

УДК 544.15:544.83.43

ВЛИЯНИЕ КАТИОНА ОЛОВА В КОМПЛЕКСАХ С АМИНОКИСЛОТАМИ НА ПРОЦЕСС ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Пешкова Т.В., Пешков С.А.

ФГБОУ ВПО «Оренбургский государственный университет», Оренбург, e-mail: Darwin156@mail.ru

В работе проведена геометрическая оптимизация методом ROHF в базе DZP комплексов катиона олова с аминокислотами $^1[\text{Cys-Sn}^{2+}\text{-Cys}]$, $^1[\text{Trp-Sn}^{2+}\text{-Trp}]$, $^1[\text{Tyr-Sn}^{2+}\text{-Tyr}]$. Наиболее энергетически выгодным является расположение металла между карбоксильной и аминогруппами в аминокислотах. Оптимизацию комплексов в присутствии молекулы кислорода проводили методом ROHF в базе 3-21G в основном триплетном и возбужденном синглетном состояниях. Методом MRCI в базе 3-21G с учетом двукратных возбуждений, на векторах, полученных в рамках метода ROHF/B3Lyp/3-21G, рассчитаны и построены сечения ППЭ для основных и нескольких возбужденных состояний комплексов в координатах Sn-O₂. В активное пространство (АП) включены 30 электронов, расположенных по орбиталам $3\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^1 \pi_g^1 3\sigma_u^0$ молекулы O₂ и $4d_{xy}, 4d_{yz}, 4d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ катиона Sn²⁺. Проанализировано влияние комплексов аминокислот с катионом Sn²⁺ на процессы образования синглетного кислорода. Основным термом во всех комплексах является диссоциативный терм триплетного состояния кислорода $^3[\text{Sn}(\text{S}_0)\text{-}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$. Выявлены устойчивые состояния переноса заряда (СПЗ), образующиеся за счет переноса электрона с $5S^2$ катиона Sn²⁺ на π_g^1 в триплете или π_g^0 в синглете. Наиболее энергетически выгодным является образование устойчивых состояний переноса заряда (СПЗ) в комплексе с цистеином. Генерация синглетного кислорода возможна при переходе от термина СПЗ к терминам $a^1\Delta_g^+$ и $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^-$. Вторым возможным каналом генерации синглетного кислорода является переход с термина $^3\Sigma_g^-$ к состояниям $a^1\Delta_g^+$ и $a^1\Delta_g$.

Ключевые слова: комплексы аминокислот, синглетный кислород, квантово-химическое моделирование

INFLUENCE OF TIN CATION IN COMPLEXES WITH AMINO ACIDS ON THE PROCESS OF GENERATION OF SINGLE OXYGEN

Peshkova T.V., Peshkov S.A.

Orenburg State University, Orenburg, e-mail: Darwin156@mail.ru

Geometric optimization by the ROHF method in the basis of DZP complexes of tin cation with amino acids $^1[\text{Cys-Sn}^{2+}\text{-Cys}]$, $^1[\text{Trp-Sn}^{2+}\text{-Trp}]$, $^1[\text{Tyr-Sn}^{2+}\text{-Tyr}]$ was carried out. The most energetically favorable is the location of the metal between the carboxyl and amino groups in the amino acids. Optimization of complexes in the presence of an oxygen molecule was carried out by the ROHF method in the 3-21G basis in the ground triplet and excited singlet states. Using the MRCI method in the 3-21G basis with allowance for double excitations, the PES cross sections for the main and several excited states of the complexes in the Sn-O₂ coordinates were calculated and plotted on the vectors obtained in the ROHF / B3Lyp / 3-21G method. The active space (AP) includes 30 electrons located along the orbital $3\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^1 \pi_g^1 3\sigma_u^0$ of the O₂ molecule and $4d_{xy}, 4d_{yz}, 4d_{xz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ of the Sn²⁺ cation. The effect of amino acid complexes with the Sn²⁺ cation on the formation of singlet oxygen was analyzed. The main term in all complexes is the dissociative term of the triplet state of oxygen $^3[\text{Sn}(\text{S}_0)\text{-}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$. Stable charge transfer states (SDS) formed due to electron transfer from $5S^2$ Sn²⁺ cation to π_g^1 in a triplet or π_g^0 in a singlet are revealed. The most energetically favorable is the formation of stable states of charge transfer (SDP) in complex with cysteine. Generation of singlet oxygen is possible upon transition from the SDZ term to the terms $a^1\Delta_g^+$ and $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^-$. The second possible channel for generating singlet oxygen is the transition from the $^3\Sigma_g^-$ term to the states $a^1\Delta_g^+$ and $a^1\Delta_g$.

Keywords: complexes of amino acids, singlet oxygen, quantum-chemical modeling

На сегодняшний день соединения аминокислот с металлами находят широкое применение в ферментативном катализе, в синтезе новых лекарственных препаратов и биологически активных веществ, а также в разработке новых методов получения экологически чистых катализаторов [1–2].

Широкий спектр работ связан с применением такого рода комплексов в качестве флуоресцентных зондов и меток при исследовании активности ферментов, а также биологических мембран. Применение металлокомплексов аминокислот в области изучения физико-химических процессов, протекающих в биологических системах,

связано с тем, что они выступают в качестве моделей реакций белков с металлами [3].

Пероксо- и оксокомплексы металлов с различными лигандами привлекают внимание в качестве простых для моделирования и исследования природных кислородных носителей в биологических процессах [4]. Например, металлоферменты присоединяют оксид при протекании различных биологических процессов [5–6]. Экспериментальные исследования показывают механизмы активации кислорода в таких процессах. Однако точное описание структуры таких комплексов и продуктов реакций экспериментально оценить очень сложно. В связи с этим про-

цессы активации кислорода в биологических процессах изучаются на примере простых модельных соединений – комплексов аминокислот с металлами [7–8].

Активация возбужденных состояний молекулярного кислорода под влиянием различных лигандов, выступающих в роли фотосенсибилизаторов, изучена достаточно подробно [9–10]. Известно, что генерация синглетного кислорода за счет переноса энергии от возбужденной молекулы фотосенсибилизатора и излучательного синглет-триплетного перехода молекулы кислорода с излучением кванта света. В данной работе исследуются процессы генерации синглетного кислорода под влиянием комплексов иона Sn^{2+} с такими аминокислотами, как цистеин, триптофан, тирозин. Основное состояние кислорода описывается триплетным термом $X^3\Sigma_g^-$. Катион олова Sn^{2+} с конфигурацией внешнего электронного уровня $4d^{10}5s^2$ находится в основном синглетном состоянии 1S_0 так же, как и применяемые в работе аминокислоты. Предполагается, что комплекс олова с аминокислотами, как молекула фотосенсибилизатора, при фотовозбуждении должен переходить из основного синглетного состояния в возбужденное триплетное. Далее энергия возбужденной молекулы фотосенсибилизатора за счет быстрого перехода ее в основное состояние передается молекуле кислорода, в результате чего происходит генерация синглетного кислорода за счет T-S перехода в молекуле O_2 . Триптофан обладает из всех 20 протеиногенных аминокислот наиболее сильной флуоресценцией, поглощая электромагнитное излучение с длиной волны 280 нм и сольватохромно излучая в диапазоне 300–350 нм [11]. Тирозин обладает высокой антиоксидантной активностью, что может проявляться в тушении радикалов, образующихся в реакции синглетного кислорода с биологическими фрагментами. Цистеин является серосодер-

жащей аминокислотой (в составе тиольной группы), что обуславливает высокую устойчивость данной аминокислоты в комплексах с металлами (константа устойчивости $\lg \beta_2$ с никелем $\sim 20,2$, цинком $\sim 18,2$), большую, чем у других аминокислот [12].

Материалы и методы исследования

Геометрическая оптимизация комплексов $^1[\text{Cys}-\text{Sn}^{2+}-\text{Cys}]$, $^1[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}]$, $^1[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}]$ рассчитана методом ROHF/B3LYP в базе DZP, последующая оптимизация комплексов при присоединении молекулы кислорода проведена в базе 3-21G [13]. Моделирование энергетических термов основных и нескольких возбужденных состояний оксигенированных комплексов проводили методом MRCI с учетом двукратных возбуждений, на векторах, полученных в рамках метода ROHF/B3LYP/3-21G. В активное пространство (АП) включены 30 электронов, расположенных по орбиталям $3\sigma_u^2 \pi_u^2 \pi_g^2 \pi_g^1 \pi_g^1 3\sigma_u^0$ молекулы O_2 и $4d_{xy}, 4d_{yz}, 4d_{xz}, 3d_{x-y}^2, 3d_z^2, 5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ катиона Sn^{2+} . За координату реакции принято расстояние $R(\text{Sn}-\text{O})$ между металлом и ближайшим к нему атомом кислорода в молекуле O_2 . Моменты разрешенных S-S, T-T переходов и запрещенных S-T переходов рассчитаны на основе оператора спинорбитального взаимодействия в одночастичном приближении оператора COV. Все расчеты выполнены в пакете программ FireFly [14].

Результаты исследования и их обсуждение

Конформационный анализ комплексов катиона олова с молекулами триптофана, цистеина и тирозина показал, что во всех случаях наиболее выгодной является конформация, когда катион расположен между амино- и карбоксильной группами (рис. 1). Основное состояние комплексов – синглетное. Симметрия – C_{2v} .

Таблица 1

Геометрические характеристики металлокомплексов аминокислот с молекулой кислорода, полученные в ходе оптимизации методом ROHF в базе 3-21 G

Комплекс	$R(\text{Sn}-\text{N}(\text{NH}_2))$	$R(\text{Sn}-\text{O}(\text{COO}))$	$R(\text{Sn}-\text{O}(\text{O}_2))$	Группа симметрии
$^1[\text{Cys}-\text{Sn}^{2+}-\text{Cys}+\text{O}_2]$	2,036	2,378	3,960	C_2
$^3[\text{Cys}-\text{Sn}^{2+}-\text{Cys}+\text{O}_2]$	2,240	2,047	2,040	C_2
$^1[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}+\text{O}_2]$	2,369	2,037	3,623	Cs
$^3[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}+\text{O}_2]$	2,035	2,375	3,760	Cs
$^1[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}+\text{O}_2]$	2,185	1,988	1,974	C_2
$^3[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}+\text{O}_2]$	2,246	2,040	1,419	C_2

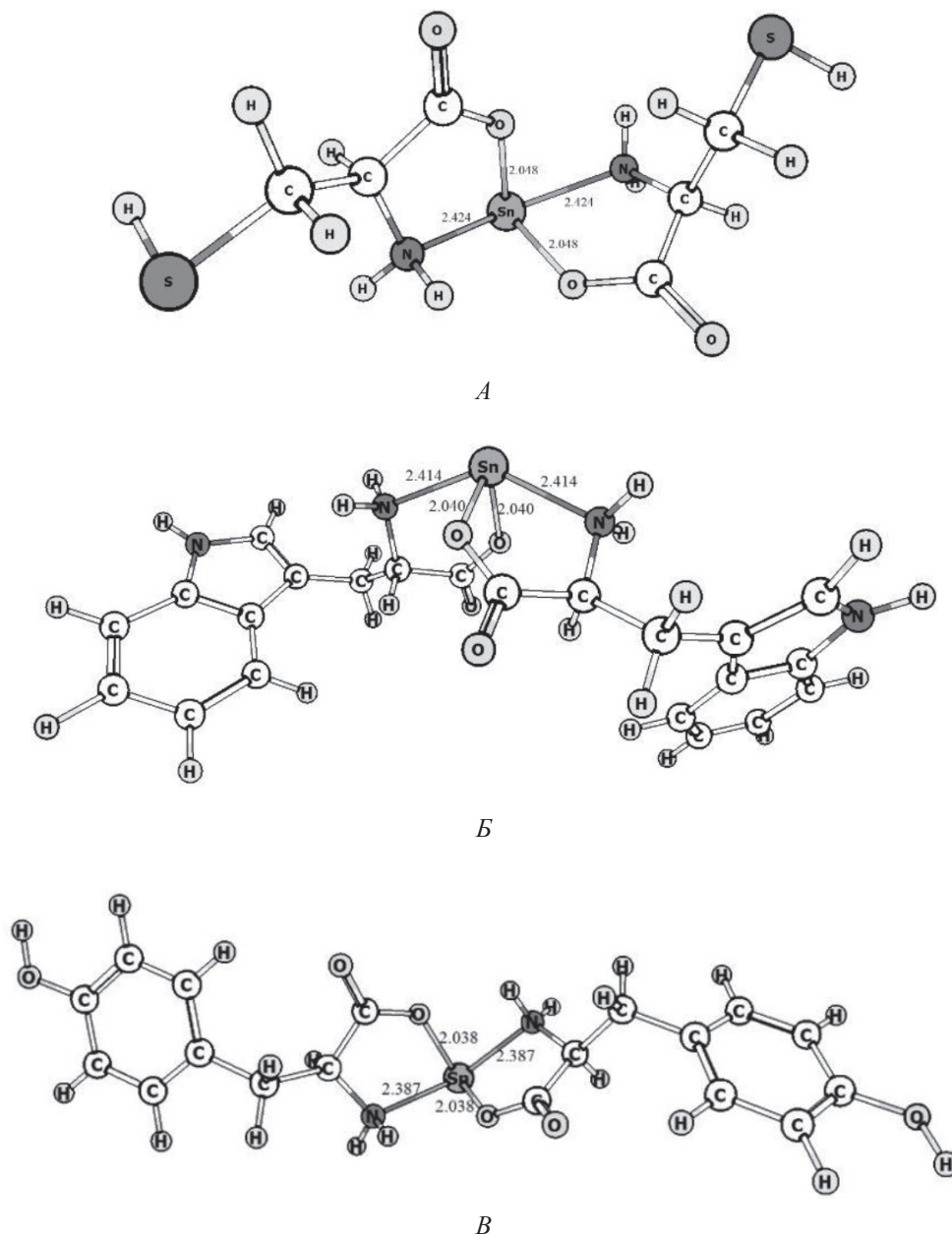


Рис. 1. Геометрическое строение комплексов, полученное в ходе геометрической оптимизации методом ROHF/DZP: А – $^1[\text{Cys}-\text{Sn}^{2+}-\text{Cys}]$, Б – $^1[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}]$, В – $^1[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}]$

Молекулу кислорода ориентировали к катиону металла в комплексе, проводя при этом геометрическую оптимизацию оксигенированных комплексов как в основном триплетном, так и в возбужденном синглетном состояниях. Равновесные расстояния в комплексах и группа симметрии приведены в табл. 1.

В случае с триптофаном симметрия C_{2v} в комплексе $^3[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}]$ сохраняется, однако молекула кислорода удаляется

на расстояние $3,8\text{Å}$, ориентация молекулы кислорода к комплексу напоминает структуру пероксокомплекса. В комплексах с цистеином в синглетном состоянии, а также триптофаном как в синглетном, так и в триплетном состояниях молекула кислорода наиболее удалена от комплекса, длина связи составляет порядка 3-4 Å. Объяснение такому диссоциативному взаимодействию может дать анализ сечений ППЭ основных и возбужденных состояний комплексов.

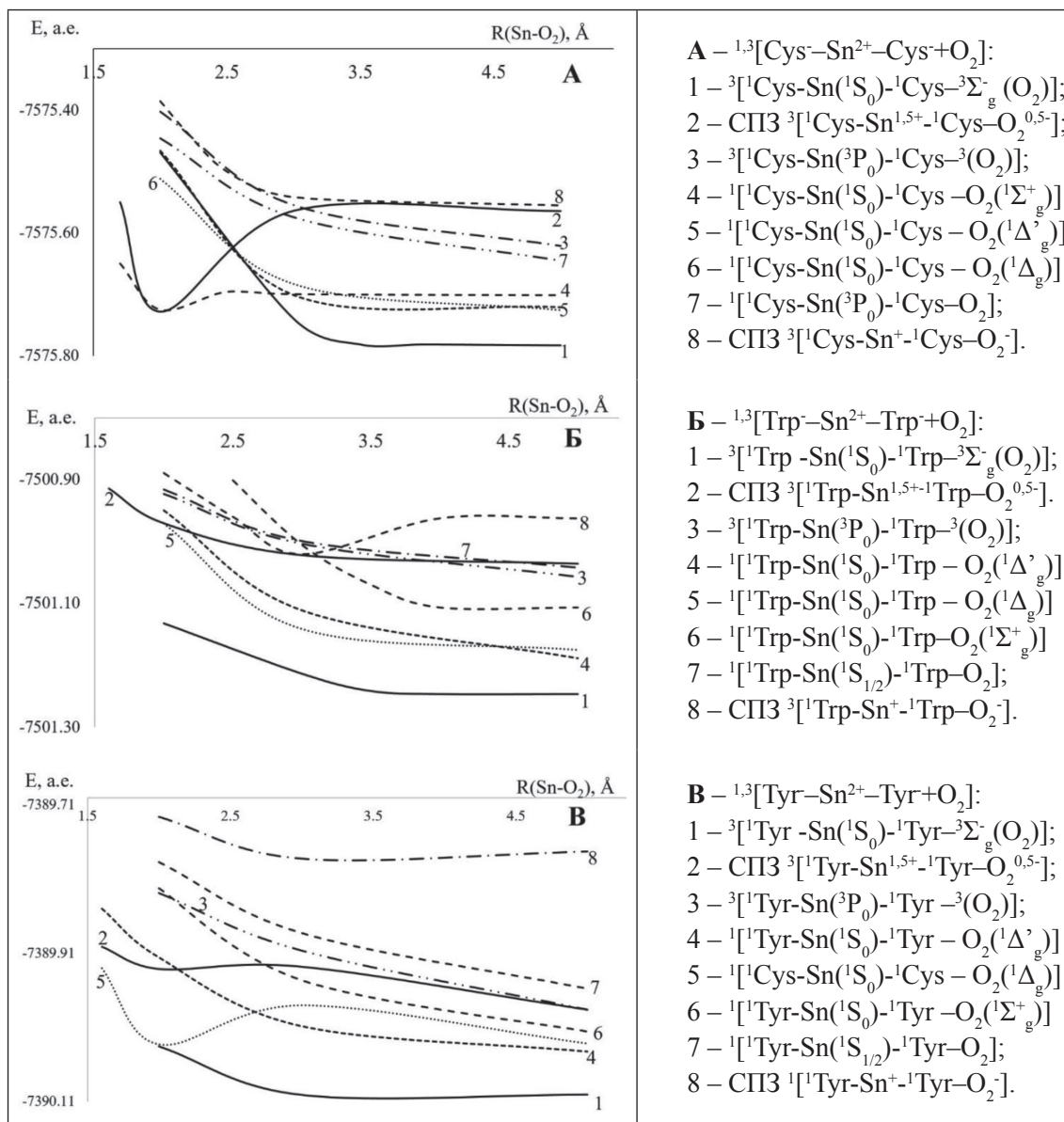


Рис. 2. Сечения ППЭ комплексов $^{1,3}[\text{Sn}^{2+} - 2\text{AK}^+ + \text{O}_2]$, рассчитанные методом CI в базисе 3-21G

Анализ сечений ППЭ (рис. 2) показывает, что основным термом во всех комплексах является диссоциативный терм, описывающий основное триплетное состояние кислорода $^3[\text{Sn}({}^1\text{S}_0) - {}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$ (кривая 1). В комплексе $^{1,3}[\text{Cys}^- - \text{Sn}^{2+} - \text{Cys}^+ + \text{O}_2]$ к нему примыкают синглетные термы $a^1\Delta_g'$ и $a^1\Delta_g$ кислорода – $^1[\text{Sn}({}^1\text{S}_0) - \text{O}_2({}^1\Delta_g')$ и $^1[\text{Sn}({}^1\text{S}_0) - \text{O}_2({}^1\Delta_g)]$ (кривые 5, 6), которые остаются диссоциативными на всем интервале $R(\text{Sn}-\text{O}_2)$.

Терм синглетного кислорода $b^1\Sigma_g^+$ – $^1[\text{Sn}({}^1\text{S}_0) - \text{O}_2({}^1\Sigma_g^+)]$ (кривая 4) обладает небольшим минимумом в точке 2 Å с энергией диссоциации порядка 0,65 эВ. Примыкающими к нему являются термы, описываю-

щие состояние переноса заряда (СПЗ) (кривая 2, 8), при котором происходит перенос электрона с 5S^2 катиона Sn^{2+} на π_g^1 в триплете или π_g^0 в синглете молекулы O_2 . Энергия активации СПЗ составляет 0,99 эВ (в точке пересечения основного триплетного терма с термом СПЗ в точке 2,4 Å). Таким образом, образование комплекса $^3[\text{Cys}^- - \text{Sn}^{2+} - \text{Cys}^+ + \text{O}_2]$ в основном триплетном состоянии возможно в ходе возникновения СПЗ ($\text{Sn}^+ - \text{O}_2^-$). Далее из СПЗ возможно образование синглетного кислорода при переходе на терм $b^1\Sigma_g^+$. Однако наряду с образованием СПЗ равновероятным процессом является генерация состояний $a^1\Delta_g'$ и $a^1\Delta_g$

(пересечение основного триплетного термина 1 с кривыми 5, 6). Энергия активации данных состояний также равна порядка 0,99 эВ.

Совсем иная картина наблюдается в комплексе с триптофаном. В комплексе $^{1,3}[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}+\text{O}_2]$ (рис. 3, Б) все синглетные термы $^1[\text{Sn}(\text{S}_0)-2^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Delta^{\prime})]$, $^1[\text{Sn}(\text{S}_0)-2^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Delta_g)]$, $^1[{}^1\text{Trp}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)]$ (кривые 4, 5, 6) так же, как и основной триплетный терм $^3[{}^1\text{Trp}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Trp}-{}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$, диссоциативны на всем интервале $R(\text{Sn}-\text{O}_2)$, что объясняет удаление молекулы кислорода от комплекса $[\text{Trp}-\text{Sn}-\text{Trp}]$ в ходе геометрической оптимизации (табл. 1). В комплексе $^{1,3}[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}+\text{O}_2]$ (рис. 1, Б) все синглетные термы $^1[\text{Sn}(\text{S}_0)-2^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Delta^{\prime})]$, $^1[\text{Sn}(\text{S}_0)-2^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Delta_g)]$, $^1[{}^1\text{Trp}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Trp}-\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)]$ (кривые 4, 5, 6) так же, как и основной триплетный терм $^3[{}^1\text{Trp}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Trp}-{}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$, диссоциативны на всем интервале $R(\text{Sn}-\text{O}_2)$, что объясняет удаление молекулы кислорода от комплекса $[\text{Trp}-\text{Sn}-\text{Trp}]$ в ходе геометрической оптимизации (табл. 1). Все термы так же, как и основной триплетный терм кислорода ${}^3\Sigma_g^-$, диссоциативны на всем интервале $R(\text{Sn}-\text{O}_2)$, что объясняет удаленность молекулы кислорода от комплекса по результатам геометрической оптимизации (табл. 1). Однако небольшим энергетическим минимумом обладают термы, описывающие состояние переноса заряда в комплексе в синглетном и триплетном состояниях (кривые 2, 8), но необходимо затратить энергию для возникновения СПЗ порядка 3–4 эВ. В результате образования СПЗ возможна генерация синглетного кислорода в состоянии $b^1\Sigma_g^+$ (при переходе с кривой 7 или 8 на кривую 6), однако такой механизм энергетически не выгоден.

В комплексе $^{1,3}[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}+\text{O}_2]$ (рис. 3, В) наблюдается минимум для син-

глетного состояния $^1[{}^1\text{Tyr}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Tyr}-\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)]$ (кривая 5). В точке пересечения с данным термом основного триплетного термина $^3[{}^1\text{Tyr}-\text{Sn}(\text{S}_0)-{}^1\text{Tyr}-{}^3\Sigma_g^-(\text{O}_2)]$ (кривая 1) возможно образование синглетного кислорода. Это наиболее энергетически выгодный путь генерации синглетного кислорода в данном комплексе с энергией активации 1,8 эВ. Однако существует еще один возможный механизм генерации кислорода в синглетном состоянии за счет образования состояния переноса заряда в триплете СПЗ $^3[{}^1\text{Tyr}-\text{Sn}^+-{}^1\text{Tyr}-\text{O}_2]$ (кривая 2). Энергия активации такого СПЗ гораздо выше и составляет порядка 3,8 эВ. Далее терм СПЗ, пересекаясь с термами $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ (кривые 4, 6), может также инициировать синглетный кислород. Оценка моментов переходов позволяет сделать вывод об индуцировании запрещенных по спину переходов между триплетным СПЗ в комплексах и синглетными термами молекулы O_2 (табл. 3). Данные сведения подтверждают исследуемый в данных комплексах механизм генерации синглетного кислорода.

Заключение

Резюмируя, можно отметить, что во всех исследуемых комплексах выявлены устойчивые состояния переноса заряда, наблюдаемые за счет переноса электрона с 5S^2 катиона Sn^{2+} на π_g^1 в триплете или π_g^0 в синглете. Генерация синглетного кислорода возможна в ходе образования таких СПЗ, однако наиболее энергетически выгодным такой канал генерации является в комплексе с цистеином. В случае с триптофаном и тирозином такие переходы требуют больших затрат энергии. В комплексе с тирозином наиболее приемлемым можно считать образование синглетного кислорода в точке пересечения триплетного термина ${}^3\Sigma_g^-$ с синглетным термом $a^1\Delta_g$.

Таблица 2

Величины моментов переходов для переходов в комплексах с катионом Sn^{2+}

Комплекс	Переход	M, D
$^{1,3}[\text{Cys}-\text{Sn}^{2+}-\text{Cys}+\text{O}_2]$	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1a'$)	$2,6 \cdot 10^{-1}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1a$)	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1b$)	$3,0 \cdot 10^{-1}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-X$)	$9,5 \cdot 10^{-5}$
$^{1,3}[\text{Trp}-\text{Sn}^{2+}-\text{Trp}+\text{O}_2]$	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1b$)	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-X$)	$2,6 \cdot 10^{-6}$
$^{1,3}[\text{Tyr}-\text{Sn}^{2+}-\text{Tyr}+\text{O}_2]$	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1a'$)	$0,8 \cdot 10^{-1}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1a$)	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-{}^1b$)	$1,0 \cdot 10^{-1}$
	(СПЗ ${}^3[\text{Sn}^+\text{O}_2^-]-X$)	$6,2 \cdot 10^{-6}$

Статья выполнена при поддержке гранта Оренбургской области в сфере научной и научно-технической деятельности № 22 от 2017 г.

Список литературы

1. Remko M. et al. Effect of metal Ions (Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) and water coordination on the structure of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan and their zwitterionic forms // *Journal of Molecular Modeling*. – 2011. – № 17(12). – P. 3117–3128.
2. Ding Y. et al. A Metal-Amino Acid Complex-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zinc–Air Batteries // *Small*. – 2016. – T. 12. – № 39. – P. 5414–5421.
3. Фридман Я.Д. Об устойчивости соединений солей металлов с аминокислотами / Я.Д. Фридман, Н.М. Кебез, Дж.У. Усубалиев // *Журнал неорганической химии*. – 1990. – Т. 35, № 1. – С. 2868–2867.
4. Das D., Lee Y.-M., Ohkubo K., Nam W., Karlin K.D., Fukuzumi S. Temperature-independent catalytic two-electron reduction of dioxygen by ferrocenes with a copper(II) tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amine catalyst in the presence of perchloric acid // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – vol. 135. – № 7. – P. 2825–2834.
5. Kunishita A., Ertem M.Z., Okubo Y. et al. Active site models for the CuA site of peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase and dopamine β -monooxygenase // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – vol. 51. – № 17. – P. 9465–9480.
6. Martinho M., Blain G., Banse F. Activation of dioxygen by a mononuclear non-heme iron complex: characterization of a FeIII(OOH) intermediate // *Dalton Transactions*. – 2010. – vol. 39. – № 6. – P. 1630–1634.
7. Zhang X., Yue F., Li H., Huang Y., Zhang Y., Wen H., Wang J. Reversible Oxygenation of α -Amino Acid–Cobalt (II) Complexes // *Bioinorganic chemistry and applications*. – 2016.
8. Cho J., Sarangi R., Kang H.Y. et al. Synthesis, structural, and spectroscopic characterization and reactivities of mononuclear cobalt(III)-peroxo complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – vol. 132. – № 47. – P. 16977–16986.
9. Landry M.P. Characterization of photoactivated singlet oxygen damage in single-molecule optical trap experiments // *Biophysical journal*. – 2009. – Vol. 97. – № 8. – P. 2128–2136.
10. Krasnovsky A.A., Kozlov A.S., Roumbal Y.V. Photochemical investigation of the IR absorption bands of molecular oxygen in organic and aqueous environment // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2012. – Vol. 11. – № 6. – P. 988.
11. Joseph R. Lakowicz Principles of Fluorescence Spectroscopy. – Springer Science + Business Media, 2006.
12. Yang G., et al. Interactions of Zn (II) with single and multiple amino acids. Insights from density functional and ab initio calculations // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2012. – № 47(10). – P. 1372–1383.
13. Clark T. et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+ G basis set for first-row elements, Li–F // *Journal of Computational Chemistry*. – 1983. – T. 4. – № 3. – P. 294–301.

14. Granovsky A.A. Firefly version 8.1. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> – 2014.

References

1. Remko M. et al. Effect of metal Ions (Ni²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺) and water coordination on the structure of L-phenylalanine, L-tyrosine, L-tryptophan and their zwitterionic forms // *Journal of Molecular Modeling*. 2011. no. 17(12). pp. 3117–3128.
2. Ding Y. et al. A Metal-Amino Acid Complex-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalyst for Rechargeable Zinc–Air Batteries // *Small*. 2016. T. 12. no. 39. pp. 5414–5421.
3. Fridman Ja.D. Ob ustojchivosti soedinenij solej metallov s aminokislotami / Ja.D. Fridman, N.M. Kebec, Dz.U. Usubaliev // *Zhurnal neorganicheskoy himii*. 1990. T. 35, no. 1. pp. 2868–2867.
4. Das D., Lee Y.-M., Ohkubo K., Nam W., Karlin K.D., Fukuzumi S. Temperature-independent catalytic two-electron reduction of dioxygen by ferrocenes with a copper(II) tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amine catalyst in the presence of perchloric acid // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. vol. 135. no. 7. pp. 2825–2834.
5. Kunishita A., Ertem M.Z., Okubo Y. et al. Active site models for the CuA site of peptidylglycine α -hydroxylating monooxygenase and dopamine β -monooxygenase // *Inorganic Chemistry*. 2012. vol. 51. no. 17. pp. 9465–9480.
6. Martinho M., Blain G., Banse F. Activation of dioxygen by a mononuclear non-heme iron complex: characterization of a FeIII(OOH) intermediate // *Dalton Transactions*. 2010. vol. 39. no. 6. pp. 1630–1634.
7. Zhang X., Yue F., Li H., Huang Y., Zhang Y., Wen H., Wang J. Reversible Oxygenation of α -Amino Acid–Cobalt (II) Complexes // *Bioinorganic chemistry and applications*. 2016.
8. Cho J., Sarangi R., Kang H.Y. et al. Synthesis, structural, and spectroscopic characterization and reactivities of mononuclear cobalt(III)-peroxo complexes // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. vol. 132. no. 47. pp. 16977–16986.
9. Landry M.P. Characterization of photoactivated singlet oxygen damage in single-molecule optical trap experiments // *Biophysical journal*. 2009. Vol. 97. no. 8. pp. 2128–2136.
10. Krasnovsky A.A., Kozlov A.S., Roumbal Y.V. Photochemical investigation of the IR absorption bands of molecular oxygen in organic and aqueous environment // *Photochemical & Photobiological Sciences*. 2012. Vol. 11. no. 6. pp. 988.
11. Joseph R. Lakowicz Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer Science + Business Media, 2006.
12. Yang G., et al. Interactions of Zn (II) with single and multiple amino acids. Insights from density functional and ab initio calculations // *Journal of Mass Spectrometry*. 2012. no. 47(10). pp. 1372–1383.
13. Clark T. et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+ G basis set for first-row elements, Li–F // *Journal of Computational Chemistry*. 1983. T. 4. no. 3. pp. 294–301.
14. Granovsky A.A. Firefly version 8.1. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> 2014.