

Тема работы

Исследование спиновых меток на основе триплетного фуллерена

Коллектив

Тимофеев Иван Олегович, лаборант Лаборатории Магнитного Резонанса (ЛМР) МТЦ СО РАН, магистрант 2 года Физического Факультета, кафедра Химической и Биологической Физики, группа 17366

Крумкачева Олеся Анатольевна, к.ф.-м.н., н.с. ЛМР МТЦ СО РАН

Грицан Нина Павловна, д.х.н., профессор, заведующая Лабораторией Механизмов Реакций ИХКГ СО РАН

Федин Матвей Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий ЛМР МТЦ СО РАН

Багрянская Елена Григорьевна, д.ф.-м.н., профессор, директор НИОХ СО РАН

Информация о гранте

Работа выполняется в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-3214.2017.3. Наименование темы: Разработка новых спиновых меток на основе триплетных молекул и их применение в структурных исследованиях биомолекул методами дипольной ЭПР спектроскопии, Организация: НГУ, Руководитель: Крумкачева Олеся Анатольевна

Научное содержание работы

1. Постановка задачи

Квантово-химические расчеты ковалентных комплексов нитроксильного и тритильного радикалов с фотовозбужденным триплетным фуллереном на предмет геометрии и распределения спиновых плотностей для структурных исследований методом ЭПР.

2. Современное состояние проблемы

Метод направленного введения спиновых меток в комбинации с методами дипольной спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) активно применяется последнее десятилетие для исследования структуры аморфных материалов и биомолекул на нанометровой шкале, в тех случаях, когда невозможно установить структуру стандартным методом рентгеноструктурного анализа. Для этого в исследуемую систему селективно вводятся две спиновые метки, связанные между собой диполь-дипольным взаимодействием. Величина этого взаимодействия определяется расстоянием между спиновыми метками и может быть измерена методами дипольной ЭПР спектроскопии. Как правило, до последнего времени с целью последующего применения ЭПР в исследуемые объекты вводились пары нитроксильных спиновых меток ($S=1/2$). Несмотря на широкое использование, нитроксильные радикалы обладают рядом недостатков, которые налагают существенные ограничения на применение метода ЭПР в структурных исследованиях.

Одним из основных недостатков является достаточно быстрое время электронной спиновой релаксации при комнатной температуре, в связи с чем эксперименты с использованием нитроксильных радикалов могут проводиться только при низких (50-80 К) температурах. Не менее важным является ограничение на минимально допустимую концентрацию спиновых меток (~ 10 мкМ), и, соответственно, исследуемых объектов. Как правило, многие крупные биологические комплексы (например, рибосомные субчастицы) плохо растворяются при таких концентрациях. Для того чтобы преодолеть существующие ограничения, ЭПР-лаборатории всего мира, занимающиеся применением ЭПР для структурных исследований, ведут поиски новых спиновых меток.

Научной проблемой, на решение которой направлен проект, является усовершенствование способов изучения структуры материалов и биологических объектов в нанометровом диапазоне с использованием методов импульсного ЭПР. В проекте предлагается исследовать возможности и

перспективность применения спиновых меток принципиально нового типа – фотоиндуцированного триплетного состояния молекулы фуллерена.

В качестве модельных объектов выбраны ковалентные диады нитроксильного и тритильного радикалов с фуллереном. На настоящий момент коллектив располагает экспериментальными результатами структурных исследований модельных объектов методами импульсного ЭПР, в частности теоретически полученными распределениями по расстояниям между спином ($s=1/2$) нитроксильного (третильного) радикала и триплетным фуллереном ($S=1$). Распределения характеризуются средним расстоянием и шириной, обусловленной подвижностью фрагментов комплекса относительно друг друга и пространственными распределениями спиновых плотностей. Для полноты исследования нового типа спиновых меток и корреляции эксперимента и теории необходимо провести квантово-химические расчеты модельных систем для получения информации о геометрии и распределении спиновых плотностей.

3. Подробное описание работы

Квантово-химические расчеты проводились с использованием мощностей кластера НГУ (nusc.nsu.ru) и программы ORCA 4.0.1. Геометрии диад $C_{60}NIT$ и $C_{60}TAM$ были оптимизированы методом BP86 с базисом SVP. Для диады $C_{60}NIT$ был посчитан набор конформаций в газе и растворителе толуоле, проведен анализ колебательных частот и рассчитано распределение спиновой плотности квадруплетного состояния ($S=3/2$). В качестве начальных приближений для расчета были оптимизированы структуры по отдельности спиронитроксильного, тритильного радикалов и триплетной молекулы PCBM. Далее компоненты были соединены максимально распрямленным линкером, и были рассчитаны геометрии диад. Для расчета разных конформаций диады $C_{60}NIT$ была произведена вариация углов линкера.

Для диады $C_{60}TAM$ была произведена оптимизация только одной геометрии, большой размер молекулы не позволил провести расчет набора конформаций.

Для визуализации молекул и распределения спиновой плотности использовалась программа ChemCraft (www.chemcraftprog.com).

4. Полученные результаты

Геометрии диад были оптимизированы методами квантовой химии (Рис. 1). Для диады $C_{60}NIT$ были проведены расчеты колебательных частот. Отсутствие мнимых частот говорит о локальном минимуме полученной геометрии. Набор конформаций диады $C_{60}NIT$ характеризуется похожими расстояниями между центром C_{60} и NO-группой нитроксильного радикала. Полученные из квантово-химической оптимизации расстояния хорошо согласуются со средними экспериментально измеренными расстояниями. В квадруплетном $C_{60}NIT$ было рассчитано распределение спиновой плотности. Подобные вычисления продолжаются для диады $C_{60}TAM$ и будут включены в следующий отчет.

5. Иллюстрации

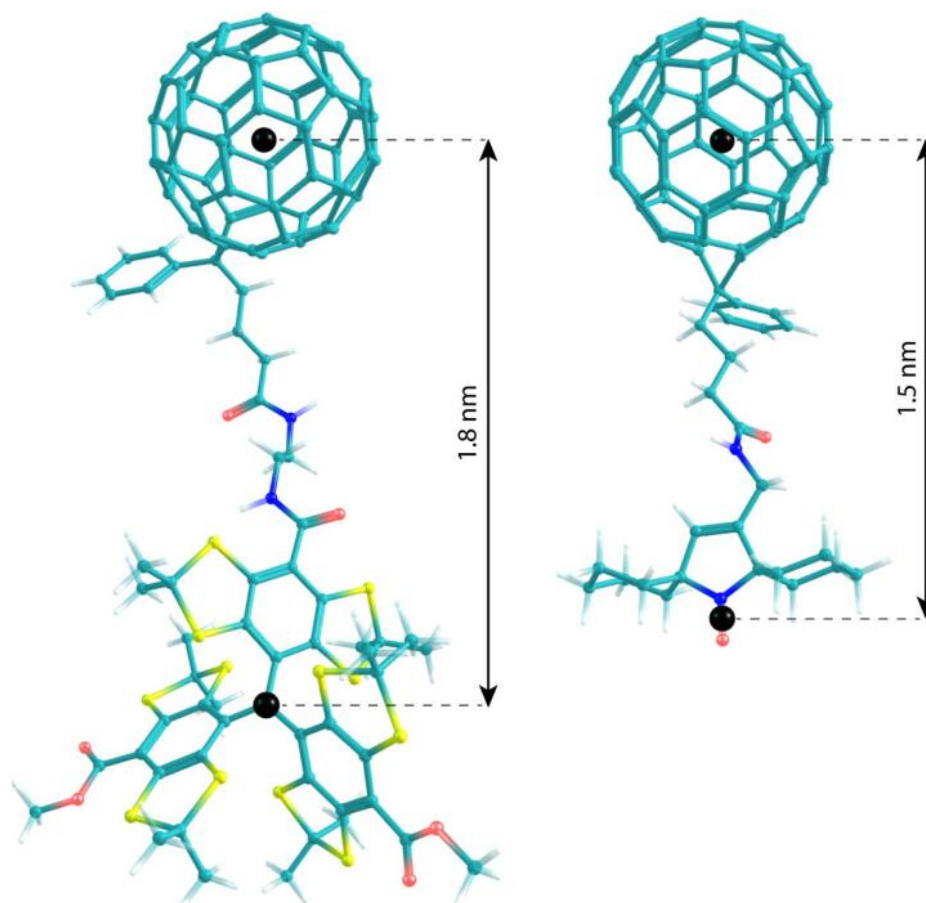


Рис. 1. Квантово-химически оптимизированные геометрии диад $C_{60}TAM$ и $C_{60}NIT$. Указаны расстояния, измеренные между двумя черными сферами, расположенными в центре молекулы C_{60} , на центральном атоме углерода тритила или в центре связи NO нитроксила.

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Расчеты проводились на очереди xl230g9q. Использование предоставленных мощностей кластера позволило существенно сократить время квантово-химических расчетов по сравнению с пользовательским компьютером.

Аннотация

Для обоснования данных, полученных методом дипольной ЭПР спектроскопии, были проведены квантово-химические расчеты геометрии диад фуллерена с спиرونитроксильным ($C_{60}NIT$) и триарилметильным ($C_{60}TAM$) радикалами. В случае диады $C_{60}NIT$ был посчитан набор конформаций, рассчитаны колебательные частоты и получено распределение спиновой плотности квадруплетного состояния. Для диады $C_{60}TAM$ была произведена только геометрическая оптимизация. Полученные из квантовой химии данные коррелируют с экспериментом.