

НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.27

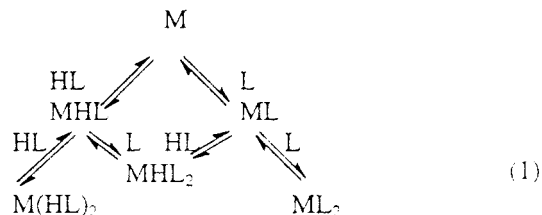
МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР СИСТЕМ ПАРАМАГНИТНЫЙ ИОН – АМИНОКИСЛОТА, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

© 2001 г. С.Н. Болотин, И.А. Николаенко, Н.П. Крюкова, О.В. Стаценко, В.Т. Панюшкин

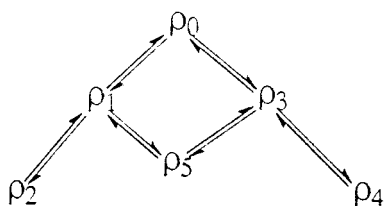
The algorithm and computer program for EPR spectra treatment of systems, containing paramagnetic ion and amino acid in solution was developed. This algorithm is using the spin density matrix method.

Для изучения реакций комплексообразования метод спиновой матрицы плотности (СМП) применялся в [1 – 3]. В [1] изучено комплексообразование иона меди (II) с рядом аминокислот, рассматриваемое только с депротонированными формами, а участие аминокислоты в форме цвиттер-иона считалось пренебрежимо малым. Цель данной работы – разработка алгоритма и программы для обработки спектров ЭПР систем, одновременно содержащих комплексы d-элементов с различными формами лигандов.

Рассмотрим реакцию двухступенчатого комплексообразования парамагнитного иона металла (M) с протонированной (HL) и депротонированной (L) формами аминокислот:



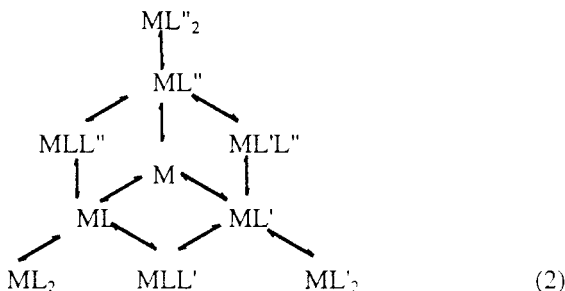
Поскольку каждой парамагнитной частице соответствует СМП, выражение (1) можно записать в виде:



где $\rho_i, i = \overline{0,5}$ – СМП состояний M, ML, ML₂, MHL, M(HL)₂, MHL₂ соответственно.

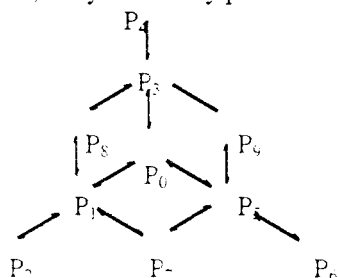
Такая схема равновесий характерна для большинства аминокислот, которые в форме цвиттер-иона образуют комплексы с координацией только по карбоксильной группе, а в депротонированной форме – по карбоксильной и amino-группам с образованием хелатного кольца.

При наличии в молекуле аминокислоты донорных групп схема равновесий усложняется из-за возможности их участия в координации. Например, для гистидина нами предлагается следующая схема равновесий в области pH < 7:



где L, L', L'' – формы лигандов, участвующих в координации по группам: карбоксильной, amino- и карбоксильной (глицин-подобная); amino- и имидазольной (гистамин-подобная) [4].

Сопоставив каждой из форм соответствующую СМП, получим схему равновесия:



где $\rho_i, i = \overline{0,9}$ соответственно СМП состояний M, ML, ML₂, ML', ML'_2, ML'', ML''_2, MLL', MLL'', ML'L''.

Форма линии спектра ЭПР $Y(H) = \sum_k p_k \text{Im}(S\rho(\rho_k \bar{S}^+))$,

где p_k – мольная доля k-го компонента в системе.

Элементы СМП определяются из модифицированных

уравнений Лиувилля [5] $\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\rho, \hat{H}] +$

$+\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{обм.}} + \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{\text{рел.}}$.

В условиях медленного прохождения через резонанс, выполняющихся при проведении стационарного эксперимента ЭПР, полагают $\frac{d\rho}{dt} = 0$ [6].

Изменение СМП за счет обмена будет состоять из слагаемых, отвечающих за реакции потери или присоединения частицей лиганда.

Релаксационное поведение СМП для свободного (гидратированного) иона можно охарактеризовать временем релаксации T_2 . Для описания релаксационного поведения СМП связанных состояний следует ввести некоторую релаксационную матрицу R , которая является диагональной с элементами $(-1/T_{2j})$, где T_{2j} – параметры, характеризующие уширение j -й компоненты сверхтонкой структуры. Согласно теории Кивелсона [7], зависимость T_{2j} от значения проекции ядерного спина m_j описывается выражением:

$$1/T_{2j} = \alpha + \beta m_j + \gamma m_j^2.$$

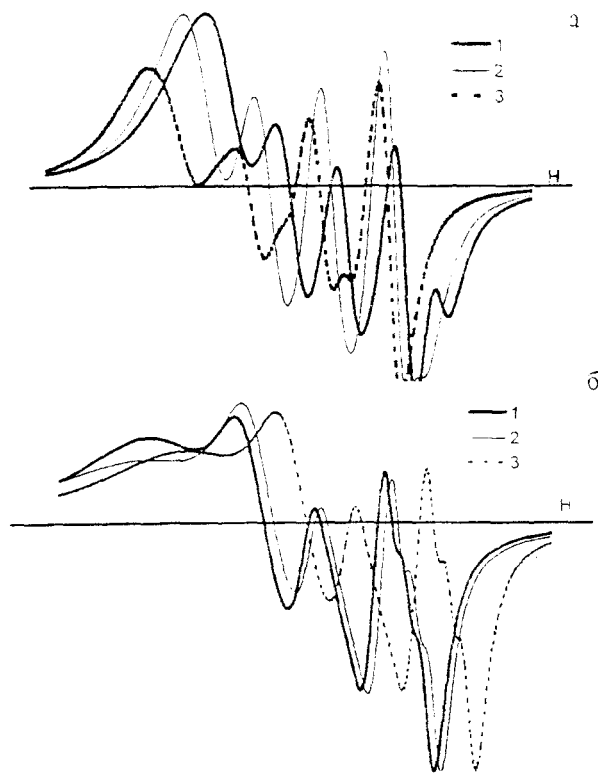
Спин-гамильтониан для несвязанного иона и комплексов строился в приближении сильного поля [3, 5], что позволило разбивать общую систему уравнений Лиувилля на подсистемы, включающие в качестве переменных только элементы СМП, ответственные за один тонкий или сверхтонкий переход. Таким образом, размерность решаемых подсистем равнялась числу парамагнитных частиц в системе, а их число равно мультиплетности.

Значения мольных долей компонентов определяются из выражений для констант равновесия реакций, протекающих в растворе, и условий материального баланса. Полная система уравнений сводится к системе из двух нелинейных уравнений с двумя неизвестными M и L и решается методом Ньютона [8].

Таким образом, для построения спектра необходимо задавать следующие параметры: g -факторы, константы СТВ и ДСТВ, релаксационные параметры, времена жизни комплексов, константы их устойчивости. Эти же параметры являются определяемыми в ходе процедуры итеративной подгонки, которая осуществляется с использованием методов сканирования и координатного спуска.

Созданная программа позволяет одновременно обрабатывать спектры ЭПР растворов с различными рН, что повышает точность определения параметров.

На рисунке приведены спектры ЭПР, построенные с помощью вышеописанной программы. Сравнение со спектрами, построенными по форме линии Лоренца [4, 9], указывает на полную адекватность результатов в области низких скоростей обмена (что выполняется при проведении исследований при комнатной температуре и ниже). Преимуществом представленной методики является возможность ее применения при любых скоростях обмена, что позволяет обрабатывать спектры, снятые при разных температурах, и находить термодинамические (ΔH и ΔS) и кинетические (ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger) параметры процесса комплексообразования.



Спектры ЭПР для парамагнитного металла с ядерным спином $I=3/2$ для системы (1) – а) и при наличии у ядер лиганда спина $I=1$ для системы (2) – б) при $C_L:C_M = 4$, рН 3,0 – кривая 1; 4,0 – кривая 2; 5,0 – кривая 3

Литература

1. Болотин С.Н., Панюшкин В.Т. // Журн. общей химии. 1998. Т. 68. Вып. 6. С. 1034–1038.
2. Болотин С.Н. и др. // Журн. общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1360–1364.
3. Панюшкин В.Т. и др. Применение метода матрицы спиновой плотности в спектроскопии ЯМР и ЭПР. Краснодар, 1999.
4. Szabo-Planka T. et al. // Polyhedron. 2000. Vol. 19. № 9. P. 1123–1131.
5. Методы исследования быстрых реакций / Под ред. Г. Хеммиса. М., 1977.
6. Alexander S. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. № 5. P. 967–1003.
7. Kivelson D., Collins G. // Academ. Press. N. Y., 1962. Vol. 2. P. 496–508.
8. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. М., 1970.
9. Szabo-Planka T. et al. // Polyhedron. 1999. Vol. 18. № 14. P. 1969–1974.