

На правах рукописи



МАРУСОВ МАРК АНАТОЛЬЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В
ЛИГАНДАХ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЗЭ С НЕКОТОРЫМИ
АМИНОКИСЛОТАМИ ПО ДАННЫМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.01—неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар 2004

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Кубанского государственного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Панюшкин Виктор Терентьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Доценко Сергей Павлович

кандидат химических наук,
Николаенко Иван Александрович

Ведущая организация: Ростовский государственный университет

Защита состоится 2 ноября 2004 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан "24" сентября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Н.В. Киселева

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Широкое использование метода ЯМР для изучения парамагнитных комплексов объясняется тем, что в результате детального анализа индуцированных химических сдвигов (х.с.) в спектрах ЯМР может быть получена как качественная так и количественная информация о структуре комплексов в растворе. Эффекты, вызываемые процессом комплексообразования в спектре ЯМР, определяются характеристиками лиганда и образующихся комплексов, а также условиями эксперимента. В настоящее время отсутствуют теоретические модели, устанавливающие связь между термодинамическими, кинетическими и структурными характеристиками комплексных соединений, а также учитывающие динамические внутримолекулярные процессы в лигандах, в частности, образование внутримолекулярной водородной связи (ВВС). В связи с этим задача определения характеристик комплексных соединений с учетом внутримолекулярных процессов в лигандах является актуальной.

В методиках обработки данных ЯМР спектроскопии можно выделить следующие подходы: 1) анализ зависимостей наблюдаемых х.с. (аддитивная модель) и 2) анализ полной формы сигнала ЯМР. Хотя последний подход обладает большей информативностью, первый отличается сравнительной простотой математической обработки экспериментальных данных. Однако, сложность зависимости характера спектра ЯМР от состава раствора и свойств комплексов не дает возможности аналитически обосновать выбор условий проведения эксперимента. Кроме того количественные критерии для оценки точности получаемых результатов в различных методиках в общем случае неизвестны. Поэтому исследование поведения этих зависимостей актуально.

В данной работе приведены результаты исследования комплексообразования ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) – Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, цистеином, треонином и β -аланином с учетом влияния ВВС в лигандах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с темой научно-исследовательской работы кафедры общей и неорганической химии Кубан-

ского государственного университета (№ государственной регистрации 01178695675), координационный план РАН по направлению 2.17 по теме "Координационные соединения РЗЭ и материалы на их основе".

Цель работы:

1. Проведение сравнительного анализа различных методов исследования в рамках аддитивной модели для наблюдаемых х.с. в спектрах ЯМР и определение границ их применимости к исследованию процессов комплексообразования с учетом внутримолекулярных процессов в лигандах.
2. Изучение внутримолекулярной динамики в пролине, цистеине, треонине и β -аланине и ее влияния на комплексообразование с РЗЭ.
3. Определение структурных и термодинамических параметров комплексных соединений РЗЭ с рассматриваемыми аминокислотами.

Научная позиция работы. Проведено количественное сравнение возможностей методов, основанных на анализе зависимостей наблюдаемых х.с. в спектрах ЯМР. Методом ЯМР спектроскопии зафиксировано наличие ВВС в пролине, цистеине, треонине и β -аланине; определены параметры образования ВВС и х.с. биполярной и циклической форм аминокислот. Показано, что адекватное определение характеристик комплексов требует учета внутримолекулярных процессов в лигандах.

Определены константы комплексообразования ионов РЗЭ (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) с пролином, цистеином, треонином и β -аланином с учетом отмеченных эффектов циклизации в молекулах лигандов. Получены значения предельных парамагнитных сдвигов α -протонов лигандов, а также энтальпии и энтропии процессов комплексообразования.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методические вопросы анализа данных ЯМР спектроскопии.
2. Теоретический анализ термодинамических и структурных характеристик комплексных соединений РЗЭ с учетом ВВС в лигандах.
3. Экспериментальные результаты исследования комплексообразования Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, цистеином, треонином и β -аланином.

Практическая значимость работы. Определены границы применимости метода ЯМР при исследовании комплексных соединений парамагнитных ионов РЗЭ. Результаты исследования ВВС аминокислот методом ЯМР и полученные значения термодинамических характеристик комплексов РЗЭ с аминокислотами могут служить справочным материалом для исследователей, работающих в области координационной химии. Результаты работы нашли практическое применение в лаборатории радиоспектроскопии химического факультета КубГУ, а также могут использоваться при проведении исследований в Ростовском, Казанском и др. университетах, ИФХ и ИОНХ РАН.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на VI международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах.” (Иваново, 1995), IV семинаре по ЯМР спектроскопии памяти В.Ф. Быстрова (Москва, 1995), V Всероссийском семинаре по спектроскопии ЯМР, (Москва, 1997), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001), II Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико – химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография, масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды (Ростов – на – Дону, 2003).

Публикации. Основное содержание работы нашло отражение в 10 публикациях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 140 наименований. Содержит 124 страницы машинописного текста включающего 29 рисунков и 11 таблиц.

Основное содержание работы

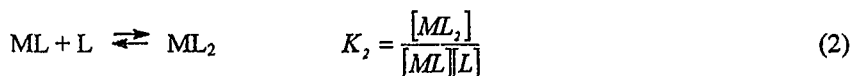
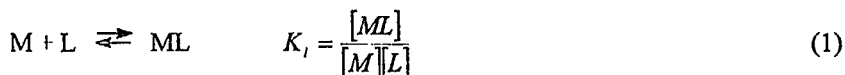
В первой главе анализируется современное состояние вопроса в области исследования комплексообразования методом ЯМР. Обсуждаются отмеченные в литературе особенности комплексообразования РЗЭ с аминокислотами, а

также вопросы точности определения х. с. в спектрах ЯМР и констант устойчивости комплексных соединений.

Дано описание квантово-механического формализма спиновой матрицы плотности применительно к описанию систем со спин-спиновым взаимодействием, участвующих в реакции комплексообразования с парамагнитными ионами; обсуждаются результаты исследования методом ЯМР водородной связи в системах сходных по своему строению с аминокислотами. Показано, что противоречивые результаты по определению констант устойчивости и строению комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами, приведенные в литературе, можно объяснить тем, что при их вычислении не учитывалась возможность внутримолекулярных процессов в лигандах.

Во второй главе приводятся результаты исследования применимости аддитивной модели для анализа наблюдаемых х.с. в спектрах ЯМР к описанию процесса комплексообразования.

При исследовании ступенчатого комплексообразования



методом ЯМР наблюдаемый х.с. является суперпозицией х.с. всех присутствующих в системе форм лиганда:

$$\Delta_{ii} = (\Delta_1[ML] + 2\Delta_2[ML_2])/C_L \quad (3)$$

где C_L - общая концентрация лиганда, Δ_{ii} , Δ_1 , Δ_2 - наблюдаемый х.с. и х.с. форм ML и ML_2 относительно сигнала чистого лиганда.

Рассчитаны погрешности определения констант равновесия и х.с. в спектрах ЯМР комплексов состава 1:1. Найдено, что максимальная ошибка в определении параметров комплексообразования зависит от величины произведения K_1C (где $C=C_L+C_p$ и C_p -общая концентрация парамагнитного металла) и погрешности в измерении наблюдаемого х.с., а величина предельного х.с. в спектре ЯМР не оказывает влияния на исследуемые погрешности.

При сравнение точности определения параметров комплексов состава 1:1 методами мольных отношений и непрерывных вариаций от величины K_1 сделан вывод, что характер изменения исследуемых ошибок в данных методах при изменении константы равновесия совпадает. Проведено сравнение определения константы равновесия в методе мольных отношений (величина интервала мольных отношений $\Delta\mu = 6$, $\mu_{\min} = 0$, плотность точек на единице интервала $p = 1$, где $\mu = C_M/C_L$) и в методе непрерывных вариаций ($n = 6$).

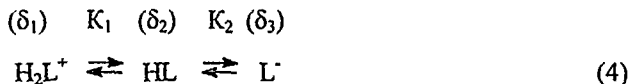
Найдено, что для $K_1C < 8$ точность в определении константы комплексобразования по первой ступени выше при использовании метода непрерывных вариаций. В методе мольных отношений при всех исследуемых значениях K_1C_1 предельный х.с. определяется точнее чем в методе непрерывных вариаций.

Таким образом, выбор метода проведения ЯМР-эксперимента для определения параметров комплекса должен основываться на следующем: какой из параметров (K) или (Δ_1), необходимо определить с максимальной точностью, а также зависит от того выполняется или нет условие $K_1C < 8$.

Оценка погрешности определения констант равновесия и х.с. в спектрах ЯМР комплексов ML и ML_2 заключалась в исследовании чувствительности уравнения (3) к изменению параметров Δ_1 , Δ_2 , K_1 , K_2 . Это позволило определить диапазон значений параметров, вызывающих изменение Δ_n , превышающее погрешности эксперимента и аддитивного приближения. Принимая экспериментальную погрешность в определении величины Δ_n равной 1%, найдены области определения K_1 и K_2 с погрешностью менее 10%.

Как показали исследования чувствительности уравнения (3), значения параметров Δ_1 и Δ_2 не сказываются существенным образом на точности определения K_1 и K_2 . При $C_L = 0,1$ моль/л условия определения K_1 и K_2 с погрешностью, не превышающей 10%, можно записать в виде $\lg K_1 K_2 < 4,5$. Однако при этом должно выполняться условие $\lg K_1/K_2 < 2$. Параметр Δ_2 определяется с погрешностью менее 1% при любых значениях K_1 и K_2 . Погрешность в определении Δ_1 не превышает 1%, если $K_2 < 100$ и становится более 5% в случае больших значений K_2 .

Далее анализируется влияние ВВС на наблюдаемые х.с. в спектрах ЯМР лигандов и комплексов. В зависимости от рН раствора аминокислота может существовать в нескольких формах :



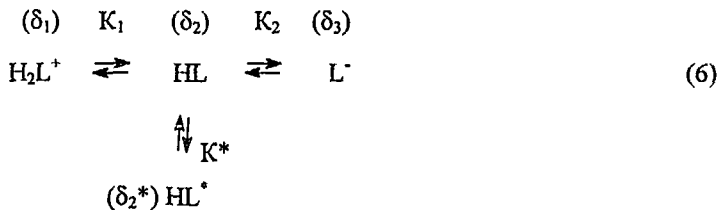
где H_2L^+ - протонированная, HL - нейтральная, или цвиттерионная, и L^- - анионная форма аминокислоты.

С учетом явных выражений для констант процесса (4), зависимость наблюдаемого х.с. от концентрации ионов водорода имеет вид:

$$\delta_{II} = \frac{\delta_1 [H^+]^2 + \delta_2 K_1 [H^+] + \delta_3 K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (5)$$

где C_L - концентрация аминокислоты, $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ - х.с. соответствующих форм.

Для α - и β -аминокислот нельзя исключать образования внутримолекулярных циклов за счет водородной связи $NH \cdots O$. Этот процесс наиболее вероятен при рН вблизи изоэлектрической точки. С учетом ВВС схема (4) преобразуется к виду:



где HL^* - циклическая форма аминокислоты, δ_2^* - (х.с.) циклической формы,

$K^* = \frac{[HL^*]}{[HL]}$ константа равновесия, характеризующая внутримолекулярный процесс.

С учетом явных выражений для констант процесса (6) и равновесных концентраций форм, участвующих в рассматриваемых равновесиях, зависимость наблюдаемого х.с. от концентрации ионов водорода приобретает вид:

$$\delta_n^* = \frac{\delta_1 [H^+]^2 + (\delta_2 + \delta_2^* K^*) K_1 [H^+] + \delta_3 K_1 K_2}{[H^+]^2 + (1 + K^*) K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) становятся тождественными только в случае $K^* = 0$. Определяющим фактором в данном случае является чувствительность уравнения (7) к величине K^* при различных δ_i и K_i . Рис. 1 и 2 иллюстрируют влияние значений pK_1 и pK_2 , а также δ_2^* и K^* на величину разности $\delta_n - \delta_n^*$ рассчитанных по уравнениям (5) и (7) соответственно.

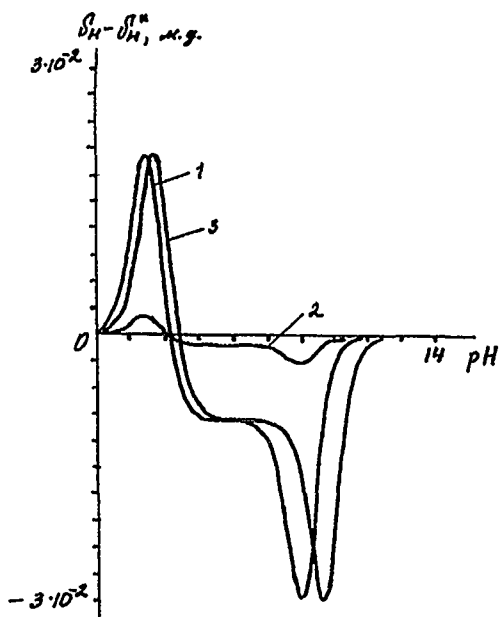


Рис.1. Расхождения значений δ_n , рассчитанных по уравнениям (5) и (7): $pK_1=2.3(1,2)$, $pK_2=9(1,2)$, $pK_1=2.7(3)$, $pK_2=10(3)$; $\delta_1=0$, $\delta_2=1$, $\delta_2^*=0.9$, $\delta_3=2$, $K^*=0.1(1,3)$, $K^*=0.01(2)$.

Анализ зависимостей позволяет сделать следующие заключения: 1) при неизменных pK_1 , pK_2 , δ_1 , δ_2 , δ_2^* , δ_3 , с возрастанием абсолютного значения

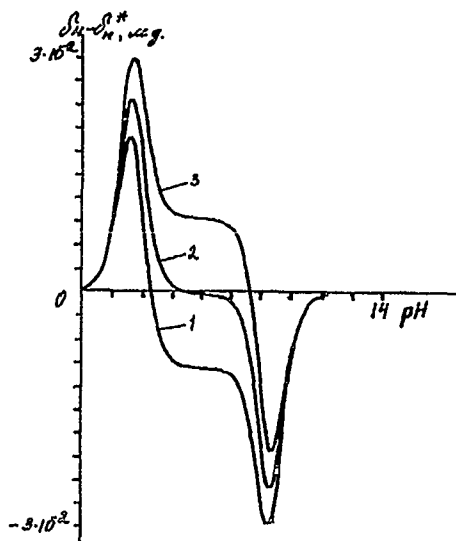


Рис. 2. Расхождения значений δ_n , рассчитанных по уравнениям (5) и (7) $pK_1=2,5$, $pK_2=9,5$; $K^*=0,1$; $\delta_1=0$ $\delta_2=1$, $\delta_3=2$; $\delta_2^*=0,9(1)$, $\delta_2^*=1(2)$, $\delta_2^*=1,1(3)$.

K^* происходит возрастание величины максимума разности $\delta_n - \delta_n^*$, а также смещение в более кислую и более щелочную область рН соответственно; 2) увеличение разности между δ_2 и δ_2^* расширяет диапазон рН, в котором существуют отличия между δ_n и δ_n^* . Причем при $\delta_2^* > \delta_2$ разность $\delta_n - \delta_n^*$ находится в положительной области, а при $\delta_2^* < \delta_2$ - в отрицательной; 3) оптимальными для обнаружения циклизации являются рН близкие к pK_1 и pK_2 .

Возможность зафиксировать ВВС по зависимости $\delta_n(\text{pH})$ существует только в том случае, если расхождение δ_n , рассчитанных по уравнениям (5) и (7) при заданном рН, превышает экспериментальную (приборную) ошибку. Рис. 3 отражает границы, показывающие область значений K^* и $\Delta_2 = \delta_2 - \delta_2^*$

диапазона рН 0-14, где расхождение величин δ_n , рассчитанных по уравнениям (5) и (7), превышает заданную ошибку эксперимента α (Гц).

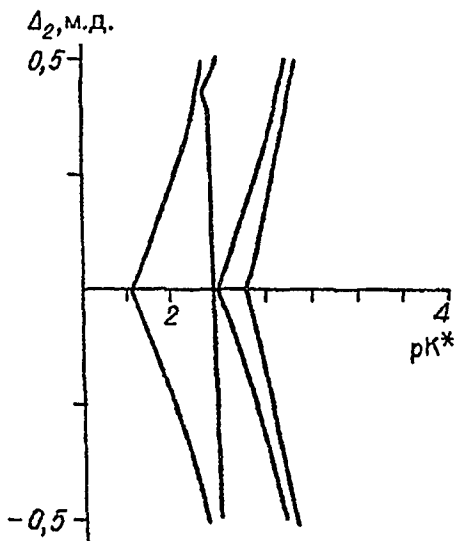
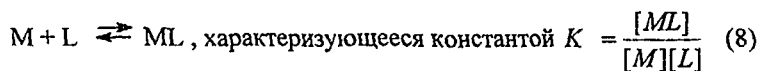


Рис.3. Область значений К^* и Δ_2 , где разность величин δ_n , рассчитанных по уравнениям (5) и (7), превышает погрешность ЯМР-спектрометра α (Гц). $\text{рК}_1=2.3$, $\text{рК}_2=9.0$; $\delta_1=0$ м.д., $\delta_2=0.5(1,3,4)$ м.д., $\delta_2=1(2)$ $\delta_3=1(1,4)$ м.д., $\delta_3=2(2)$ $\delta_3=3(3)$ м.д., $\alpha=0.1(1,2)$, $\alpha=0.5(3,4)$.

Анализ (рис.3) показывает, что 1) увеличение абсолютных значений х.с. различных форм аминокислот расширяет диапазон значений К^* , определяемых на основе анализа зависимостей наблюдаемых х.с.; 2) чем больше разность между δ_2 и δ_3 тем шире диапазон определяемых значений К^* ; 3) уменьшение разрешающей способности ЯМР-спектрометра сужает диапазон определяемых значений К^* .

Таким образом существует принципиальная возможность зафиксировать внутримолекулярную циклизацию в аминокислотах по анализу зависимостей наблюдаемых х.с. в спектрах ЯМР от рН.

При изучении комплексообразования в случае отсутствия ВВС, в системе имеет место равновесие:



(здесь для биполярного иона введено обозначение L). Выражение для наблюдаемого х.с. рассматриваемой системы имеет вид:

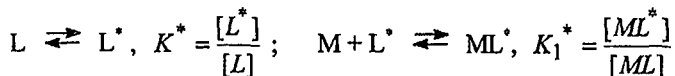
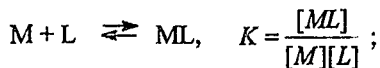
$$\delta_{II} = \frac{1}{C_L} (\delta_2[L] + \delta_p[ML]) \quad (9)$$

где C_L - концентрация аминокислоты, δ_2 и δ_p - х.с. соответствующих компонентов системы. С учетом константы процесса (8) и выражений для материального баланса для компонентов системы окончательно имеем:

$$\delta_{II} = \frac{\Delta_p}{2} \left(1 + \mu + \frac{1}{KC_L} - \sqrt{\left(1 + \mu + \frac{1}{KC_L} \right)^2 - 4\mu} \right) \quad (10)$$

где $\Delta_p = \delta_p - \delta_2$ - относительный х.с. комплекса.

При изучении комплексообразования в случае образования ВВС в биполярном ионе в системе имеет место равновесие:



(здесь L^* обозначена циклическая форма лиганда). Наблюдаемый х.с. рассматриваемой системы с учетом констант равновесия, имеет вид:

$$\delta_{II} = \frac{1}{C_L} \left((\delta_2 + K^* \delta_2^*)[L] + (\delta_p + K_1^* \delta_p^*)[ML] \right) \quad (11)$$

С учетом условий материального баланса имеем:

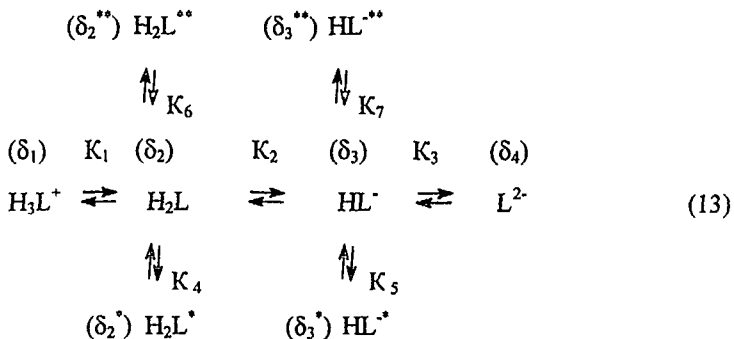
$$\Delta_{II} = \frac{\Delta_p + K_1^* \Delta_p^*}{2(1 + K^*)} \left(1 + \mu + \frac{1 + K^*}{K(1 + K^*)C_L} - \sqrt{\left(1 + \mu + \frac{1 + K^*}{K(1 + K^*)C_L} \right)^2 - 4\mu} \right) \quad (12)$$

где Δ_p и Δ_p^* - относительные х.с. комплексов ML и ML^* соответственно.

Сопоставляя зависимости (10) и (12), видно, что они идентичны, но в уравнении (12) фигурирует комбинация $(1+K^*)/(K(1+K_1^*))$ вместо $1/K$ и комбинация $(\Delta_p + (K_1^*)^* \Delta_p^*)/(1+K^*)$ вместо Δ_p уравнения (10). Таким образом, исследуя зависимость $\Delta_{II}(\mu)$ невозможно зафиксировать ВВС при изучении комплексообразования. На основе суперпозиционного приближения можно определить параметры ВВС при изучении свободных (незакомплексованных) аминокислот.

В третьей главе приведены характеристики ВВС (х.с. и K^*_i) в рассматриваемых аминокислотах и результаты экспериментального исследования комплексообразования Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, цистеином, треонином и β -аланином с учетом характеристик ВВС.

Для цистеина и треонина, в углеводородном радикале которых содержится одна донорная группа, с учетом ВВС протолитическое равновесие имеет вид:



где H_2L^* , HL^* - циклические формы аминокислот за счет образования ВВС между карбоксильной и аминогруппой; H_2L^{**} , HL^{**} - циклические формы

аминокислот за счет образования ВВС между карбоксильной и донорной функциональной группой; δ_2^* , δ_2^{**} , δ_3^* , δ_3^{**} - х.с. соответствующих форм аминокислоты, обозначенных в схеме. Зависимость наблюдаемого х.с. от концентрации ионов водорода имеет вид:

$$\delta_{\text{H}}^{**} = \frac{[H^+]^3 \delta_1 + K_1 [H^+]^2 \cdot G_2 + K_1 K_2 [H^+] \cdot G_3 + K_1 K_2 K_3 \delta_4}{[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 \cdot G_2' + K_1 K_2 [H^+] \cdot G_3' + K_1 K_2 K_3} \quad (14)$$

где $G_2 = \delta_2 + K_4 \cdot \delta_2^* + K_6 \cdot \delta_2^{**}$; $G_3 = \delta_3 + K_5 \cdot \delta_3^* + K_7 \cdot \delta_3^{**}$; $G_2' = 1 + K_4 + K_6$; $G_3' = 1 + K_5 + K_7$.

С целью определения характеристик внутримолекулярных динамических процессов были изучены зависимости наблюдаемых х.с. ($\delta_{\text{набл}}$) 0.3 М растворов аминокислот в D_2O при 298 К и постоянной ионной силе равной 3 (KNO_3). В качестве внутреннего стандарта использовался 2-метил-2-пропанол.

Обработка экспериментальных зависимостей производилась путем перебора параметров K_i и δ_i , входящих в уравнение (7) для пролина и β -аланина, и в уравнение (14) для цистеина и треонина, методом сеток. Критерием отбора найденных экстремумов соответствующих функций являлось среднеквадратичное отклонение между экспериментальными зависимостями δ_{H} для α -протонов (β -протонов для цистеина) исследуемых аминокислот и рассчитанными δ_{H}^* и δ_{H}^{**} . Основные характеристики протолитического равновесия и ВВС представлены в табл. 1.

Важным аспектом в определении характеристик ВВС является достоверность и точность их определения. Поэтому проводился критический анализ полученных констант ВВС путем изучения чувствительности зависимостей (7) и (14) к характеристикам ВВС. С этой целью моделировалась зависимость наблюдаемого х.с. от рН с и без учета ВВС. При расчетах значение параметра (K_i) ВВС увеличивалось до тех пор, пока хотя бы в одной точке разность между этими зависимостями не превысит погрешность прибора, принятую 0.1 Гц. Таким образом были получены критические или пороговые значения параметров ВВС. Согласно результатам рассчитанные

Таблица 1. Основные характеристики протолитического равновесия и ВВС пролина, β -аланина, цистеина и треонина

Характеристика	Пролин	β -аланин	Цистеин	Треонин
pK_1	2.87 ± 0.02	3.97 ± 0.01	2.54 ± 0.02	2.54 ± 0.01
pK_2	10.79 ± 0.03	10.81 ± 0.04	8.47 ± 0.03	9.67 ± 0.03
pK^*	0.49 ± 0.01	0.80 ± 0.01	-	-
pK_3	-	-	11.01 ± 0.04	13.80 ± 0.04
pK_4	-	-	5.00 ± 0.03	1.39 ± 0.02
pK_5	-	-	3.66 ± 0.02	3.60 ± 0.02
pK_6	-	-	5.00 ± 0.03	2.69 ± 0.03
pK_7	-	-	4.85 ± 0.03	3.82 ± 0.04
δ_1 , м.д.	3.02 ± 0.02	2.08 ± 0.02	1.97 ± 0.02	2.82 ± 0.03
δ_2 , м.д.	2.84 ± 0.02	1.97 ± 0.01	1.88 ± 0.01	2.42 ± 0.02
δ_3 , м.д.	2.12 ± 0.03	1.57 ± 0.02	1.77 ± 0.01	1.91 ± 0.02
δ_4 , м.д.	-	-	1.2 ± 0.01	1.90 ± 0.02
δ_2^* , м.д.	2.78 ± 0.02	1.91 ± 0.01	1.85 ± 0.02	2.44 ± 0.02
δ_3^* , м.д.	-	-	1.50 ± 0.02	1.32 ± 0.02
δ_2^{**} , м.д.	-	-	1.85 ± 0.03	2.44 ± 0.03
δ_3^{**} , м.д.	-	-	1.50 ± 0.02	1.30 ± 0.02

значения констант образования ВВС намного превышают их критические значения для β -аланина и пролина и данные значения являются надежными, в то время как для констант ВВС цистеина и треонина это условие не соблюдается (табл. 2.).

Было проведено также экспериментальное изучение комплексообразования Pt^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, цистеином, треонином и β -аланином. Условия проведения эксперимента (рН 5.5) были выбраны исходя из областей существования гидроксокомплексов РЗЭ и так, чтобы в растворе преимущественно присутствовали две формы лиганда – циклическая и молекулярная (цвиттерионная).

Таблица 2. Критические значения рК констант ВВС аминокислот при фиксированной погрешности прибора 0.1 Гц

Аминокислота	рК [*]	рК ₄	рК ₅	рК ₆	рК ₇
β-аланин	1.77	-	-	-	-
Пролин	2.05	-	-	-	-
Цистеин	-	3.15	2.27	1.50	2.27
Треонин	-	3.30	2.68	2.03	1.68

Спектры ЯМР системы Nd³⁺ - пролин и зависимость наблюдаемого х.с. от состава раствора приведены на рис. 4 и 5 .

На основании суперпозиционного приближения учет вклада процессов ВВС при комплексообразовании приводит к необходимости решения нелинейных уравнений высоких порядков и, как следствие, необходимости выбора метода решения и поиска глобального минимума многопараметрической функции, что является трудноразрешимой математической задачей.

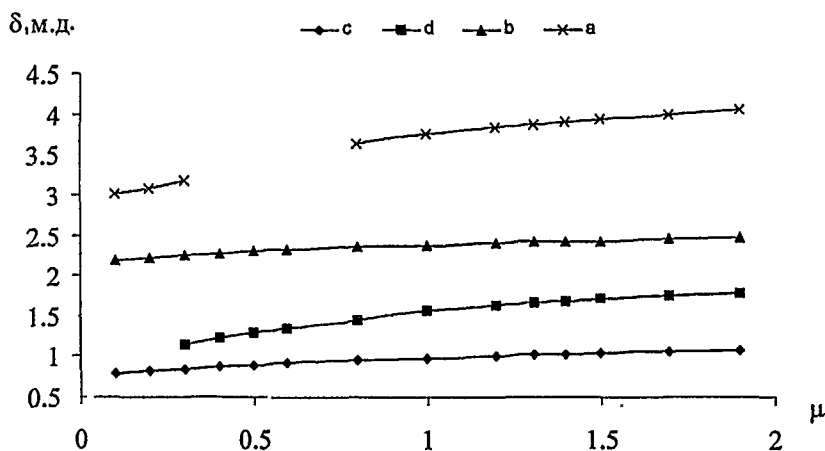


Рисунок 4. Зависимость наблюдаемого химического сдвига в спектрах ЯМР системы Nd³⁺ - пролин при температуре 303.2 К от состава раствора

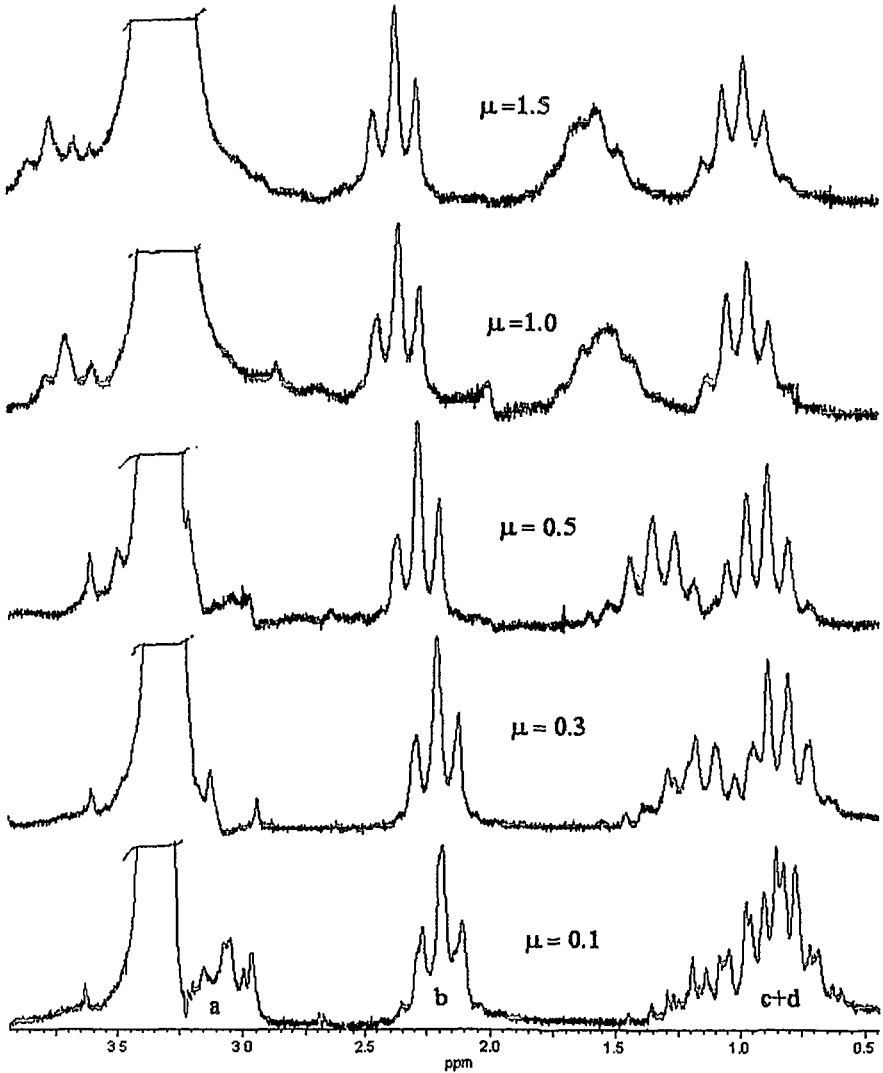
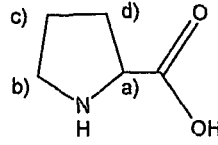


Рисунок 5. Спектры ЯМР системы Nd^{3+} - пролин от состава раствора (μ)

Для обработки полученных зависимостей наблюдаемых х.с. от состава раствора (μ) была использована программа моделирования сложных равновесий в растворах CPRESSP (Сальников Ю.И., Казанский госуниверситет). При моделировании наблюдаемого х.с. от состава раствора учитывались протолитические равновесия аминокислот, внутримолекулярная циклизация аминокислот и равновесия комплексообразования ионов РЗЭ с аминокислотами. Исходя из значений статистических критериев программы были исключены из матрицы равновесной стехиометрии разнолигандные формы $(ML_m(HL^*)_n)$ и монокомплексы с внутримолекулярной водородной связью $(M(HL^*)_2)$. Установлено также существование нескольких комплексов $(M(HL^*)_x)$ одновременно в зависимости от природы РЗЭ и состава раствора (табл 3). Таким образом, учет параметров ВВС позволил установить наличие многоступенчатого комплексообразования и его характеристики (состав комплексов, K , Δ_0) в растворе, а также влияние на структуру образующихся комплексов. Во всех комплексах РЗЭ (рис. 6) имеет место бидентатная координация аминокислот (с треонином – тредентатная) через атомы кислорода карбоксильной группы. Как показывают расчеты (табл. 3) и спектры ЯМР, гидроксогруппа треонина участвует, а тиогруппа цистеина не участвует в образовании координационной связи в комплексах.

При изучении термодинамики комплексообразования рассматриваемых РЗЭ были обчислены зависимости наблюдаемого х.с. α -протонов экспериментальных спектров от температуры при различных составах. Зависимость экспериментальных спектров системы Nd^{3+} - пролин от температуры раствора представлена рис. 7. Полученные зависимости констант устойчивости K от температуры были обработаны с использованием уравнения Вант-Гоффа:

$$-\ln K = (\Delta H/T - \Delta S)/R$$

и позволили рассчитать термодинамические характеристики ΔH и ΔS процесса комплексообразования с погрешностью менее 10% (табл. 4). Полученные значения энтальпий образования комплексов можно объяснить преимущественно электростатическим характером связи между высокозаряженными

Табл. 3. Рассчитанные значения предельных индуцированных сдвигов(α протонов лигандов), состава и констант устойчивости комплексов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, β -аланином, цистеином и треонином при 298 К

Аминокислота	Ln	Состав M:L	lgK	Δ_0 , м.д.
Пролин	Pr^{3+}	1:1	1.72 ± 0.02	3.44 ± 0.05
		1:2	1.43 ± 0.03	3.85 ± 0.05
		1:3	1.21 ± 0.03	4.53 ± 0.05
	Nd^{3+}	1:1	1.76 ± 0.02	3.55 ± 0.05
		1:2	1.57 ± 0.03	3.77 ± 0.05
		1:3	1.25 ± 0.03	4.54 ± 0.05
	Sm^{3+}	1:1	1.17 ± 0.01	3.25 ± 0.05
		1:2	0.85 ± 0.02	3.47 ± 0.05
	Цистеин	Pr^{3+}	1:1	3.23 ± 0.01
1:2			2.75 ± 0.03	4.42 ± 0.05
Nd^{3+}		1:1	3.17 ± 0.02	3.43 ± 0.05
		1:2	2.62 ± 0.03	4.20 ± 0.05
Sm^{3+}		1:1	2.83 ± 0.03	2.92 ± 0.05
		1:2	2.57 ± 0.03	3.52 ± 0.05
Треонин	Pr^{3+}	1:1	3.75 ± 0.01	3.94 ± 0.04
	Nd^{3+}	1:1	3.66 ± 0.01	3.76 ± 0.04
	Sm^{3+}	1:1	2.58 ± 0.02	2.88 ± 0.04
β -аланин	Pr^{3+}	1:1	1.23 ± 0.01	2.55 ± 0.05
		1:2	1.02 ± 0.02	3.37 ± 0.05
	Nd^{3+}	1:1	1.17 ± 0.01	2.37 ± 0.05
		1:2	1.00 ± 0.01	3.32 ± 0.05
	Sm^{3+}	1:1	0.88 ± 0.01	1.86 ± 0.05
		1:2	0.95 ± 0.02	2.87 ± 0.05

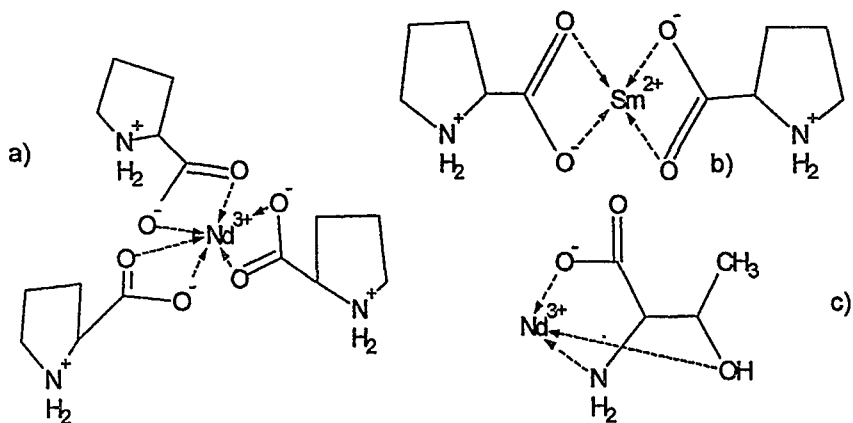


Рисунок 6. Предполагаемые структуры комплексов Nd³⁺, (Pr³⁺) (a), Sm³⁺ (b) с пролином; Nd³⁺ (Pr³⁺, Sm³⁺) с треонином (c)

ионами РЗЭ и сильно отрицательными ионами карбоксильной группы аминокислот, а положительное изменение энтропии в ходе реакции – замещением молекул воды гидратной оболочки акваионов РЗЭ.

Таблица 4. Термодинамические характеристики комплексов Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ с пролином, β- аланином, треонином и цистеином

L	Т/д характеристика	Pr ³⁺			Nd ³⁺			Sm ³⁺	
		ML	ML ₂	ML ₃	ML	ML ₂	ML ₃	ML	ML ₂
Pro	ΔH, кДж/моль	4,35	7,90	10,27	3,77	6,60	9,69	11,19	24,10
	ΔS, Дж/моль·К	47	54	57	46	52	56	60	96
β-ala	ΔH, кДж/моль	16,60	14,90	–	20,21	21,70	–	17,05	18,96
	ΔS, Дж/моль·К	79	71	–	90	92	–	74	82
Tre	ΔH, кДж/моль	5,56	–	–	4,50	–	–	5,50	–
	ΔS, Дж/моль·К	91	–	–	85	–	–	73	–
Cis	ΔH, кДж/моль	10,00	8,47	–	11,94	9,96	–	8,28	10,20
	ΔS, Дж/моль·К	95	81	–	100	83	–	82	83

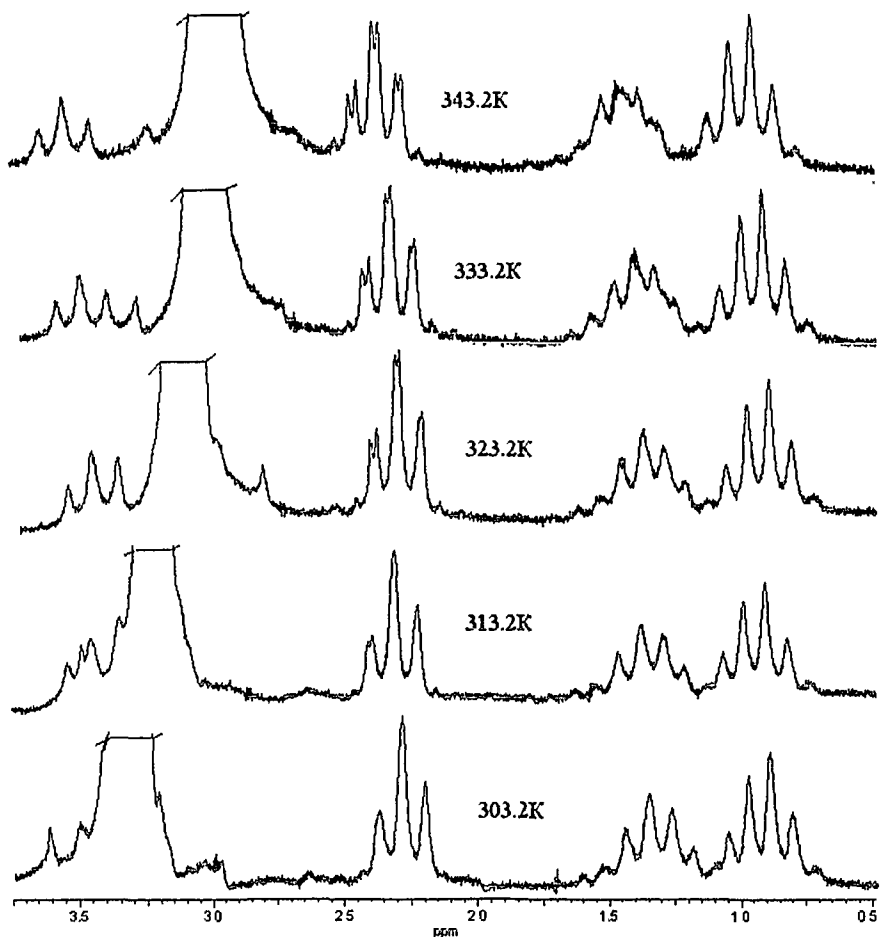


Рисунок 7. Спектры ЯМР системы Nd^{3+} - пролин в зависимости от температуры раствора ($\mu = 0.1$).

Выводы

1. Анализ аддитивной модели для наблюдаемого х.с. показал, что при образовании только комплекса ML , точность определения химического сдвига в спектрах ЯМР выше при использовании метода мольных отношений. Константа устойчивости комплексного соединения определяется точнее методом непрерывных вариаций, если выполняется условие $K_1C < 8$.

2. При совместном присутствии в системе комплексных соединений состава ML и ML_2 погрешности в определении K_1 и K_2 уменьшаются с ростом C_1 . При $C_1=0.1$ моль/л условия определения K_1 и K_2 с погрешностью менее 10% имеют вид: $\lg K_1 K_2 < 4.5$, $\lg K_1 / K_2 < 2$. Ошибка в определении Δ_2 сопоставима с ошибкой эксперимента, ошибка в определении Δ_1 превышает 5%, если $\lg K_2 > 2$.

3. Исследование влияния внутримолекулярной динамики в лигандах на наблюдаемый х.с. в спектрах ЯМР растворов комплексных соединений (РЗЭ - аминокислота) в зависимости от их состава (C_M, C_L), показало, что невозможно зафиксировать внутримолекулярные процессы по зависимости наблюдаемого х.с. от состава раствора. Внутримолекулярная динамика лигандов адекватно описывается по зависимости наблюдаемого х.с. от рН раствора.

4. Полученные значения констант устойчивости и термодинамические (ΔH , ΔS) характеристики процесса комплексообразования ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} с пролином, цистеином, треонином и β -аланином свидетельствуют, что комплексообразование осуществляется за счет взаимодействия с биполярной формой, а циклическая форма аминокислот в комплексообразовании не участвует.

Результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Ващук А.В. Комплексообразование в системе Pr^{3+} – цистеин по данным ЯМР спектроскопии./ А.В. Ващук, В.А. Волынкин, М.А. Марусов, В.Т.Панюшкин// Тез. V Всероссийского семинара по спектроскопии ЯМР. Москва, 1997. С. 55.
2. Панюшкин В.Т. Теоретическое и экспериментальное определение некоторых параметров комплексообразования парамагнитных ионов по данным спектров ЯМР./ В.Т.Панюшкин, А.В. Ващук, В.А. Волынкин, М.А. Марусов.// Журн. общ. хим., 1999. Т.69. (131). Вып. 2. С. 224-228.
3. Панюшкин В.Т. Анализ функции формы линии сигнала ЯМР при комплексообразовании в растворах./ В.Т.Панюшкин, А.В. Ващук, М.А. Марусов, А.С. Хачатрян// Тез. VI международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Иваново, 1995. С. К-40.

4. Панюшкин В.Т. Учет внутримолекулярных процессов в лигандах при изучении комплексообразования в растворах методом ЯМР./ В.Т.Панюшкин, А.В. Ващук, М.А. Марусов, А.С. Хачатрян// Тез. VI международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Иваново, 1995. С. К-41.
5. Панюшкин В.Т. Исследование конкурентной координации и внутримолекулярных процессов в комплексных соединениях РЗЭ методом ЯМР./ В.Т.Панюшкин, А.В. Ващук, М.А. Марусов, А.С. Хачатрян, Н.Н. Харабаев// Мат. IV семинара по ЯМР спектроскопии памяти В.Ф. Быстрова. Москва, 1995. С. 68.
6. Марусов М.А. О влиянии внутримолекулярных взаимодействий на процесс комплексообразования некоторых аминокислот с парамагнитными металлами. / М.А. Марусов, А.В. Ващук, В.Т.Панюшкин// Тез. Юбилейный сборник работ по коор. химии посв. 75-летию основания КубГУ. Краснодар, 1995. С. 42-46.
7. Панюшкин В.Т. Некоторые аспекты применения метода ЯМР для изучения внутримолекулярных водородных связей в аминокислотах./ В.Т.Панюшкин, А.В. Ващук, М.А. Марусов// Журн. структ. хим. Т. 37. №2. 1996. С. 390-393.
8. Ващук А.В.Изучение внутримолекулярной водородной связи в β -аланине, пролине, треонине и цистеине методом ЯМР./ А.В. Ващук, М.А. Марусов, О.А. Пилюк, В.А. Волынкин, В.Т.Панюшкин// Журн. общей химии. Т. 69 (131) Вып. 10. 1999.С. 1699-1701.
9. Марусов М.А. Влияние внутримолекулярной водородной связи в аминокислотах на комплексообразование ионов РЗЭ./ М.А. Марусов, В.Т.Панюшкин// Тез. XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Ростов-на-Дону, 2001. С. 86.
10. Marusov M.A. Monitoring of forms connecting of metals ions in biological systems/ М.А. Marusov, V.T. Paniushkin// II Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико – химических методов (ядерный магнитный резонанс, хроматография, масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия и их комбинации) для изучения окружающей среды. Ростов – на – Дону, 2003. С. 173.

С

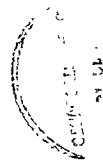
РНБ Русский фонд

2007-4

14162

Заказ №22/09 тираж 100 экз.

Отпечатано: минитипография «Манускрипт» ЧП Трутенько Г.В.
г. Краснодар, ул. Кожевенная, 42
тел. 26-17-70



27 14162