

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С *L*- И *DL*-ТРЕОНИНОМ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

© О. В. Стаценко, С. Н. Болотин, В. Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет.
Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

*Рассмотрено комплексообразование ионов меди(II) с *L*- и *DL*-треонином в водном растворе. Обработкой спектров ЭПР растворов, содержащих ион меди(II) и аминокислоты в различных соотношениях и при различных рН, с использованием метода анализа полной формы линии спектра установлено образование геометрических изомеров комплексных ионов состава $[Cu(thrH_{-1})_2]^{2-}$ по отношению к расположению атомов азота и кислорода в экваториальной плоскости; определены константы равновесия в реакции изомеризации.*

Несмотря на то что комплексные соединения аминокислот активно изучались различными методами, ряд вопросов, относящихся к их строению и свойствам, например различия в строении и устойчивости комплексов, образованных с участием различных оптических изомеров аминокислоты, остается открытым.

В работах [1–3] по данным потенциометрического титрования установлены различия в комплексообразовании стереоизомеров аминокислот и олигопептидов и сделаны предположения о влиянии взаимодействия дополнительных донорных групп аминокислоты на устойчивость геометрических изомеров, образованных *L*- и *D*-формами аминокислот.

Применение метода ЭПР позволяет определить структуру координационного полиэдра исходя из значений параметров спин-гамильтониана. В работах [4–7] рассмотрено влияние типа геометрической структуры на значения *g*-фактора и константы сверхтонкого взаимодействия для комплексов меди(II) с аминокислотами. Отмечены различия в параметрах спин-гамильтониана для изомеров бискомплексов, различающихся различным расположением атомов азота и кислорода при бидентатной координации с участием amino- и карбоксигрупп (глициноподобная координация).

Целью данной работы было сравнение параметров комплексов, образованных различными оптическими изомерами оксиаминокислоты – треонина (Hthr), определение их относительного содержания

в растворе. Для решения поставленной задачи использовалась методика обработки полной формы линии спектра ЭПР, представленная в наших работах [8–10]. Для извлечения информации о протекающих в растворе процессах использовали компьютерную обработку спектров. Варьируя параметры, определяющие форму линии спектра, добивались совпадения экспериментальных данных с теоретическими. В качестве критерия правильности подбора использовали функцию среднего квадратического отклонения.

Построение теоретического спектра осуществлялось с использованием метода суперпозиции кривых Лоренца. Ширину линий сверхтонкой структуры определяли по уравнению Кивелсона [11].

$$\Delta H_j = \alpha + \beta m_j + \gamma m_j^2 \quad (1)$$

Здесь m_j – значение проекции ядерного спина, α , β , γ – эмпирические параметры.

Значения мольных долей комплексов определяли из условий материального баланса по иону металла и лиганду.

$$\begin{cases} C_{Cu} = [Cu] + \sum_r \beta_{rpq} [Cu_r thr_p H_q] \\ C_{thr} = [thr] + \sum_r \beta_{rpq} [Cu_r thr_p H_q] \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $\beta_{rpq} = [Cu_r thr_p H_q] / ([Cu]^r [thr]^p [H]^q)$ – полная константа устойчивости комплексного соединения.

Систему уравнений (2) решали численно с использованием итерационного метода, предложенного Сейсом [12, 13].

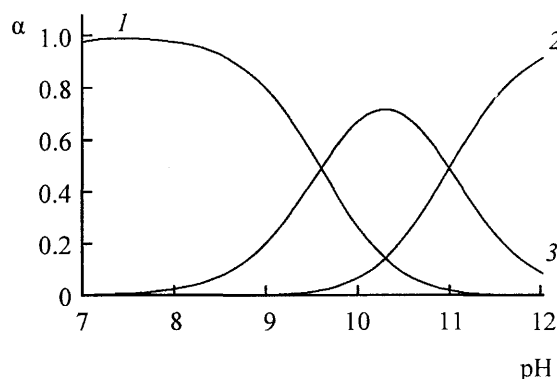
Обработку экспериментальных спектров вели с помощью созданной нами оригинальной программы [14]. Входными данными в используемой программе являются матрица стехиометрических коэффициентов и экспериментальные спектры, взятые в цифровом виде (относительная интенсивность—магнитная индукция). В матрицу для исследуемой системы были внесены все возможные комплексные формы, включая *цис*- и *транс*-изомеры координационного ядра N_2O_2 в экваториальной плоскости при глициноподобной координации. Для оптимизации по критерию минимума среднего квадратического отклонения использовали метод координатного спуска.

Проблема оптимизации зависимости, содержащей большое количество параметров, достаточно сложна и решалась нами в несколько этапов.

На первом этапе проводили одновременную оптимизацию четырех экспериментальных спектров, снятых при одинаковом соотношении $C_{Cu}:C_{thr}$ и близких значениях рН (при этом в системе преобладало не более трех типов частиц). Варьировали параметры только этих комплексных форм, присутствие других комплексов, мольные доли которых в системе меньше 0.1%, во внимание не принимали. Значения констант устойчивости принимали равными значениям, взятым из литературных данных [15]. Это позволило определить примерные значения характеристик основных комплексных форм.

На втором этапе проводили обработку нескольких спектров (обычно четырех), снятых при различных соотношениях $C_{Cu}:C_{thr}$ и различных рН, т. е. при условиях, допускающих наличие в спектрах сигналов большего количества комплексов (4–6). При этом уточняли значения параметров комплексов, в том числе и значения констант устойчивости. Кроме численного контроля функции среднего квадратического отклонения, проводимого автоматически, осуществляли визуальный контроль на совпадение формы линии теоретического и экспериментального спектров, что позволяло избежать попадания в локальные минимумы вышеуказанной функции.

В области низких значений рН различий в спектрах растворов, содержащих различные оптические формы аминокислоты, не наблюдалось. Различия в спектрах начинают проявляться при увеличении рН свыше 7, что объясняется образованием комплексов с депротонированным по спиртовой группе лиган-

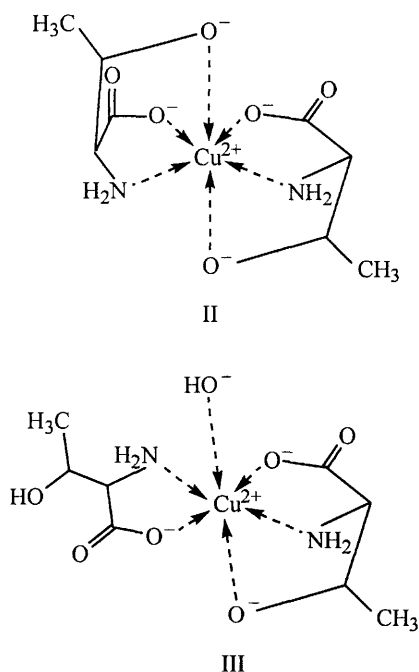


Зависимость мольных долей частиц $[Cu(thr)_2]$ (1), $[Cu(thrH_{-1})_2]^{2-}$ (2), $[Cu(thrH_{-1})thr]^{-}$ (3) от рН в растворе, содержащем медь(II) и треонин в соотношении 1:4.

дом. На рисунке представлена диаграмма распределения мольных долей компонентов раствора, содержащего лиганд в избытке при высоких значениях рН, рассчитанная исходя из определенных нами значений констант устойчивости комплексных соединений без учета различий между геометрически изомерами по отношению к расположению амино- и карбоксильной групп в экваториальной плоскости комплекса.

Анализ спектров показывает, что наилучшая сходимость между теоретическим и экспериментальным спектрами достигается, если учесть образование *цис*- и *транс*-изомеров для комплекса состава $[Cu(thrH_{-1})_2]^{2-}$ (I). В зависимости от того, какая оптическая форма треонина взята, более устойчивыми являются *цис*-форма комплекса (I) для *L*-треонина и *транс*-форма для *DL*-треонина. *цис*-Формам сопоставляли спектр с меньшим значением константы сверхтонкого взаимодействия в соответствии с работой [5], авторы которой объяснили различия констант сверхтонкого взаимодействия различным отклонением структур *цис*- и *транс*-изомеров от идеальной плоско-квадратной структуры.

Для *цис*-структуры ядра N_2O_2 в комплексе с *L*-треонином возможно связывание обеих спиртовых групп в аксиальном положении (II), что благоприятствует отрыву протона и образованию более устойчивой координационной связи (этот эффект сопровождается образованием дополнительного хелатного кольца), в то время как при *транс*-структуре ядра N_2O_2 обе группы OH находятся с одной стороны от экваториальной плоскости; таким образом, только одна из них может связываться с ионом металла и образование комплекса состава (I) происходит за счет замены молекулы воды в аксиальном положении на гидроксогруппу [комплекс (III)].



В случае с комплексом, содержащим различные оптические формы лиганда, наблюдается обратная картина, т. е. более устойчивым будет комплекс с *транс*-структурой ядра N_2O_2 .

Параметры комплексных соединений меди(II) с *DL*-треонином представлены в таблице.

Исходя из полученных значений мольных долей геометрических изомеров комплексов (I), были рассчитаны константы равновесия для реакции изоме-

Значения^а параметров спин-гамильтониана (A , g)
и релаксационных параметров^б для комплексов меди(II)
с *DL*-треонином

Комплекс	A , мТл	g	α , мТл	$-\beta$, мТл
$[Cu^{II}H_2O]^{2+}$	6.50(3)	2.1102(4)	3.05(4)	1.2(4)
$[CuH_2O]^{2+}$	5.19(3)	2.1514(6)	4.60(3)	1.6(4)
$[Cu(H_2O)_2]^{2+}$	7.59(2)	2.0903(4)	4.09(3)	1.6(4)
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	6.04(2)	2.0815(4)	3.76(6)	1.7(4)
<i>транс</i> - $[Cu(thrH_2O)_2]^{2+}$	8.83(2)	2.0854(3)	3.34(6)	1.4(3)
<i>цис</i> - $[Cu(thrH_2O)_2]^{2+}$	8.64(2)	2.0757(3)	3.62(6)	1.5(3)
$[Cu(thr)_2]$	7.24(2)	2.0902(3)	4.06(6)	1.6(3)
$[Cu(thrH_2O)thr]^-$	7.91(2)	2.0917(3)	3.65(6)	1.2(3)

Примечания. а) Погрешность в определении последних цифр приведена в скобках. б) Параметр γ из уравнения (1) не приведен из-за большой погрешности в его определении.

ризации (переход *транс*-изомера в *цис*-изомер) для комплексов с *L*- и *DL*-формами лиганда: K_L 1.58, K_{DL} 0.74.

Учет наличия аналогичных изомеров для форм $[Cu(thrH_2O)thr]^-$ и $[Cu(thr)_2]$ не приводит к существенному улучшению сходимости спектров для обеих форм аминокислоты. Поэтому в отличие от авторов работы [16], проводивших исследование комплексообразования меди(II) с *L*-серином, выводов о влиянии протонированной спиртовой группы на устойчивость геометрических изомеров мы сделать не можем.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР снимали на спектрометре Radiopan SE/X-2543. Значение магнитного поля определяли по встроенному магнитометру ЯМР JTM. Точное значение частоты определяли по спектру дифенилпикрилгидразида. Спектры передавали в память компьютера через цифровой выход самописца и приводили к виду относительная интенсивность–магнитная индукция.

В работе использовали нитрат меди(II) (ЧДА), *L*-треонин (ЧДА) и *DL*-треонин (ЧДА). Растворы аминокислот готовили по точной навеске. Для установления точной концентрации меди(II) применяли иодометрическое титрование. Постоянную ионную силу поддерживали приготовлением всех растворов в 1 М. нитрате калия. Для измерения pH использовали универсальный иономер ЭВ-74, откалиброванный по двум буферным растворам: калий фталевый (pH 4.01 при 25°C) и тетраборат натрия (pH 9.18 при 25°C).

Список литературы

- [1] Pettit L.D., Swash J.L.M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. N 22. P. 2416.
- [2] Brooker G., Pettit L.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. N 21. P. 2302.
- [3] Brooker G., Pettit L.D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. N 20. P. 813.
- [4] Szabo-Planka T., Horvath L.I. // Acta Chim. Hung. 1983. Vol. 114. N 1. P. 15.
- [5] Goodman B.A., McPhail D.B. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1985. N 8. P. 1717.
- [6] Misra B.N., Kripal R. // Acta Chim. Hung. 1981. Vol. 107. N 2. P. 101.
- [7] McPhail D.B., Goodman B.A. // J. Chem. Res. Synop. 1985. N 9. P. 276.

для
.58,
орм
ест-
обе-
вто-
юм-
эв о
на
зать

- [8] Болотин С.Н., Панюшкин В.Т., Вацук А.В. // ЖСХ. 1997. Т. 38. № 2. С. 385.
- [9] Панюшкин В.Т., Буцкиский В.Д., Болотин С.Н. Применение метода матрицы спиновой плотности в спектроскопии ЯМР и ЭПР. Краснодар: Просвещение-Юг, 1999. 115 с.
- [10] Bolotin S.N., Abramenko B.A., Nikolaenko I.A. // J. Mol. Liq. 2001. Vol. 91. N 2. P. 219.
- [11] Kivelson D., Collins G. // Paramagnetic Resonance. New York: Acad. Press, 1962. Vol. 2. P. 496.
- [12] Perrin D.D., Sayce I.G. // Talanta. 1967. Vol. 14. N 11. P. 1261.
- [13] Sayce I.G. // Talanta. 1967. Vol. 15. N 12. P. 1397.
- [14] Николаенко И.А., Панюшкин В.Т., Болотин С.Н. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2002610136. Программный комплекс расчета параметров спектров ЯМР комплексных соединений Cu(II) с различными органическими лигандами. Краснодар, 2002.
- [15] Sharrock P., Haran R. // J. Coord. Chem. 1981. Vol. 11. N 2. С. 117.
- [16] Szabo-Planka T., Rockenbauer A., Korecz L. // Polyhedron. 1999. Vol. 18. N 14. P. 1969.

тре
оп-
ГМ.
тру
и в
мо-
жив-

), L-
ми-
юв-
яли
гую
ров
зо-
ан-
во-
рН

176.

175.

ип.

Vol.

ans.

.07.

185.