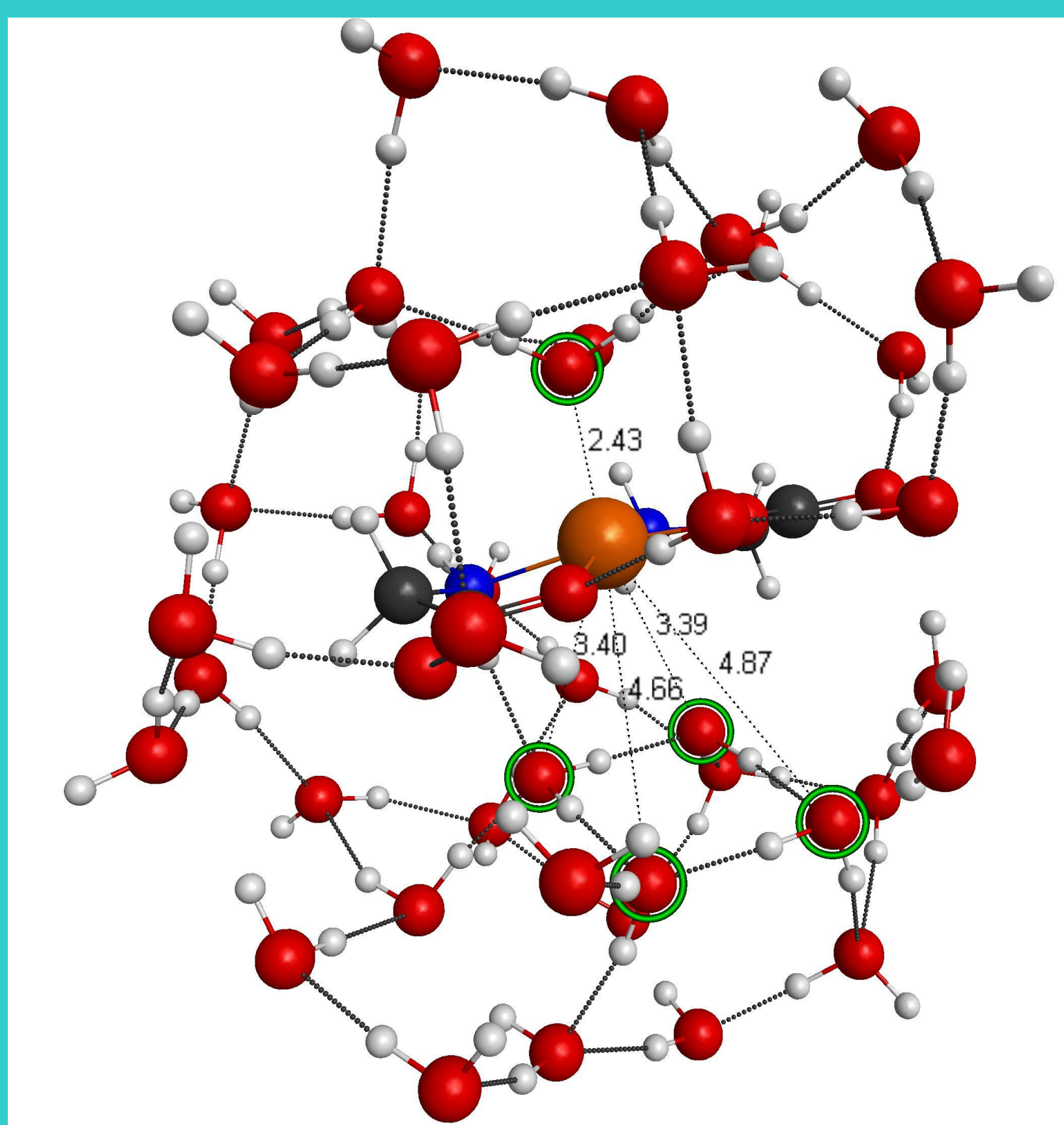


Рис. 2. Структура комплекса Cu(Gly)₂·44H₂O, оптимизированная в расчете на уровне PBE/L2 по программе Priroda.

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 |
|-------------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|---|---|---------------------|
| | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{Ow} / \text{Å}$ | $r_{ax} / \text{Å}$ |
| 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

- 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.
- 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.

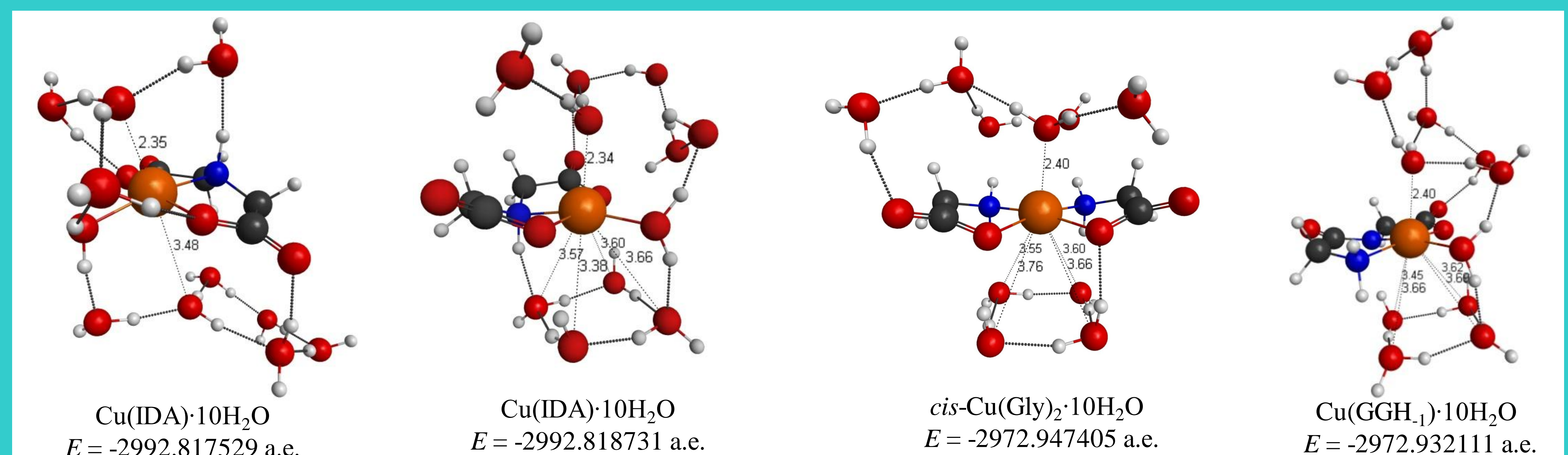


Рис. 3. Структуры и энергии образования (в атомных единицах, а.е.) некоторых исследуемых комплексов, оптимизированные в расчетах на уровне CAM-B3LYP/TZVP с учетом эффектов растворителя в модели С-PCM.