

С. П. БИНАЗАРОВА, Е. Н. ПАНОВА, Е. Х. АБЛЯНОВА

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИСТЕИНА С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С применением полуэмпирического метода РМ3 программных комплексов HyperChem-5.1(6.0) и GAUSSIAN-98 получены оптимизированные структуры цистеинатных комплексов ионов переходных металлов кобальта (II), никеля (II), железа (II) и марганца (II) с одним и двумя хелатирующими лигандами. Установлены основные закономерности изменения геометрической конфигурации и распределения электронной плотности в образующихся координационных соединениях. Устойчивость цистеинатных комплексов би- и эквимолекулярных составов по данным квантовохимических расчетов увеличивается в ряду Mn<Fe<Co<Ni. Сравнение величин энергии стабилизации указывает на то, что наиболее устойчивыми соединениями являются комплексы, содержащие в своем составе две молекулы цистеина.

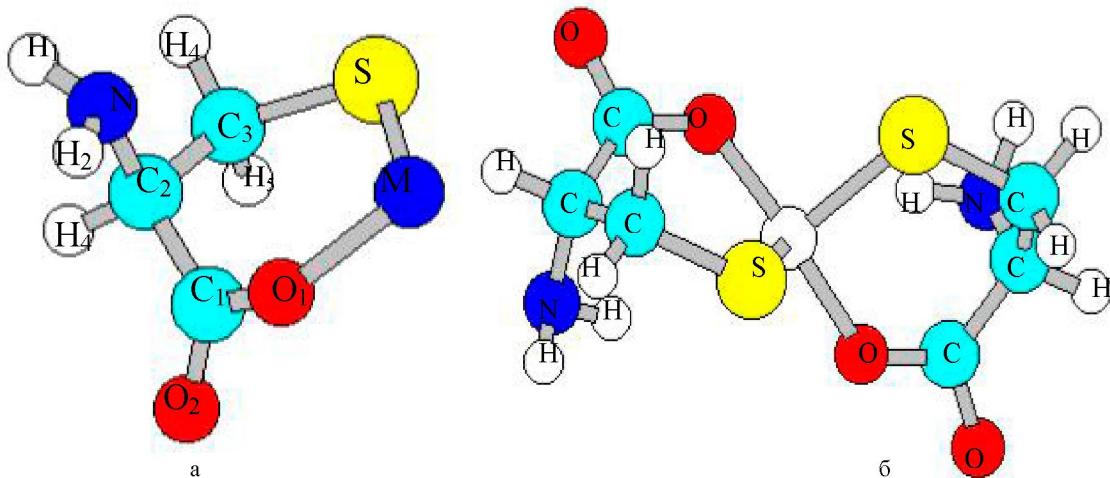
Идеи и методы современной квантовой химии все шире используются при решении теоретических проблем строения молекул, кинетики и механизмов реакции, анализа колебательных и электронных спектров, для объяснения взаимного влияния атомов и групп в соединениях, при рассмотрении окисительно-восстановительных реакций, включая каталитические процессы. Квантовохимические расчеты позволяют получить информацию о пространственном строении комплексов и перераспределении электронной плотности при комплексообразовании [1,2].

В настоящей работе для определения геометрического и электронного строения комплексных соединений цистеина с переходными металлами Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) состава $[M L]$ и $[M L_2]^{2-}$ проведены квантовохимические расчеты их модель-

ных молекул (см. рисунок) с помощью полуэмпирического метода РМ3 программных комплексов HyperChem-5.1(6.0) и GAUSSIAN-98.

При оптимизации геометрии комплексных соединений марганца, координированного двумя молекулами цистеина, происходит разрыв связей между центральным металлом и атомами кислорода карбоксильной группы цистеина. Поэтому квантовохимические вычисления комплексов состава $[M L_2]^2-$ ограничиваются расчетными данными модельных соединений цистеината никеля (II), кобальта (II) и железа (II). При расчетах цистеинатных комплексов принимали, что металл вступает в комплексообразование в виде иона M^{2+} , а цистеин – в виде заряженного аниона $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^- (L^{2-})$.

Из табл. 1 видно, что геометрические параметры цистеина при взаимодействии с ионами метал-



Геометрические структуры цистеинатных комплексов: а – кобальта эквимолекулярного состава; б – никеля, координированного двумя молекулами лиганда

лов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) претерпевают некоторые изменения. Так, длины связей C₃-S и C₁-O при переходе от молекул цистеина к модельным молекулам комплексных соединений увеличиваются, что свидетельствует об ослаблении этих связей. Расстояние между атомами C-N несколько укорачивается, длины связей C-H и N-H остаются практически без изменений.

Комплексообразование приводит к некоторому уменьшению пространственного угла $\angle C_1C_2C_3$ остова органического лиганда и увеличению длин связей C₁-C₂ и C₂-C₃ по сравнению с молекулой цистеина, что указывает на образование новых связей, в которых участвуют донорные атомы кислорода и

серы, примыкающие к концевым атомам углеродов C₁ и C₃.

Анализируя геометрические параметры комплексов, следует отметить, что наиболее короткие связи M–O и M–S между ионом-комплексообразователем и донорными атомами лиганда образуются в комплексе Ni (II), наиболее длинные – в комплексе Mn (II).

Расчеты позволяют делать определенные выводы о распределении электронной плотности и характере химической связи в исследуемых соединениях. С этой целью используют данные об эффективных зарядах q на атомах и заселенности связей по Малликену (табл. 2, 3).

Таблица 1. Геометрические характеристики цистеинатных комплексов Mn (II), Fe (II), Co(II), Ni(II)

| Характеристики | L | NiL | CoL | FeL | MnL |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\angle C_1C_2C_3$, градус | 114,55 | 112,01 | 112,27 | 110,49 | 111,58 |
| $\angle C_1O_1O_2$, градус | 119,94 | 114,06 | 115,43 | 118,63 | 115,70 |
| $\angle C_2C_3S$, градус | 114,92 | 115,81 | 116,87 | 118,96 | 116,39 |
| $\angle C_1C_2N$, градус | 108,01 | 109,25 | 110,14 | 103,49 | 112,51 |
| $\angle C_2C_3N$, градус | 110,48 | 106,25 | 108,78 | 108,81 | 108,85 |
| L (C ₃ -S), Å | 1,833 | 1,847 | 1,851 | 1,913 | 1,880 |
| L (C ₁ -O ₁), Å | 1,264 | 1,342 | 1,349 | 1,354 | 1,347 |
| L (C ₁ -O ₂), Å | 1,255 | 1,218 | 1,217 | 1,207 | 1,212 |
| L (C ₁ -C ₂), Å | 1,568 | 1,574 | 1,586 | 1,598 | 1,581 |
| L (C ₂ -C ₃), Å | 1,528 | 1,536 | 1,542 | 1,580 | 1,530 |
| L (C-N), Å | 1,493 | 1,489 | 1,489 | 1,533 | 1,542 |
| L (N-H), Å | 0,999 | 0,998 | 0,997 | 0,999 | 0,997 |
| L (M-O), Å | - | 1,816 | 1,863 | 1,876 | 1,930 |
| L (M-S), Å | - | 2,128 | 2,162 | 2,199 | 2,173 |

Таблица 2. Эффективные заряды на атомах, валентные конфигурации и порядки связей цистеина L²⁻ и цистеинатных комплексах состава ML

| Характеристики | L ²⁻ | NiL | CoL | FeL | MnL |
|----------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| q(M) | | -0,076 | 0,189 | 0,241 | 0,367 |
| 3d | | 6,538 | 5,581 | 4,861 | 4,069 |
| 4s | | 1,044 | 0,803 | 0,688 | 0,758 |
| 4p | | 1,201 | 0,929 | 0,990 | 0,898 |
| 4d | | 1,585 | 1,561 | 1,292 | 1,009 |
| q(S) | -0,713 | 0,186 | 0,069 | -0,009 | -0,027 |
| 3s | 1,909 | 1,848 | 1,839 | 1,896 | 1,883 |
| 3p | 4,779 | 3,922 | 4,051 | 4,075 | 4,097 |
| 3d | 0,055 | 0,095 | 0,091 | 0,084 | 0,095 |
| q(O ₁) | -0,553 | -0,233 | -0,303 | -0,316 | -0,316 |
| 2s | 1,864 | 1,812 | 1,812 | 1,839 | 1,850 |
| 2p | 4,692 | 4,424 | 4,493 | 4,479 | 4,468 |
| q(O ₂) | -0,529 | -0,245 | -0,275 | -0,278 | -0,283 |
| 2s | 1,864 | 1,869 | 1,867 | 1,864 | 1,864 |
| 2p | 4,668 | 4,379 | 4,411 | 4,417 | 4,422 |
| q(N) | -0,436 | -0,417 | -0,414 | -0,392 | -0,408 |
| 2s | 1,576 | 1,551 | 1,557 | 1,562 | 1,555 |
| 2p | 3,865 | 3,872 | 3,862 | 3,836 | 3,858 |
| q(C ₁) | 0,203 | 0,296 | 0,293 | 0,269 | 0,260 |
| 2s | 1,109 | 1,090 | 1,102 | 1,107 | 1,109 |
| 2p | 2,694 | 2,62 | 2,611 | 2,640 | 2,694 |
| q(C ₂) | 0,013 | 0,040 | 0,036 | -0,005 | 0,007 |
| 2s | 1,187 | 1,177 | 1,180 | 1,218 | 1,212 |
| 2p | 2,808 | 2,790 | 2,792 | 2,795 | 2,789 |
| q(C ₃) | 0,151 | -0,111 | -0,109 | -0,161 | -0,140 |
| 2s | 1,210 | 1,216 | 1,217 | 1,240 | 1,227 |
| 2p | 2,950 | 2,903 | 2,890 | 2,929 | 2,920 |
| q(H ₁ -N) | 0,138 | 0,175 | 0,170 | 0,222 | 0,181 |
| 1s | 0,862 | 0,825 | 0,831 | 0,778 | 0,819 |
| q(H ₂ -N) | 0,106 | 0,172 | 0,164 | 0,225 | 0,174 |
| 1s | 0,894 | 0,828 | 0,836 | 0,778 | 0,826 |
| Порядок связи M-S | | 0,584 | 0,636 | 0,555 | 0,603 |
| Порядок связи M-O | | 0,525 | 0,537 | 0,489 | 0,481 |
| Порядок связи M-N | | 0,003 | 0,007 | 0,279 | -0,001 |

Цистеинатные комплексы металлов характеризуются более высокими положительными зарядами на атоме C₁ остова молекул. При переходе от C₁ к C₃ заряд понижается, так что на последнем атоме углерода появляется отрицательный заряд по сравнению с аналогичной величиной в исходном лиганде. Это связано с перераспределением электронной плотности в молекуле цистеина, наблюдаемом при координировании с ионами металлов по атомам серы сульфидрильной группы и кислорода карбоксильной группы. При этом происходит заметная поляризация всех атомов, сказывающаяся в первую очередь на изменении зарядовых характеристик атомов, входящих в состав молекул лиганда. В частности, появление отрицательного заряда на третьем атоме углерода обусловлено переносом электронной плотности с атомов водорода, примыкающих к нему, для которых значения полных заселенностей

s-орбиталей несколько уменьшается. Более электроотрицательные атомы кислорода карбоксильной группы оттягивают на себя электронную плотность с примыкающего к ним атома углерода, вследствие чего его положительный заряд несколько повышается.

Координация второй молекулы цистеина вызывает значительные изменения значений зарядов на атомах серы, кислорода карбоксильной группы и металла в комплексных соединениях. В присутствии второй молекулы лиганда в цистеинатном комплексе никеля состава 1:2 отрицательный заряд металла увеличился с -0,076 до -0,400. В комплексеcobальта прирост отрицательного заряда составил 0,149 единицы (с -0,189 до -0,338) по сравнению с аналогичным комплексом эквимолекулярного состава. В комплексах бимолекулярного состава изменение отрицательных зарядов на атомах кислорода

Таблица 3. Эффективные заряды на атомах, валентные конфигурации и порядки связей в цистеинатных комплексах состава $[ML_2]^{2-}$

| Характеристики | $[NiL_2]^{2-}$ | | $[CoL_2]^{2-}$ | | $[FeL_2]^{2-}$ | |
|-------------------|----------------|--------|----------------|---------|----------------|--------|
| q M | -0,400 | | -0,338 | | -0,475 | |
| 3d | 6,434 | | 5,567 | | 5,047 | |
| 4s | 0,755 | | 0,706 | | 0,607 | |
| 4p | 1,356 | | 1,424 | | 1,090 | |
| 4d | 1,851 | | 1,700 | | 1,112 | |
| q S | -0,171 | -0,168 | -0,154 | -0,153 | -0,221 | -0,240 |
| 3s | 1,857 | 1,860 | 1,846 | 1,850 | 1,862 | 1,867 |
| 3p | 4,285 | 4,280 | 4,274 | 4,268 | 4,336 | 4,311 |
| 3d | 0,072 | 0,072 | 0,082 | 0,009 | 0,005 | 0,087 |
| q O ₁ | -0,313 | -0,310 | -0,328 | -0,335 | -0,371 | -0,364 |
| 2s | 1,795 | 1,799 | 1,814 | 1,807 | 1,876 | 1,830 |
| 2p | 4,521 | 4,514 | 4,523 | 4,524 | 4,258 | 4,544 |
| q O ₂ | -0,394 | -0,393 | -0,351 | -0,410 | -0,487 | -0,479 |
| 2s | 1,864 | 1,864 | 1,873 | 1,864 | 1,886 | 1,863 |
| 2p | 4,531 | 4,530 | 4,480 | 4,546 | 4,275 | 4,625 |
| q N | -0,425 | -0,425 | -0,431 | -0,438 | -0,425 | -0,437 |
| 2s | 1,586 | 1,584 | 1,573 | 1,565 | 1,576 | 1,583 |
| 2p | 3,844 | 3,845 | 3,863 | 3,877 | 3,865 | 3,846 |
| q C ₁ | 0,284 | 0,280 | 0,234 | 0,267 | 0,224 | 0,259 |
| q C ₂ | 0,027 | 0,029 | 0,034 | 0,029 | 0,036 | 0,035 |
| q C ₃ | -0,144 | -0,143 | -0,136 | -0,140 | -0,124 | -0,126 |
| Порядок связи M-S | 0,482 | 0,480 | 0,514 | 0,534 | 0,518 | 0,532 |
| Порядок связи M-O | 0,472 | 0,468 | 0,462 | 0,436 | 0,244 | 0,258 |
| Порядок связи M-N | -0,008 | -0,008 | -0,0006 | -0,0008 | 0,0046 | 0,0024 |

и серы происходит в меньшей степени по сравнению с комплексными соединениями состава 1:1. Изменение заряда атома кислорода в молекулах лиганда при координации к центральному иону в комплексе никеля составляет 0,24 единицы (с -0,553 до -0,313), тогда как разница в зарядах данного атома в эквимолекулярном комплексе составляет 0,32 единицы (с -0,553 до -0,233). В комплексе цистеината кобальта с двумя координированными молекулами цистеина убыль отрицательного заряда атома серы сульфидрильной группы на 0,084 единицы меньше по сравнению с комплексом данного металла эквимолекулярного состава. В комплексных соединениях металлов, координированных одной и двумя молекулами цистеина, полная заселенность 2s- и p-орбиталей азота по сравнению со свободными лигандами практически не изменяется за счет изменения электронной плотности на водородах. При комплексообразовании отрицательный заряд на азоте уменьшается незначительно, на величину порядка 0,02 единицы по сравнению со свободным лигандом. Большее смещение электронной плотности с аминогруппы наблюдается в комплексе железа, отрицательный заряд на атоме азота уменьшается на величину 0,25, вместе с тем увеличивается положительный заряд на примыкающих

к нему атомах водородов. Очевидно, что в данном координационном соединении образуется новая связь между металлом железа и атомом азота.

Следовательно, координация второго лиганда вносит значительные изменения в перераспределение электронной плотности системы и способствует увеличению устойчивости образующихся комплексных соединений.

Существенное отличие эффективных зарядов атомов серы и кислорода в комплексных соединениях от соответствующих значений в свободном лиганде, безусловно, свидетельствует о смещении электронной плотности от отрицательно заряженного лиганда к иону металла. Перенос заряда происходит с 2s- и 2p-АО кислорода и 3s- и 3p-АО серы на 4s,p,d-АО ионов M^{2+} . Это указывает на значительную степень ковалентности связи между донорными атомами лиганда и центральным ионом металла в рассматриваемых соединениях.

Перенос электронной плотности с донорных атомов лигандов на центральный ион-комплексообразователь увеличивается в ряду $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II)$. Уменьшение акцепторных свойств катионов в ряду $Ni > Co > Fe > Mn$ сопровождается увеличением положительного заряда центрального атома.

Высокие значения порядков связей M–S и M–O свидетельствуют о глубоком взаимодействии между металлом-комплексообразователем и донорными атомами серы и кислорода.

Аналогичные выводы были сделаны ранее в работах [3,4] при рассмотрении модельных цистеиновых комплексов данных металлов эквимолекулярного состава, содержащих в своем составе молекулы воды.

Таблица 4. Энергии стабилизации комплексных соединений ионов цистеинатных комплексов Co(II) и Ni(II) состава 1:1 и 1:2

| M | Ni | Co | Fe | Mn |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $E_{stab, a.e}$ ML | 1,265 | 1,395 | 1,395 | 1,305 |
| $E_{stab, a.e}$ ML_2^{2-} | 1,774 | 1,690 | 1,433 | - |

Значения энергии стабилизации E_{stab} (табл. 4) показывают термодинамическую устойчивость исследуемых соединений, возникающую за счет разности энергий атомов в молекуле и в свободном состоянии. Сравнение величин энергии стабилизации E_{stab} указывает на то, что наиболее устойчивыми соединениями являются цистеинатные комплексы, содержащие в своем составе две молекулы цистеина.

Итак, определены основные закономерности изменения геометрической конфигурации и распределения электронной плотности при образовании комплексных соединений переходных металлов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) с цистеином. Устойчивость цистеинатных комплексов по данным квантовохимических расчетов увеличивается в ряду Mn<Fe<Co<Ni. Установлено, что соединения пере-

ходных металлов, координированные двумя молекулами лиганда, стабильнее комплексов эквимолекулярного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгушин М.Д. Эвристические методы квантовой химии или о смысле научных знаний. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 208 с.
2. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
3. Биназарова С.П., Панова Е.Н., Омарова Р.А., Абланова Е.Х. Геометрическое и электронное строение различных форм цистеина и его координационных соединений с хлоридами Co(II) и Ni(II) // Вестник КазНУ. Серия хим. 2003. Т.29, №1. С. 30-34.
4. Биназарова С.П., Панова Е.Н., Абланова Е.Х. Квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения комплексных соединений цистеина с ионами кобальта (II), никеля (II), марганца (II) и железа (II). Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. №3 (35). С. 261-264.

Резюме

GAUSSIAN-98 және HyperChem-5.1(6.0) бағдарламалары на жататын PM3 жартылай эмпирикалық әдіс көмегімен ниисель (II), кобальт (II), темір (II) және марганец (II) ауыспалы металдардың құрамында бір және екі цистеин-лиганды бар сусыз комплекстердің құрылыштарының оптимизациясы алынды. Комплекс түзуші метал ионның және лиганд цистеин молекуласындағы геометриялық конфигурациясының өзгеруінің және электрон тыңыздығының таралуының негізгі заңдылықтары анықталды. Кванттық химиялық есептеулер нәтижелері бойынша бір және екі құрамды цистеиндік комплекстердің тұрақтылығы Mn<Fe<Co<Ni қатар бойынша өседі. Құрамында екі молекула цистеині бар комплексті қосылыстар тұрақты болып келетін тұрақтылық энергияны салыстыру және көбінесе анықталған.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г.Алматы

Поступила 15.02.2006 г.