

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДА МЕДИ С α -АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОВ ЭПР

© С. Н. Болотин, А. В. Ващук, В. Т. Панюшкин

УДК 538.113

Методом спектроскопии ЭПР на основе формализма спиновой матрицы плотности изучено взаимодействие хлорида меди(II) с глицином, α -аланином, серином. Определены значения ступенчатых констант устойчивости, параметры спин-гамильтониана и средние времена жизни комплексов с аминокислотами.

Ранее [1] был предложен метод описания формы линии спектра ЭПР динамической системы с помощью квантово-химического формализма спиновой матрицы плотности. Данный подход позволяет расширить рамки применимости метода ЭПР для изучения процессов комплексообразования, поскольку наряду с термодинамическими параметрами таким образом могут быть определены кинетические параметры реакции комплексообразования.

Спектр ЭПР раствора CuCl_2 представляет собой синглетный сигнал с g 2.189. При добавлении хлорида калия вид спектра не изменяется, смещается лишь положение резонансного сигнала, что можно объяснить образованием хлоридных комплексов меди (здесь и далее молекулы воды в координационной сфере не указываются).



На рис. 1 приведены спектры ЭПР с различными соотношениями концентраций $C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cl}^-}$.

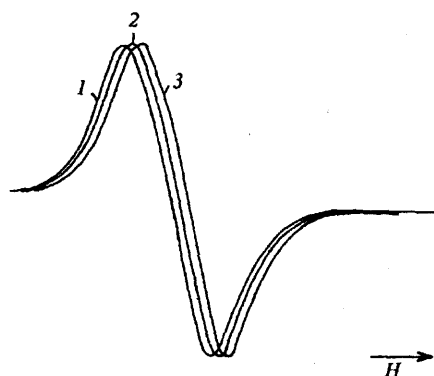


Рис. 1. Спектры ЭПР растворов с различным соотношением $C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cl}^-}$: 2 (1), 4 (2), 10 (3).

Используя аддитивную модель для наблюдаемого g -фактора системы [2], на основании зависимости $g(C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Cl}^-})$ с использованием справочных данных для констант равновесия были рассчитаны g -факторы комплексов CuCl^+ (2.191), CuCl_2 (2.188) и CuCl_3^- (2.184).

При 298 К были измерены спектры ЭПР водных растворов, содержащих хлорид меди(II) (C_{M} 0.04 моль/л), KCl (1 моль/л) и α -аминокислоту [глицин (Gly), α -аланин (Ala), серин (Ser)], при pH 2.5. Спектры для различных соотношений $C_{\text{L}}/C_{\text{M}}$ (C_{L} — концентрация аминокислоты) для данных аминокислот приведены на рис. 2–4.

При указанном соотношении CuCl_2 и KCl в растворе присутствуют частицы Cu^{2+} , CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- в количествах 42.534, 46.886, 10.284,

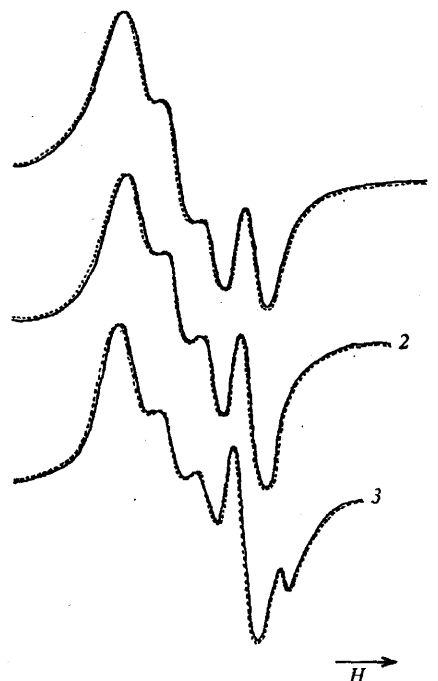


Рис. 2. Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошная линия) спектры ЭПР системы медь(II)-глицин с различным соотношением $C_{\text{M}}:C_{\text{L}}$: 2 (1), 4 (2), 8 (3).

Кубанский государственный университет, Краснодар
Поступило в Редакцию 9 декабря 1995 г.

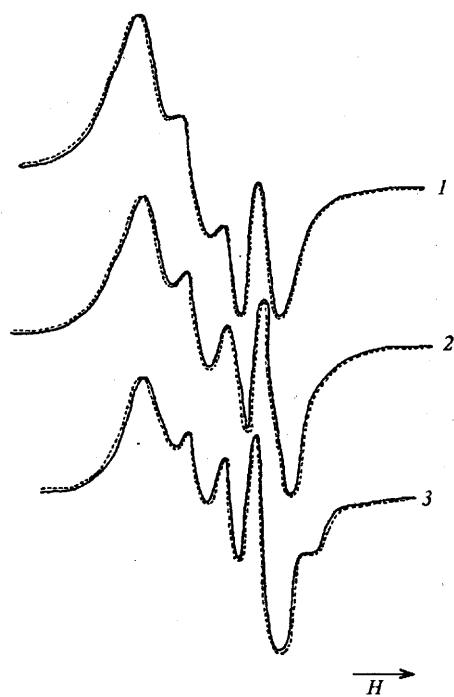


Рис. 3. Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошная линия) спектры ЭПР системы медь(II)- α -аланин с различным соотношением $C_M:C_L$: 2 (1), 4 (2), 8 (3).

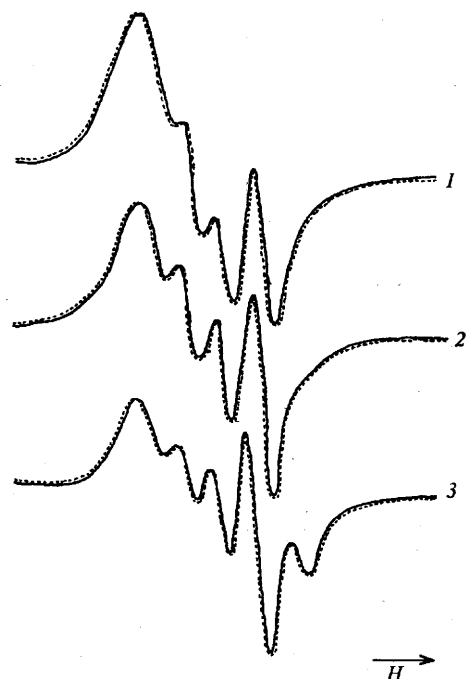
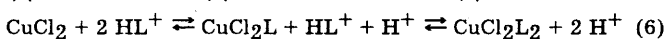
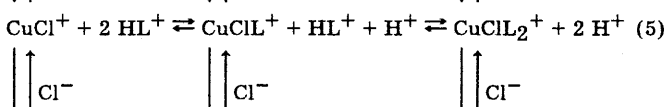
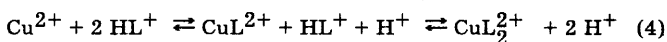


Рис. 4. Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошная линия) спектры ЭПР системы медь(II)-серин с различным соотношением $C_M:C_L$: 2 (1), 4 (2), 8 (3).

0.298% соответственно. Ввиду малого количества комплекса $CuCl_3^-$ в дальнейшем мы пренебрегаем равновесием (3).

При добавлении аминокислоты в спектрах ЭПР появляются еще два сигнала, принадлежащие комплексам меди с аминокислотой, что свидетельствует о прохождении реакций комплексообразования.



Здесь HL^+ — протонированная форма α -аминокислоты.

Можно предположить, что количество хлора в координационной сфере иона меди(II) не влияет на взаимодействие с аминокислотой и параметры спин-гамильтониана усреднены по ряду комплексов с одинаковым числом L. Тогда совокупность состояний Cu^{2+} , $CuCl^+$, $CuCl_2$ {1} можно описать спиновой матрицей ρ_1 , состояния CuL^{2+} , $CuClL^+$, $CuCl_2L$ {2} — матрицей ρ_2 и состояния CuL_2^{2+} , $CuClL_2^+$, $CuCl_2L_2$ [CuL_2] $^{2+}$ {3} — матрицей ρ_3 , а реакции (4–6) можно записать в виде выражения (7).

$$\rho_1 \rightleftharpoons \rho_2 \rightleftharpoons \rho_3 \quad (7)$$

Используя уравнения Лиувилля, получим систему уравнений (8).

$$(\rho_2 - \rho_1)/\tau_{12} + (i/\hbar)[\rho_1, H_1] + \rho_1/T_1 = 0$$

$$(\rho_1 - \rho_2)/\tau_{21} + (\rho_3 - \rho_2)/\tau_{23} + (i/\hbar)[\rho_2, H_2] + \rho_2/T_2 = 0 \quad (8)$$

$$(\rho_2 - \rho_3)/\tau_{32} + (i/\hbar)[\rho_3, H_3] + \rho_3/T_3 = 0$$

Здесь H_1, H_2, H_3 — спин-гамильтонианы, T_1, T_2, T_3 — времена релаксации состояний {1}, {2}, {3} соответственно; τ_{ij} — средние времена жизни состояния {i} до перехода в состояние {j}.

Спин-гамильтониан такой системы для состояния {k} в приближении сильного поля имеет вид (9).

$$H_k = g_k \cdot \beta [(H_{kr} - H)S_z + H_1 \cdot S_x] + A_k \cdot I \cdot S \quad (9)$$

Здесь H_{kr} — значение магнитной индукции в точке резонанса, H_1 — амплитуда постоянного радиочастотного поля, A_k — константа сверхтонкого взаимодействия.

Значения параметров комплексов по данным спектров ЭПР

Комплекс	K	g	A , мТл	$-\lg\tau$	α	β	γ
CuHGly	33.0	2.144	5.72	6.0	0.85	0.054	0.0170
Cu(HGly) ₂	0.55	2.109	6.10	7.6	0.80	0.052	0.0165
CuHAla	15.9	2.151	5.79	5.2	0.71	0.073	0.0092
Cu(HAla) ₂	0.44	2.113	6.19	8.0	0.70	0.073	0.0089
CuHSer	86.2	2.149	5.75	7.6	0.71	0.077	0.0088
Cu(HSer) ₂	0.58	2.120	6.60	6.0	0.69	0.076	0.0088

Форма линии спектра определяется выражением (10).

$$S(H) = \rho_0 \cdot \text{Im}[\text{Sp}(S^+ \cdot \rho_0)] + \rho_1 \cdot \text{Im}[\text{Sp}(S^+ \cdot \rho_1)] + \rho_2 \cdot \text{Im}[\text{Sp}(S^+ \cdot \rho_2)] \quad (10)$$

Здесь ρ_k — мольные доли состояний $\{k\}$, которые определяются из выражений для констант равновесия реакций (4–6) и условий материального баланса.

Из выражения (10) видно, что для нахождения формы линии спектра необходимо определить элементы матриц плотности, попадающие на диагональ произведения матрицы плотности и спинового оператора повышения S^+ .

Используя выражение (9), получим систему из 12 уравнений, в случае $A \leq g\beta H$ распадающуюся на четыре подсистемы из трех уравнений с комплексными коэффициентами.

$$\begin{aligned} & \frac{ig_1\beta}{h} \cdot (H_{1r} + m_j a_1 - H\rho_1^{4+j,j} - \frac{\rho_1^{4+j,j}}{T_2^j} + \frac{\rho_1^{4+j,j} + \rho_1^{4+j,j}}{\tau_{12}} = iC \\ & \frac{ig_2\beta}{h} \cdot (H_{2r} + m_j a_2 - H\rho_2^{4+j,j} - \frac{\rho_2^{4+j,j}}{T_2^j} + \frac{\rho_1^{4+j,j} - \rho_2^{4+j,j}}{\tau_{21}} + \frac{\rho_3^{4+j,j} - \rho_2^{4+j,j}}{\tau_{23}} = iC \\ & \frac{ig_3\beta}{h} \cdot (H_{3r} + m_j a_3 - H\rho_3^{4+j,j} - \frac{\rho_3^{4+j,j}}{T_3^j} + \frac{\rho_2^{4+j,j} + \rho_3^{4+j,j}}{\tau_{32}} = iC \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь m_j — значение проекции ядерного спина; a_k — константа сверхтонкого взаимодействия, Тл; T_k^j — параметры, определяющие уширение j -той компоненты сверхтонкой структуры в спектре за счет процесса релаксации, зависимость которых от j передается уравнением Кивелсона [3].

$$1/T_j = \alpha + \beta m_j + \gamma m_j^2 \quad (12)$$

При сопоставлении уравнений мы считали, что влияние члена гамильтониана, ответственного за взаимодействие с внешним электромагнитным полем, дает положительную или отрицательную константу C , выбираемую в качестве масштабного множителя [4].

$$H_1(\rho^{ii} - \rho_{jj}) = C \quad (13)$$

Таким образом, форма линии спектра ЭПР зависит от состава раствора, констант равновесия реакций (4–6), спектральных характеристик обменивающихся частиц (ширина линии, g -фактор, константа сверхтонкого взаимодействия) и средних времен жизни состояний.

Поиск оптимальных значений вышеуказанных параметров основан на минимизации среднеквадратичного отклонения теоретического спектра, рассчитанного по уравнению (10), от экспериментального. Обсчет проводили по 150 точкам каждого из спектров с различным соотношением L_L/C_M . Теоретические спектры приведены на рис. 2–4. Параметры, определенные в процессе итеративной подгонки, приведены в таблице.

Приведенные данные (кроме констант равновесия) следует рассматривать как усредненные по ряду комплексов CuCl_xL и CuCl_xL_2 , и для определения индивидуальных характеристик комплексов необходимо обрабатывать не менее 3 серий спектров с различным соотношением C_{Cl}/C_M (при постоянной ионной силе). При этом в системе уравнений (11) изменяется обменная

часть и размерность системы возрастает до 9 уравнений.

При большом количестве определяемых параметров форма сигнала ЭПР становится мало-критичной по отношению к изменению большинства определяемых величин, в связи с этим для корректного определения характеристик комплексообразования в многокомпонентных системах потребуется дополнительно выяснить вопросы точности определения рассматриваемых параметров.

Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, KCl , глицин, α -аланин, серин. Все реактивы марки ЧДА. Концентрацию хлорида меди определяли иодометрическим титрованием, навески α -аминокислот добавляли в водный раствор CuCl_2 и KCl .

Спектры ЭПР были сняты на спектрометре Radiopan SE/X-2543. Значение магнитного поля определялось по встроенному магнитомеру ЯМР JTM-6.

Список литературы

- [1] Панюшкин В.Т., Болотин С.Н., Ващук А.В. // Тезисы докладов XI Международного совещания «Физические методы в координационной химии». Кишинев, 1993. С. 86.
- [2] Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Милин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
- [3] Wilson R., Kivelson D. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 1. P. 154-158.
- [4] Alexander S. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. N 3. P. 967-974.