

Тема работы

Исследование спиновых меток на основе триплетного фуллерена

Коллектив

Тимофеев Иван Олегович, м.н.с. Лаборатории ЭПР (ЛЭПР) МТЦ СО РАН, аспирант 1 года Физического Факультета, кафедра Химической и Биологической Физики, группа 19386

Крумкачева Олеся Анатольевна, к.ф.-м.н., н.с. ЛЭПР 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 ЛЭПР 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 (трительного) 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, трительного 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 (Рис. 2). Полученная картина позволяет объяснить достаточно узкие распределения расстояний, полученные экспериментальным методом (PELDOR): спиновая плотность распределена по кольцу, перпендикулярному цепочке, связывающей фуллерен с партнером. Таким образом, стабильный радикал равноудален от всех точек спиновой плотности, что и обеспечивает узость экспериментального распределения по расстояниям.

Ряд расчетов геометрии для диады $C_{60}TAM$ привел к свернутой конформации с расстоянием 1.1 нм между спинами (Рис. 1). Однако в эксперименте PELDOR наблюдаются преимущественно расстояния 1.8 нм. Данное несоответствие объясняется технической невозможностью измерить расстояния, меньшие примерно 1.5 нм. Полученные методом PELDOR расстояния соответствуют неоптимальной геометрии диады. В пользу данного довода также говорит 70% глубина модуляции дипольных осцилляций, тогда как теоретически ожидалось получить число, близкое к 100%. «Невидимые» 30% глубины модуляции могут соответствовать свернутой конформации диады.

5. Иллюстрации

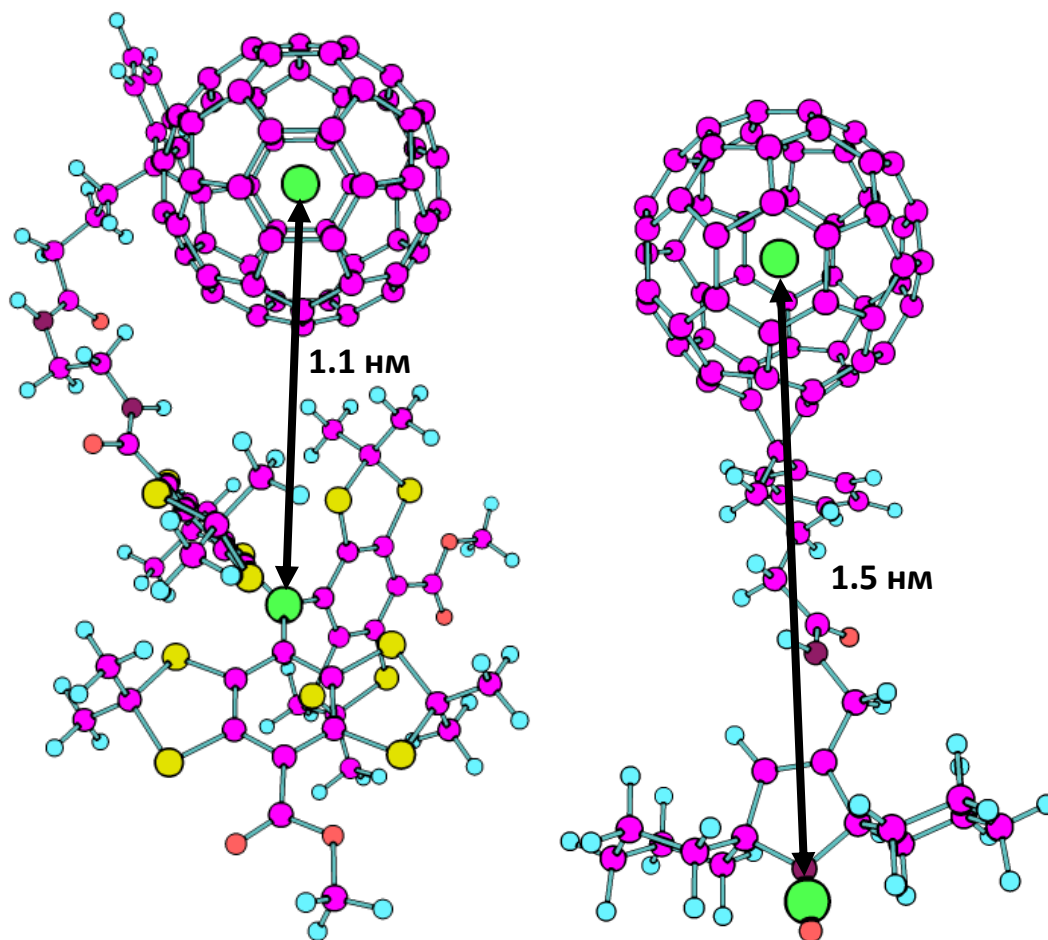


Рис. 1. Квантово-химически оптимизированные геометрии диад C_{60} TAM и C_{60} NIT. Указаны расстояния, измеренные между двумя зелеными шарами, расположенными в центре молекулы C_{60} , на центральном атоме углерода тритила или в центре связи NO нитроксила.

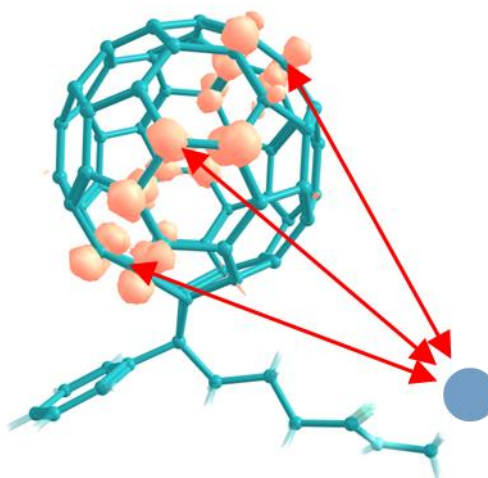


Рис. 2. Распределение спиновой плотности в триплетном C_{60} . Стабильный радикал – партнер фуллерена – обозначен синим шаром. Спиновая плотность обозначена оранжевым, изо-величина спиновой плотности на поверхности составляет 0.005.

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.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. O. A. Krumkacheva, I. O. Timofeev, L. V. Politanskaya, Y. F. Polienko, E. V. Tretyakov, O. Yu. Rogozhnikova, D. V. Trukhin, V. M. Tormyshev, A. S. Chubarov, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin // Triplet Fullerenes as Prospective Spin Labels for Nanoscale Distance Measurements by Pulsed Dipolar EPR // *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 13271–13275.
doi: 10.1002/anie.201904152
Импакт-фактор журнала *Angew. Chem. Int. Ed.* = 12.257 (2018)

Аннотация

Для обоснования данных, полученных методом дипольной ЭПР спектроскопии, были проведены квантово-химические расчеты геометрии диад фуллерена с спиронитроксильным (C₆₀NIT) и триарилметильным (C₆₀TAM) радикалами. В случае диады C₆₀NIT был посчитан набор конформаций, рассчитаны колебательные частоты и получено распределение спиновой плотности квадруплетного состояния. Для диады C₆₀TAM была произведена только геометрическая оптимизация. Полученные из квантовой химии данные коррелируют с экспериментом.