

УДК 538.113:543.422.27

О СТРОЕНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С L-ГИСТИДИНОМ

В.Т. Панюшкин¹, И.Н. Щербаков², В.А. Волынкин¹, С.Н. Болотин¹, Н.Н. Буков¹,
Т.В. Швыдко², Л.Х. Джабраилова³, М.Х. Шамсутдинова³

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru

²Южный федеральный университет, Ростов н/Д, Россия

³Чеченский государственный университет, Грозный, Россия

Статья поступила 23 ноября 2015 г.

С доработки — 18 октября 2016 г.

Проведены квантово-химические расчеты пространственного и электронного строения комплексных соединений L-гистидина и его ионизированных форм с медью(II) различного состава в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и базиса 6-311G(d). Учет растворителя (вода) проводился в рамках приближения РСМ. Методом спектроскопии ЭПР изучено равновесие в системе медь(II)—L-гистидин в водном растворе в интервале pH 2—11. Сопоставление теоретических расчетов и данных спектров ЭПР позволило предположить следующую геометрию координационного окружения иона меди(II) в комплексных соединениях: CuHLL — плоскоквадратная координация; CuL₂, CuHLL' и CuLL' — искаженная квадратная пирамида; CuL'₂ — октаэдрическое окружение.

DOI: 10.15372/JSC20170311

Ключевые слова: L-гистидин, ЭПР, DFT.

ВВЕДЕНИЕ

Хотя вопросу комплексообразования ионов меди(II) с гистидином посвящено большое количество работ [1—5], вопрос о способах координации аминокислоты остается дискуссионным. Наличие в молекуле гистидина нескольких донорных групп определяет различный характер связывания с ионом металла, который зависит от условий проведения реакции комплексообразования. В этом отношении интересны не только бинарные комплексы [6], но и разнолигандные [7], в том числе с участием пептидов [8] и других полидентатных лигандов [9].

Несмотря на большое количество имеющихся данных [10], данная тема не теряет свою актуальность [11]. В частности, представляет интерес квантово-химический расчет и теоретическое обоснование структуры и состава образующихся комплексных форм и установление корреляции с имеющимися экспериментальными данными.

Как было показано нами ранее [12], использование метода ЭПР позволяет наряду с параметрами, определяющими термодинамическую устойчивость комплексов, прогнозировать их структурные характеристики. В предыдущей работе [13] для нахождения параметров образующихся комплексных соединений мы использовали компьютерное моделирование спектров ЭПР растворов бинарных систем, содержащих Cu(II) и лиганд при различных pH и соотношениях металл/лиганд, что дало возможность определить наличие определенных форм комплексов, образующихся в растворе, их термодинамические и структурные параметры.

Цель данной работы — привлечение методов квантово-химического моделирования для оценки строения и относительной устойчивости изомерных форм комплексов Cu(II) с L-гистидином и сопоставление результатов расчетов с данными спектроскопии ЭПР.

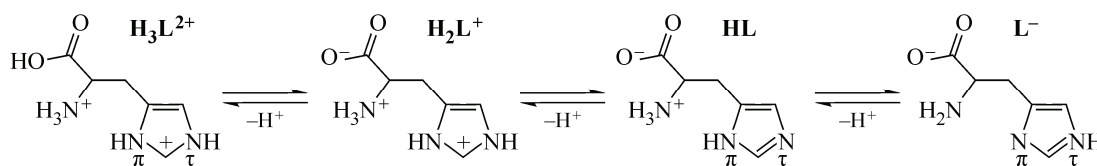
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, полученный растворением навески металлической меди в азотной кислоте, и гидроклорид L-гистидина. Все реактивы квалификации ЧДА. Для поддержания постоянной ионной силы использовали 1M KNO_3 . pH измеряли иономером ЭВ-74. Спектры ЭПР записывали на ЭПР спектрометре Radiopan SE-X 2543. Обработку спектров ЭПР проводили по методике, описанной нами в [14].

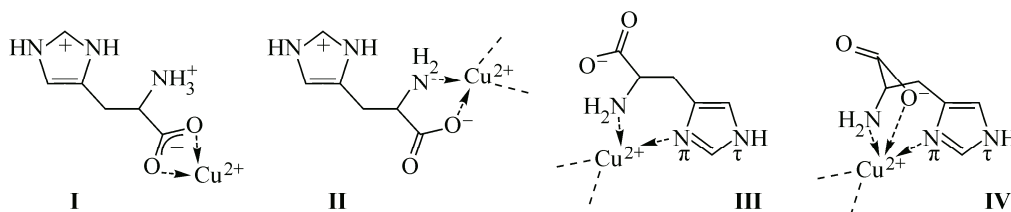
Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian'09 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP в базисе 6-311G(d). Оптимизацию геометрии молекул проводили по всем координатам без наложения ограничений на симметрию. При расчете ионизированных и нейтральных форм L-гистидина и комплексных соединений проводили учет влияния растворителя в рамках модели непрерывной поляризуемой среды (PCM). Для описания растворителя (вода) использовали стандартные параметры, встроенные в программу Gaussian'09. Все минимумы на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) охарактеризованы расчетом нормальных колебаний. Относительные энергии изомерных форм приведены с учетом поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE — zero-point energy).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с литературными данными [2] равновесия в растворе свободного лиганда (L-гистидина) можно представить как:



Согласно данной схеме как потенциально тридентатный лиганд L-гистидин может образовывать координационные связи по трем донорным группам: карбоксильной, аминогруппе и имидазольной группировке. Таким образом, основные способы координации L-гистидина к иону меди(II) реализуются по схеме с координацией по карбоксильной группе (I), по карбоксильной и аминогруппе (глицин-подобная координация (II)) и координацией по аминогруппе и имидазольной группировке (гистамин-подобная координация (III)). Также возможна координация лиганда по трем донорным центрам (IV).



Если рассматривать данные по константам депротонирования [2], то в области низких pH (порядка 3—4) могут образовываться комплексные соединения с координацией иона металла по депротонированной карбоксильной группе, образуя малоустойчивый четырехчленный цикл с ионом-комплексобразователем. В области pH более 6 возможно связывание в комплекс по имидазольному атому азота гистидина. При совместной координации по имидазольному атому азота и другим донорным группам (карбоксильной и аминогруппе) образуются соответственно

термодинамически неустойчивый семичленный цикл и достаточно стабильный шестичленный цикл. Возможно и существование комплексных соединений с координацией по карбоксильной группе и аминогруппе с образованием пятичленного хелатного цикла, отличающегося заметной стабильностью. При рН свыше 9 происходит отрыв протона от аминогруппы лиганда.

Однако данная теория, несмотря на всю ее привлекательность, не отражает реального положения, поскольку важное значение имеет термодинамика протекающих процессов, в частности, образования хелатов, а также некоторые другие факторы, такие как сила связи металл—лиганд (опосредованно определяющая константы устойчивости образующихся комплексов), стереохимия образующихся комплексных форм, энтропия процесса и энергия стабилизации полем лиганда.

Расчет геометрии комплексов. Наличие двух подвижных протонов и пяти донорных центров в сочетании с гибкостью пропионовой алифатической цепочки порождает большое разнообразие возможных таутомерных и конформерных форм L-гистидина и его протонированных и депротонированных ионов. Значительный вклад при этом в стабилизацию изомеров, кроме основности донорного центра, также вносят и возникающие внутримолекулярные водородные связи (ВВС). Расчет методом DFT без и с учетом (в приближении РСМ) влияния среды на строение изомеров молекулярной и монозаряженных форм L-гистидина дает следующие результаты (на рис. 1 приведено строение ряда наиболее устойчивых из всех возможных изомеров, в табл. 1 приведены полные энергии и относительные устойчивости изомеров гистидина (**HL**), его протонированной (**H₂L⁺**) и депротонированной форм (**L⁻**).

Как видно из приведенных данных, природа частиц и их относительная устойчивость в растворе и в вакууме значительно отличаются. Так, для протонированной и нейтральной форм L-гистидина в водной среде наиболее устойчивы цвиттер-ионные изомеры **H₂L⁺** (**3**) и **HL** (**5**) с депротонированной карбоксильной группой, стабилизированные парой внутримолекулярных водородных связей (ВВС) N_{амин}H···O и N_{имид}H···O и N_{амм}H···O и N_{амм}H···N_{имид} соответственно. Следует отметить, что при отсутствии учета растворителя цвиттер-ионные структуры либо сильно дестабилизированы (см. **HL** (**5**)), либо не отвечают минимумам на ППЭ. При попытке оптимизации геометрии изомеров **H₂L⁺** (**3**) и **HL** (**3**) наблюдается безбарьерный перенос протона от аммониевой к карбоксильной группе с образованием изомеров **H₂L⁺** (**2**) или **HL** (**4**) соответственно. Структура **H₂L⁺** (**2**) отвечает глобальному минимуму среди монокатионных форм в газовой фазе, являясь значительно стабильней **H₂L⁺** (**1**), вероятно, за счет лучшей делокализации положительного заряда в имидазольном фрагменте. В водном растворе изомеры **H₂L⁺** (**2**) и **H₂L⁺** (**3**) отличаются по устойчивости менее чем на 1 ккал/моль в пользу последнего. В газо-

Т а б л и ц а 1

Полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний (*E*, а.е.)
и относительная устойчивость (ΔE , ккал/моль) изомерных форм лигандов

Форма лиганда	Вакуум		Вода	
	<i>E</i> +ZPE, а.е.	ΔE , ккал/моль	<i>E</i> _{РСМ} +ZPE, а.е.	ΔE , ккал/моль
H ₂ L ⁺ (1)	-549,27885	8,33	-549,20016	2,38
H ₂ L ⁺ (2)	-549,29213	0	-549,20311	0,52
H ₂ L ⁺ (3)	—	—	-549,20394	0
HL (1)	-548,74148	0,37	-548,76302	0,19
HL (2)	-548,74207	0	-548,76037	1,85
HL (3)	—	—	-548,76015	1,99
HL (4)	-548,74181	0,16	-548,76120	1,34
HL (5)	-548,72672	9,63	-548,76333	0
L ⁻ (1)	-548,33857	13,77	-548,31595	2,02
L ⁻ (2)	-548,36051	0	-548,31918	0

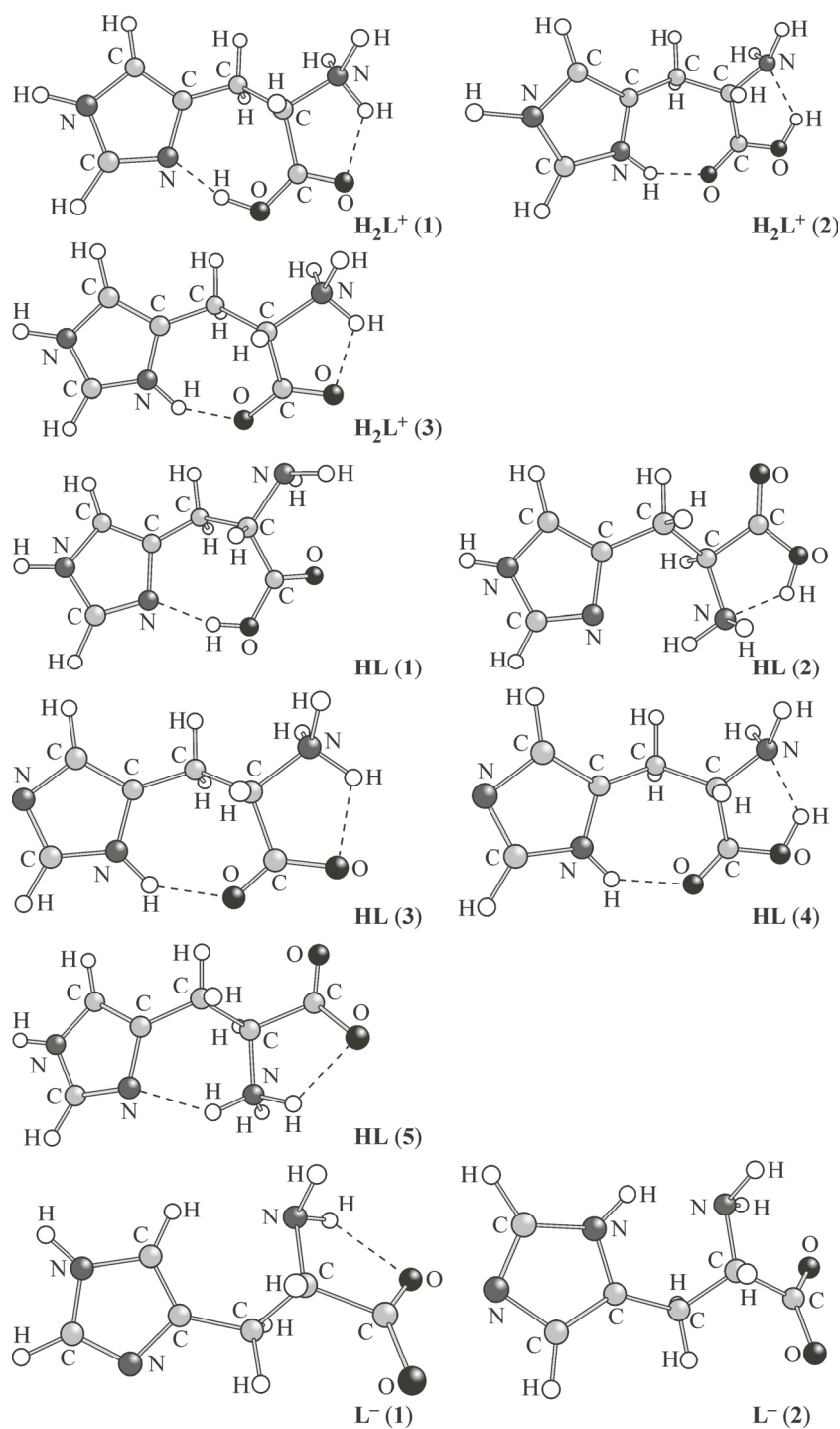


Рис. 1. Структура изомерных форм нейтральной (**HL**), протонированной (**H₂L⁺**) и депротонированной **L⁻** форм L-гистидина

вой фазе три нейтральных изомера **HL** (1), **HL** (2) и **HL** (4) весьма близки по устойчивости, а при переходе к водному раствору различие в относительной устойчивости становится чуть более существенным и полностью изменяется ее порядок для изомеров. Так, самый устойчивый в вакууме изомер **HL** (2) становится при учете растворителя одним из наименее устойчивых.

Как свидетельствуют результаты поиска, проведенного в Кембриджском банке структурных данных [15], предпочтительность реализации цвиттер-ионных структур является харак-

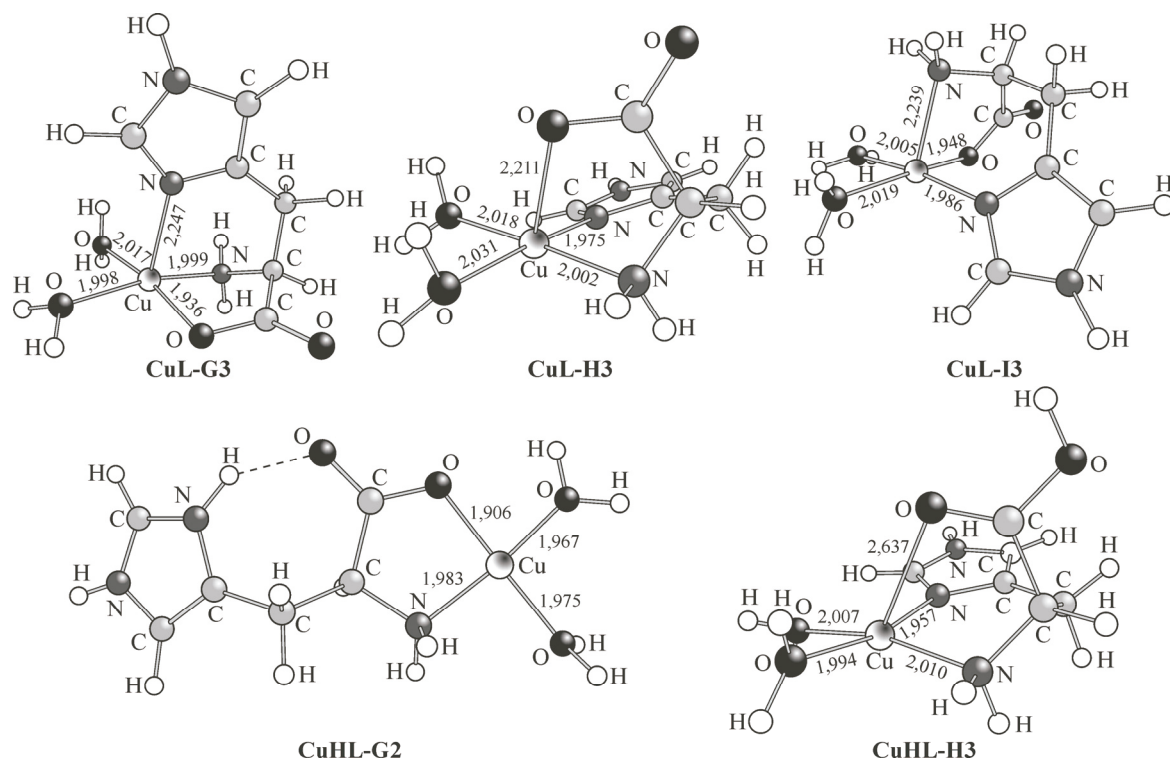


Рис. 2. Структура изомерных форм комплексов состава M:L (1:1) с нейтральной и моноанионной формами лиганда

терной не только в растворе, но и в кристаллическом состоянии как для нейтральной [16, 17], так и для монопротонированной формы L-гистидина [18—20].

В случае моноанионной формы значительно большая устойчивость изомера L^- (2) обусловлена различной основностью атомов азота N_π и N_τ имидазольного кольца и наличием ВВС $N_{имид} \cdots H \cdots N_{ам}$. В водном растворе этот изомер на 2,02 ккал/моль устойчивее L^- (1).

Таким образом, результаты расчетов согласуются с предлагаемой ранее последовательностью депротонирования катиона L-гистидина — первоначально отщепляется протон имидазольного фрагмента, затем протон аммониевой группы (см. схему выше), однако для ряда катионов и нейтральных изомеров гистидина разница устойчивости весьма мала, что дает возможность предполагать наличие равновесия между ними.

Результаты экспериментальных исследований показывают наличие в растворе весьма обширной системы равновесий, включающих в том числе и ряд комплексных соединений состава 1:1. На рис. 2 представлены результаты оптимизации геометрии комплексов меди с нейтральной и протонированной формами гистидина состава M:L (1:1). Свободные положения в координационной сфере иона меди(II) заполняли молекулами воды.

В зависимости от степени протонирования гистидина будет варьироваться возможная дентатность лиганда в комплексах с ионами меди(II). Очевидно, что для H_2L^+ возможна не более чем бидентатная функция, а для HL и L^- возможна как би-, так и тридентатная координация. В последнем случае в комплексообразовании участвуют три донорных центра — атом кислорода карбоксильной группы, атомы азота amino- и 2-имидазольного фрагмента. Благодаря значительному статическому эффекту Яна—Теллера, характерному для иона меди с электронной конфигурацией d^9 и пространственному расположению донорных атомов, в этом случае две координационные связи (располагающиеся в экваториальной плоскости координационной сферы) с ионом меди имеют стандартную длину, а третья — в аксиальном положении — оказывается удлиненной. Это порождает три различных структурных изомера, показанных на рис. 2,

Полная энергия (E) и относительная устойчивость (ΔE) изомерных форм комплексов состава M:L (1:1) (растворитель — вода)

Форма лиганда	$E_{\text{PCM}^+\text{ZPE}}$, а.е.	ΔE , ккал/моль	Форма лиганда	$E_{\text{PCM}^+\text{ZPE}}$, а.е.	ΔE , ккал/моль
CuL-G3	-2341,41421	0	CuHL-G2	-2341,84604	0
CuL-H3	-2341,40996	2,66	CuHL-H3	-2341,84087	3,25
CuL-I3	-2341,41151	1,69	CuHL-H2	-2341,84147	2,87
CuL-G2	-2341,40619	5,26	CuH₂L⁺(COO)	-2342,23627	2,60
CuL-H2	-2341,40220	7,54	CuH₂L⁺-G2	-2342,24042	0

каждый из которых отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии: **CuL-G3** (глицин-подобная координация (G), в экваториальном положении располагаются атомы кислорода карбоксильной и азота аминогруппы; атом азота имидазольного фрагмента — в аксиальном положении), **CuL-H3** (гистамин-подобная координация (H), в экваториальном положении располагаются атомы азота аминогруппы и имидазольного цикла; атом кислорода карбоксильной группы — в аксиальном положении) и **CuL-I3** (в экваториальном положении располагаются атомы азота имидазольного цикла (I); аминогруппа — в аксиальном положении). Цифра в обозначении изомера соответствует дентатности лиганда в комплексе.

Как видно из рис. 2, все три изомера имеют строение, близкое к квадратной пирамиде. Усредненное изменение длин координационных связей в экваториальной и аксиальной позициях составляют для $N_{\text{ам}}$, $N_{\text{им}}$ и $O_{\text{карб}}$ 0,24, 0,27 и 0,27 Å соответственно. По результатам расчетов полной энергии изомерных форм комплексов состава M:L (1:1) с монодепротонированным L-гистидином в водном растворе (табл. 2) наиболее устойчив изомер **CuL-G3**, далее следует **CuL-I3** (разница в устойчивости 1,69 ккал/моль), и наименее стабилен изомер **CuL-H3** на 2,66 ккал/моль относительно **CuL-G3**. Изомеры с бидентатной координацией аниона L-гистидина существенно дестабилизированы относительно комплексов с тридентатной координацией.

Переход к нейтральному лиганду HL за счет протонирования комплексов **CuL-G3**, **CuL-H3** и **CuL-I3** по некоординированному атому кислорода карбоксильной группы сопровождается их трансформацией в единственный устойчивый изомер — **CuHL-H3** с гистамин-подобной тридентатной координацией лиганда, что связано с уменьшением основности кислородного донорного центра карбоксильной группы и вытеснению его в аксиальное положение, характерное для такого способа координации. Расстояние Cu— $O_{\text{карб}}$ увеличивается с 2,211 (**CuL-H3**) до 2,637 Å (**CuHL-H3**). Однако этот изомер оказывается на 3,25 ккал/моль менее устойчивым по сравнению с изомером **CuHL-G2**, в котором реализуется бидентатная гистамин-подобная координация лиганда. В случае протонированного гистидина максимально возможная дентатность снижается до двух (рис. 3).

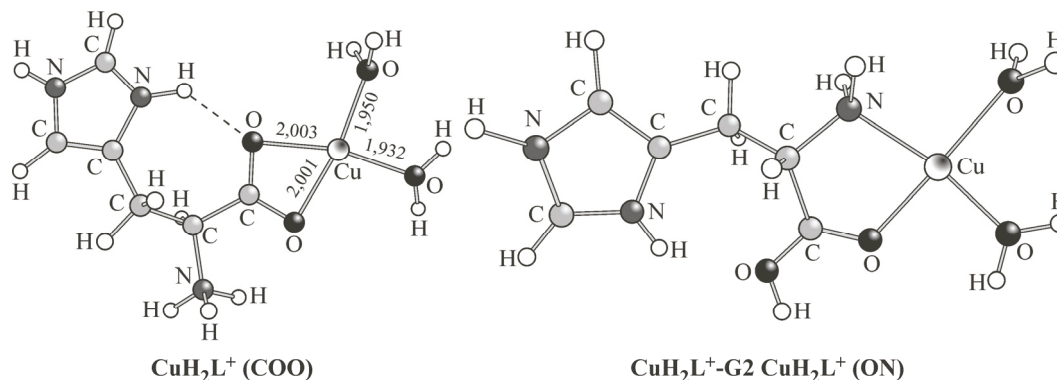


Рис. 3. Структура изомерных форм комплексов состава M:L (1:1) с протонированной формой лиганда

Т а б л и ц а 3

Полная энергия (E , а.е.) и относительная устойчивость (ΔE , ккал/моль) изомерных форм комплексов состава M:L (1:2) (растворитель — вода)

Изомер	$E_{\text{PCM}+\text{ZPE}}$	ΔE	Изомер	$E_{\text{PCM}+\text{ZPE}}$	ΔE
Cu(H₂L⁺)₂ (COO)	-2738,58077	0	CuL₂-G3G2	-2736,91017	0
Cu(H₂L⁺)₂-G2	-2738,58936	5,39	CuL₂-I3H2	-2736,90471	3,42
Cu(HL)₂-G2G2	-2737,79270	0	CuL₂-G3H2	-2736,90641	2,35
Cu(HL)₂-G2H2	-2737,78738	3,34	CuL₂-H3H2	-2736,90261	4,74
Cu(HL)₂-H3H3	-2737,77993	8,01	CuL₂-H3G2-цис	-2736,90924	0,58
Cu(HL)₂-H2H2-цис	-2737,78061	7,58	CuL₂-H3G2-транс	-2736,90826	1,19
CuL₂-G3G3	-2736,90968	0,30	CuL₂-I3G2-цис	-2736,90672	2,16
CuL₂-H3H3	-2736,90334	4,28	CuL₂-I3G2-транс	-2736,90821	1,23
CuL₂-I3I3	-2736,90380	3,99	CuHLL⁻-G2G3	-2737,34107	0
CuL₂-G3H3	-2736,90652	2,29	CuHLL⁻-G2G2	-2737,33489	3,88
CuL₂-G3I3	-2736,90629	2,43	CuHLH₂L⁺-G2-COO	-2738,21930	2,70
CuL₂-H3I3	-2736,90784	1,46	CuHLH₂L⁺-G2G2	-2738,22361	0

Предпочтительнее, как и можно было ожидать, оказывается **CuH₂L⁺-G2** изомер, в котором координация происходит по карбоксильной и аминогруппе, а **CuH₂L⁺ (COO)** с координацией по карбоксильной группе дестабилизирован на 2,6 ккал/моль.

Результаты расчетов относительной энергии изомерных комплексов меди состава M:L (1:2) представлены в табл. 3 и на рис. 4. Как видно, возможно образование большого разнообразия как гомо-, так и гетеролептических комплексов. В силу энантиомерной чистоты лиганда для гомолептических бис-комплексов единственно возможной является поворотная симметрия второго порядка, так как центральная симметрия не реализуется.

По данным расчетов полной энергии форма **Cu(H₂L⁺)₂** с координацией через карбоксильную группу дестабилизирована относительно глицин-подобной формы **Cu(H₂L⁺)₂-G2** на 5,39 ккал/моль.

Среди нейтральных гомолептических комплексов с тридентатной координацией лиганда и координационным числом иона меди 6 (рис. 5, см. табл. 3) порядок стабильности изомеров аналогичен таковому для комплексов состава M:L (1:1). Наиболее устойчив изомер **CuL₂-G3G3** и значительно менее — **CuL₂-I3I3** и **CuL₂-H3H3**. Интересно, что смешаннолигандные комплексы такого типа заметно устойчивее последних, в частности, изомер **CuL₂-H3I3** всего на 1,16 ккал/моль менее устойчив, чем **CuL₂-G3G3**. Наиболее устойчивым среди всех нейтральных изомеров оказывается комплекс не с шести-, а с пятикоординированным ионом меди(II) —

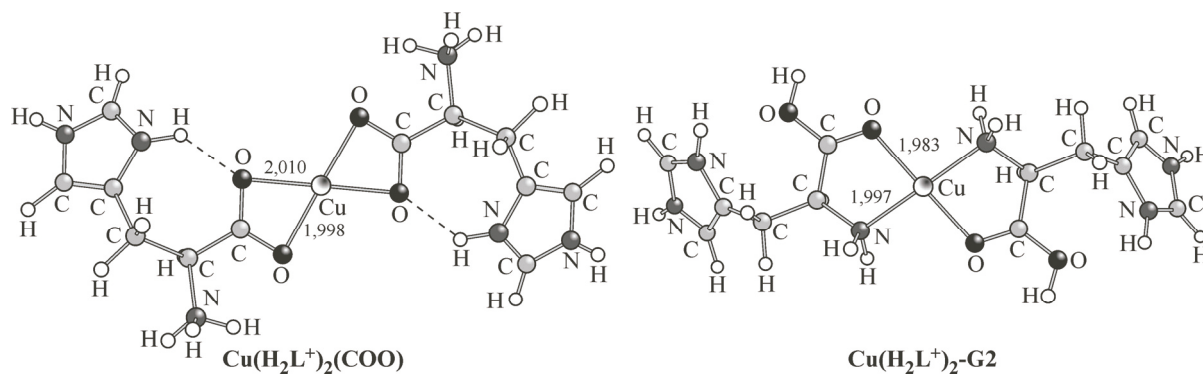


Рис. 4. Структура изомерных форм комплексов состава M:L (1:2) с протонированной формой лиганда

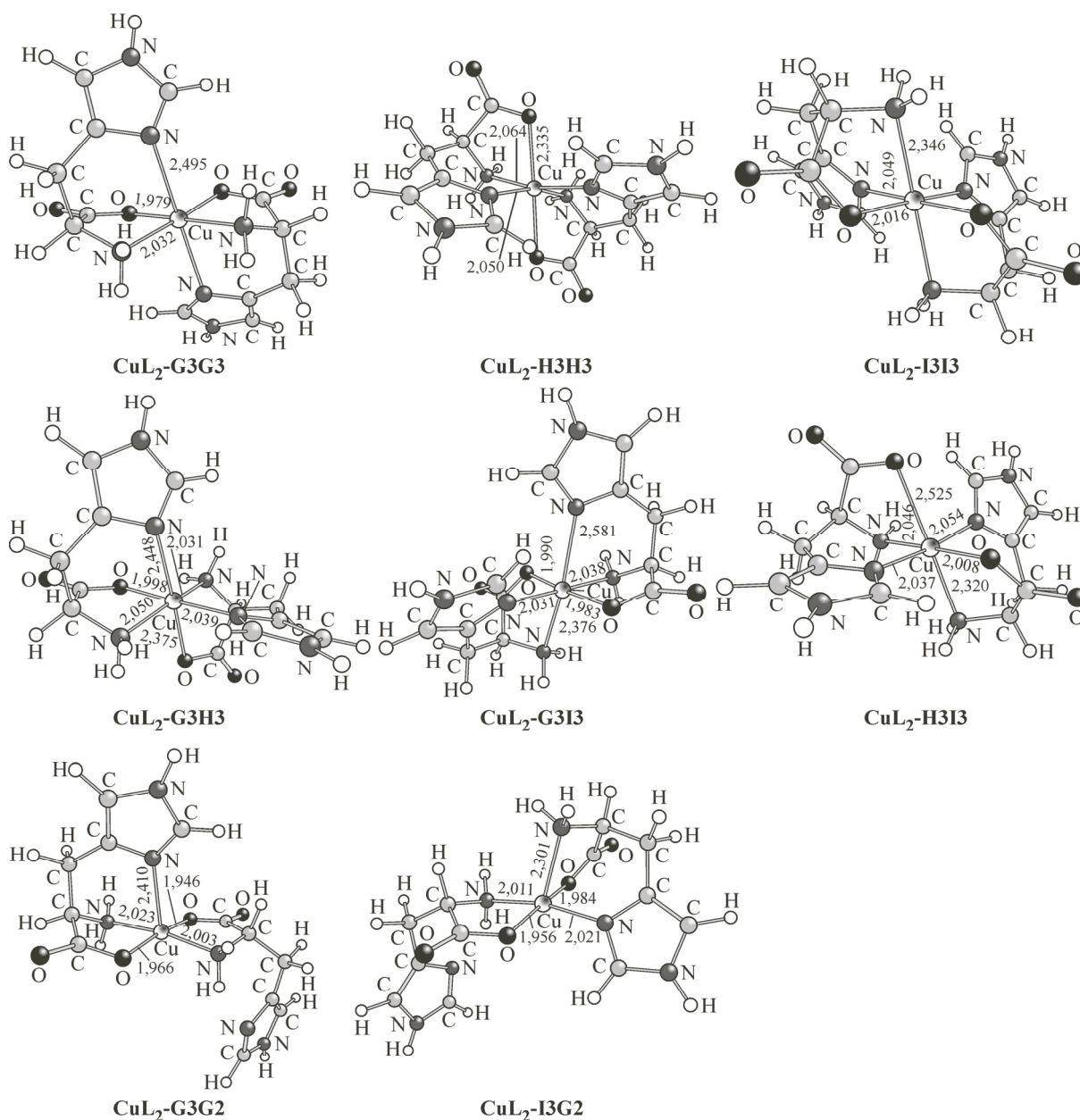


Рис. 5. Структура изомерных форм нейтральных комплексов состава $M:L (1:2)$ с анионом L-гистидина

CuL_2-G3G2 со структурой искаженной квадратной пирамиды. Причиной этого является взаимное *транс*-влияние лигандов через ион металла, дестабилизирующее псевдооктаэдрические структуры. Так, отсутствие аксиальной координации имидазольного азота одного лиганда приводит к значительному укреплению связи $Cu-N_{им}$ второго лиганда, межатомное расстояние $Cu-N_{им}$ уменьшается с 2,495 до 2,410 Å. Также малой дестабилизацией относительно наиболее устойчивого изомера характеризуются пентакоординированные комплексы со смешанной координацией — **$CuL_2-H3G2-цис$** , **$CuL_2-H3G2-транс$** и **$CuL_2-I3G2-транс$** .

Для бикатионных комплексов с нейтральной формой L-гистидина характерна предпочтительность КЧ 4 (рис. 6 и табл. 4), наиболее устойчив из которых комплекс с глицин-подобной координацией **$Cu(HL)_2-G2G2$** . Единственный из возможных комплексов с КЧ 6 дестабилизирован более чем на 8 ккал/моль.

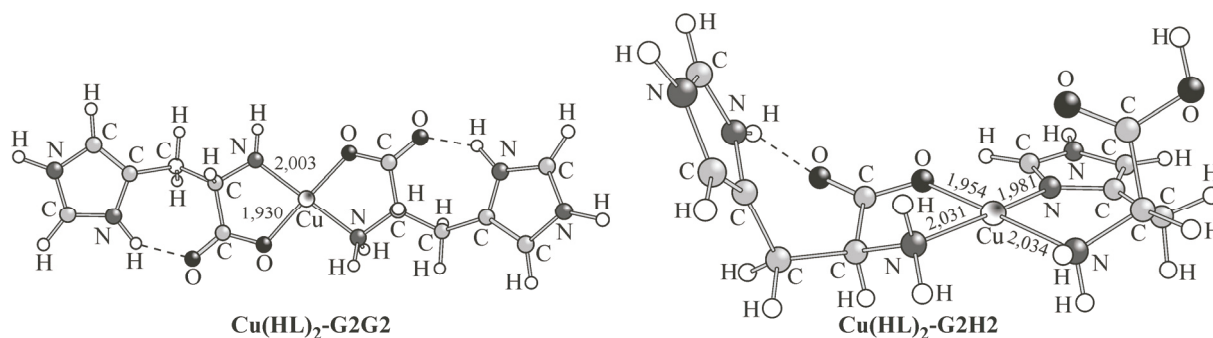


Рис. 6. Структура изомерных форм комплексов состава M:L (1:2) с нейтральной формой L-гистидина

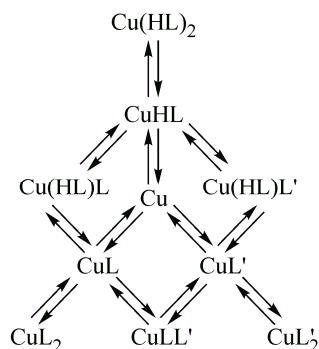
Т а б л и ц а 4

Константа устойчивости и параметр спин-гамильтониана комплексов меди(II) с L-гистидином ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\mu = 1$ моль/л KNO_3)

Комплекс	$\lg\beta^*$	g	A , мТл	Комплекс	$\lg\beta^*$	g	A , мТл
CuHL	15,1(1)	2,1594(4)	5,1(1)	CuL'	11,1(1)	2,1304(2)	6,3(1)
Cu(HL) ₂	29,2(1)	2,1352(2)	5,6(1)	CuLL'	14,3(1)	2,1173(2)	7,6(1)
CuHLL'	26,5(1)	2,1268(2)	6,2(1)	CuL' ₂	19,5(1)	2,1187(2)	8,2(1)

$$* \beta = [\text{Cu}_p\text{L}_q\text{H}_r]/[\text{Cu}]^p[\text{L}]^q[\text{H}]^r.$$

ЭПР спектроскопия. Ранее нами было проведено исследование рассматриваемой системы методом ЭПР с использованием упрощенной схемы химических равновесий [12, 21, 22]. В данной работе расчет равновесных концентраций и мольных долей комплексных форм проводили с использованием следующей схемы равновесий (заряды ионов здесь и далее не приводятся):



где CuHL и $\text{Cu}(\text{HL})_2$ — формы комплексов с монодентатной координацией лиганда; CuL и CuL_2 — формы комплексов с глицин-подобным типом связи; CuL' и CuL'_2 — формы комплексов с гистамин-подобным типом связи; остальные бискомплексы, представленные на схеме, сочетают координацию различного типа. Мольные доли компонентов определяли, решая систему уравнений, состоящую из условий материального баланса, методом Ньютона [23].

Диаграмма распределения иона металла между различными формами комплексных соединений представлена на рис. 7.

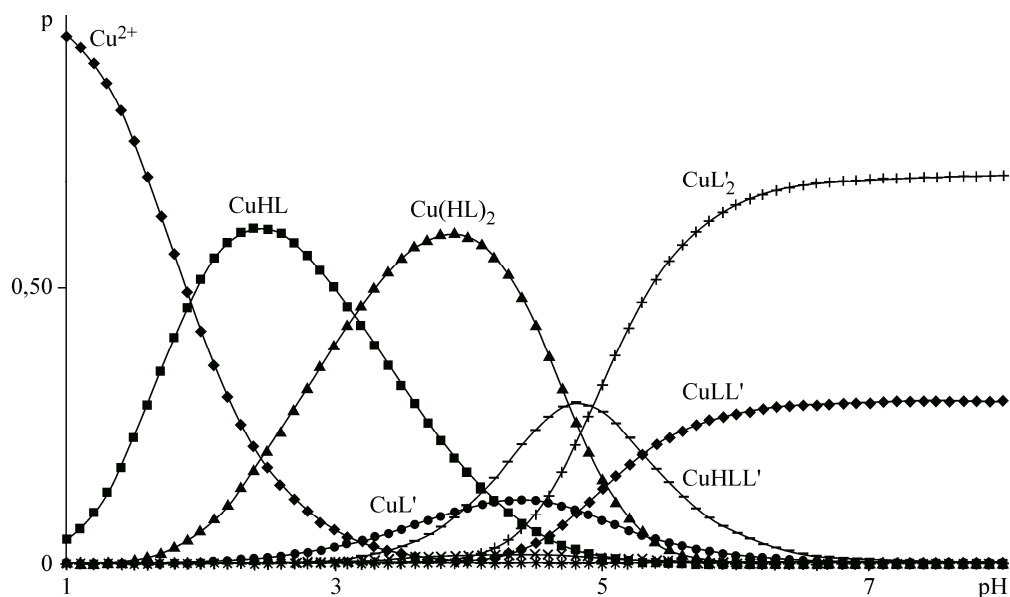


Рис. 7. Зависимость мольных долей компонентов от рН в системе медь(II)—L-гистидин при соотношении $C_M:C_L = 1:2$

Получение химической информации из спектров ЭПР осуществляли, варьируя параметры, определяющие форму линии спектра, и добиваясь совпадения экспериментального спектра с теоретическим.

С целью увеличения точности получаемых результатов проводили одновременный обсчет четырех спектров системы, снятых при различных соотношениях металл—лиганд и значениях рН. При этом в качестве критерия оптимизации использовали функцию среднеквадратичного отклонения [24], рассчитанного как среднее значение для четырех спектров.

Построение теоретического спектра осуществляли с использованием метода суперпозиции кривых Лоренца, ширину компонент сверхтонкой структуры от ядер меди определяли исходя из теории Вилсона—Кивелсона [25], в которой показано, что усреднение анизотропных тензоров магнитных взаимодействий в жидких растворах не приводит к полной потере информации об их анизотропии и этой анизотропией определяются значения коэффициентов в соотношении:

$$\Delta H = \alpha + \beta m + \gamma m^2 + \delta m^3 + \dots, \quad (1)$$

где m — проекция ядерного спина, с которым связано анизотропное сверхтонкое взаимодействие. Коэффициенты α , β , γ , δ и так далее образуют убывающую последовательность (обычно в расчетах ограничиваются тремя или четырьмя параметрами), поэтому в случае большого числа линий СТС удобнее использовать уравнение (1) для определения ширины компоненты СТС, нежели рассматривать в качестве варьируемых параметров значения ΔH для каждой линии.

Коэффициенты уравнения (1) ("релаксационные коэффициенты") определяют вклады, обусловленные модуляцией анизотропных частей зеемановского и сверхтонкого взаимодействия вращательным движением парамагнитного комплекса. Для аксиально-симметричного комплекса эти коэффициенты зависят от параметров анизотропии $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ и $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$ и величины резонансного поля H_0 . Зависимость ширины линий ЭПР от температуры и вязкости задается характеристическим временем корреляции τ_R броуновской ротации парамагнитного акваиона.

Примеры спектров ЭПР исследуемых растворов при комнатной температуре приведены на рис. 8 и 9. Увеличение рН и увеличение содержания аминокислоты приводят к смещению сигнала в область сильного поля, что свидетельствует об изменении окружения иона металла и характера связи металл—лиганд. Результаты обработки спектров ЭПР растворов при комнатной температуре представлены в табл. 4.

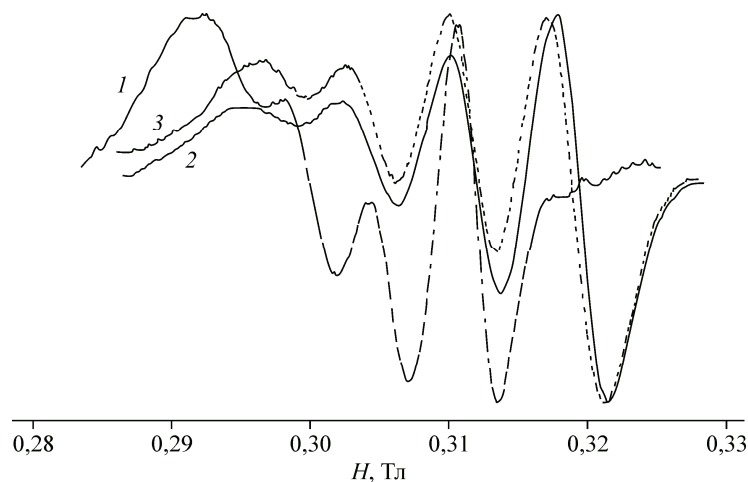


Рис. 8. Спектры ЭПР системы L-гистидин—медь(II) при соотношении $C_M:C_L = 1:2$ и рН 1,98 (1); 5,02 (2); 7,01 (3)

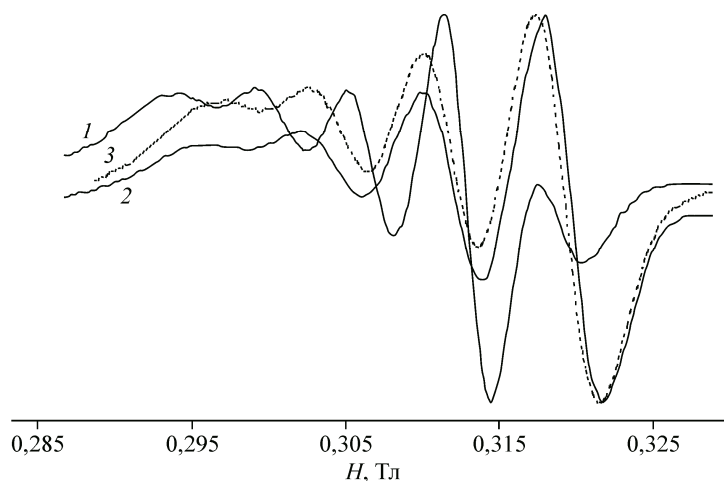


Рис. 9. Спектры ЭПР системы медь(II)—L-гистидин при соотношении $C_M:C_L = 1:4$ и рН 2,04 (1); 5,06 (2); 6,97 (3)

Значения констант устойчивости сопоставимы с представленными в литературе [26]. Значения параметров спин-гамильтониана отражают известную [27] закономерность: увеличение количества атомов азота во внутренней координационной сфере комплекса приводит к увеличению ковалентного характера связи металл—лиганд, что сказывается на уменьшении значений g -фактора и увеличении константы СТВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное теоретическое исследование показывает, что в растворе возможна реализация сложных равновесий с участием гомо- и гетеролигандных комплексов с различным КЧ иона меди(II). Для комплексов с анионом L-гистидина устойчивы молекулы с КЧ 5 и 6 с би- и тридентатной координацией лиганда, для комплексов с нейтральным лигандом предпочтительно КЧ 4.

Соотношение между комплексами CuL'_2 и $CuLL'$ меняется в диапазоне рН 4—6, а при дальнейшем увеличении остается практически постоянным. Неизменность спектров при увеличении рН выше 10 свидетельствует о том, что процесс депротонирования молекулы воды в изучаемой системе не протекает, т.е. аксиальные положения заняты третьей донорной груп-

пой лиганда. Это позволяет предположить для комплексов CuL'_2 и CuLL' структуры соответственно $\text{CuL}_2\text{-HЗНЗ}$ и $\text{CuL}_2\text{-GЗНЗ}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Неорганическая биохимия* / Под ред. Г. Эйхгорна. – М.: Мир, 1979.
2. *Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т.* Координационная химия природных аминокислот. – М.: Изд-во ЛКИ, 2007.
3. *Sanz A.M.T., Rodriguez P.J.C., Garcia M.F.J.* // Chem. Commun. – 1992. – **57**. – P. 1405.
4. *Панюшкин В.Т.* Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. – Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1984.
5. *Shoukry M.M., Khairy E.M., Khalil R.G.* // Transit. Met. Chem. – 1997. – **22**, N 5. – P. 465.
6. *Szabo-Planka T., Rockenbauer A., Korecz L., Nagy D.* // Polyhedron. – 2000. – **19**. – P. 1123 – 1131.
7. *Kurzak B., Kamecka A., Bogusz K., Jezierska J.* // Polyhedron. – 2008. – **27**. – P. 2952 – 2958.
8. *Jakab N.I., Gyurcsik B., Kortvelyesi T., Vosekalna I., Jensen J., Larsen E.* // J. Inorg. Biochem. – 2007. – **101**. – P. 1376 – 1385.
9. *Kiseleva I., Pyreu D., Krivonogikh T., Bazanova M., Hochenkova T., Kozlovskii E.* // Polyhedron. – 2013. – **51**. – P. 10 – 17.
10. *Deschamps P., Kulkarnia P.P., Gautam-Basakb M., Sarkar B.* // Coord. Chem. Rev. – 2005. – **249**. – P. 895 – 909.
11. *Горболетова Г.Г., Метлин А.А.* // Журн. физ. химии. – 2015. – **89**, N 2. – P. 237 – 242.
12. *Abramenko V.A., Bolotin S.N., Nikolaenko I.A.* // J. Mol. Liq. – 2001. – **91**, N 1-3. – P. 219.
13. *Крюкова Н.П., Болотин С.Н., Панюшкин В.Т.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 5. – С. 1060 [Russ. Chem. Bull. – 2003. – N5. – P. 1119 – 1122].
14. *Панюшкин В.Т., Болотин С.Н., Ващук А.В.* // Журн. структур. химии. – 1997. – № 2. – С. 383. [J. Struct. Chem. – 1997. – **38**, N 2. – P. 310 – 312].
15. *Allen F.H.* // Acta Cryst. Section B. – 2002. – **B58**. – P. 380.
16. *Edington P., Harding M.M.* // Acta Cryst. Section B. – 1974. – **30**, N 1. – P. 204.
17. *Donohue J., Caron A.* // Acta Cryst. – 1964. – **17**, N 9. – P. 1178.
18. *Saraswathi N.T., Vijayan M.* // Acta Cryst. Section B. – 2002. – **58**, N 4. – P. 734.
19. *Petrosyan H.A., Karapetyan H.A., Antipin M.Y., Petrosyan A.M.* // J. Cryst. Growth. – 2005. – **275**, N 1-2. – P. e1919.
20. *Bennett I., Davidson A.G.H., Harding M.M., Morelle I.* // Acta Cryst. Section B. – 1970. – **26**, N 11. – P. 1722.
21. *Болотин С.Н., Ващук А.В., Панюшкин В.Т.* // Журн. общ. химии. – 1996. – **66**, N 8. – С. 1360.
22. *Болотин С.Н., Панюшкин В.Т.* // Журн. общ. химии. – 1998. – **68**, N 6. – С. 1034.
23. *Демидович Б.П., Марон И.А.* Основы вычислительной математики. – М.: Наука, 1970.
24. *Николаенко И.А., Панюшкин В.Т., Болотин С.Н.* Программный комплекс расчета параметров спектров ЭПР комплексных соединений Cu(II) с различными органическими лигандами. Св-во об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2002610136, Кубанский государственный университет, Краснодар (Россия), 2002.
25. *Wilson R., Kivelson D.* // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**, N 1. – P. 154.
26. *Sovago I., Kiss T., Gergely A.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1978. – N 8. – P. 964.
27. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В.* Комплексы переходных металлов с гидразонами. – М.: Наука, 1990.
28. *Kivelson D., Collins G.* Electron Spin Resonance Line Width in Liquids. Paramagnetic Resonance. Vol. 2. – New York: Academic Press, 1962.