

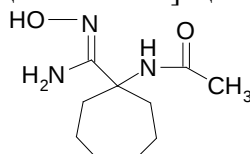
ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ КУПРУМУ (II)

Васильєва А. В., Христенко І. В., Іванов В. В.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

anastasia.vasileva1997@gmail.com

Купрум (II) представлено у багатьох біологічних системах і, як це добре відомо, цей метал грає значну роль у біохімічних процесах. Практичне застосування знайдено для багатьох різноманітних комплексів купруму. Серед них і речовини, що проявляють біологічну активність. В цьому сенсі цікавими є ліганди, до складу яких входять амідоксимна $-C(NO)(NH_2)$ функціональна група. Див. структуру N-[1-[аміно(гідроксиіміно)-метил]циклогептил]ацетаміду.



Для амідоксимів характерні прояви амфотерних властивостей та утворення з іонами металів (зокрема з купрумом) досить стійких комплексів, в яких іон металу зв'язаний як з оксимоною групою, так і з аміногрупою.

Глибоке розуміння структури, стійкості та спектральних властивостей комплексних сполук Cu(II) неможливе без використання теоретичних (неемпіричних) розрахункових методів. Тут слід зазначити, що на теперішній час структура навіть найпростіших (і найпоширеніших) комплексів Cu(II) в водневих розчинах є предметом теоретичних досліджень та дебатів. Ускладнюючою обставиною для таких розрахунків є необхідність урахування значних кореляційних ефектів. Наявність «важкого» ядра атому купруму дозволяє очікувати прояву певних релятивістських ефектів. Крім того, розрахунки спектральних властивостей, потребують використання досить розвинених базисних функцій, що включають необхідний набір дифузійних та поляризаційних складових.

Виходячи з цього нами, за допомогою програми GAMESS, було проведено ряд тестових DFT-B3LYP розрахунків різноманітних комплексів Cu(II). Серед них $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $CuCl_2$, $CuCl_4^{2-}$, $[Cu(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$, $n = 1, 2$, та комплекс із вище вказаним лігандом на основі амідоксима. Для ілюстрації приведемо невеличку таблицю що описує нижче збудження в комплексі $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$:

Базис	SBKJC	SBKJC	MCP-TZP	MCP-TZP	сс-pVTZ	сс-pVTZ
λ (нм)	717 ^a	701 ^b	751 ^a	722 ^b	809 ^a	783 ^b

Тут індекси ^a та ^b позначають методи розрахунку електронних збуджень – Тамма-Данкова та часовозалежної теорії DFT відповідно. Як можна бачити псевдопотенціальні розрахунки демонструють значне заниження розрахованої довжини хвилі поглинання.

Виходячи з даних потенціометричного титрування, за допомогою програми CLINP 2.1 були розраховані логарифми констант стійкості комплексів Cu(II) з дослідженою сполукою. Адекватний опис отриманих результатів було досягнуто при врахуванні наступних реакцій:

