

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – ХИМИЧЕСКИЕ ЗОНДЫ

В. Т. ПАНЮШКИН

Кубанский государственный университет, Краснодар

RARE EARTH ELEMENTS  
ARE THE CHEMICAL PROBES

V. T. PANIUSHKIN

*Some possibilities of rare earth spectroscopy properties usage for the study of coordination center structures were considered. The closest surroundings of metal ions, such as alkali earth, transition and rare earth element ions, in molecules of different complexities, have great practical significance.*

*Рассмотрены некоторые возможности использования спектроскопических свойств ионов редкоземельных элементов для изучения строения координационных центров – ближайшего окружения ионов металлов (щелочноземельных, переходных или редкоземельных) в молекулах различной сложности, имеющих большое практическое значение.*

## ВВЕДЕНИЕ

Основным объектом изучения в химии координационных соединений являются ионы и молекулы, состоящие из центральной частицы (иона металла) и координированных вокруг нее других частиц (лигандов). Строение ближайшего окружения координационного центра (иона металла) весьма сложно, так как комплексная частица окружена со всех сторон другими частицами, в частности среды, и взаимодействует с ними. Определение строения координационного центра в различных агрегатных состояниях – важнейшая задача координационной химии. Одним из методов решения этой задачи является редкоземельное спектроскопическое зондирование [1] – использование физических (спектральных) свойств ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) (La–Lu) для изучения строения их окружения. Например, при изучении комплексообразования “металлов жизни” (щелочноземельных) с биолигандами спектроскопические методы вообще неприменимы, а к ионам переходных металлов применимы лишь некоторые из них и в ограниченной степени [2]. Напротив, при изучении комплексообразования РЗЭ одного и того же координационного центра можно использовать различные ионы РЗЭ для каждого спектроскопического метода. Очень интересным является квазиизоморфное замещение щелочноземельных и переходных металлов ионами РЗЭ. Под квазиизоморфным понимается замещение, при котором зондирующий ион РЗЭ попадает в те же самые координационные узлы, в которых находились замещаемые ионы. Особенно это характерно для комплексообразования с макромолекулами. При этом не происходит ни изменения конформации макромолекул, ни существенного искажения координационного узла. Таким образом, редкоземельное зондирование дает сведения о строении окружения замещаемых ионов. Сопоставление различных спектроскопических характеристик комплексных соединений РЗЭ широко используют в научной литературе [1, 3].

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ОБОЛОЧКИ И СПЕКТРЫ РЗЭ

Кривые (спектры) записывают на приборе как результат взаимодействия излучения с химическим веществом, в

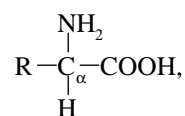
котором происходит перераспределение электронов. Для изучения связи между спектрами и структурой ближайшего окружения трехзарядных редкоземельных ионов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) необходимо рассмотреть простейшую квантово-механическую модель строения электронных оболочек ионов. В соответствии с этой моделью каждое электронное состояние характеризуется пятью квантовыми числами: главным квантовым числом  $n$ , орбитальным и спиновым квантовыми числами  $l$  и  $s$  ( $0 \leq l < n$ ;  $s = 1/2$ ) и их проекциями  $m_l$  и  $m_s$  ( $-l \leq m_l \leq l$ ;  $m_s = \pm 1/2$ ).

Различают  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  и т.д. электронные орбитали в соответствии со значениями 0, 1, 2, 3, 4 и т.д. орбитального углового момента  $l$ . Орбитали с фиксированными значениями  $l$  отличаются друг от друга проекциями  $m_l$ ;  $2l + 1$  орбитали с разными  $m_l$  составляют электронную оболочку. С учетом принципа Паули, запрещающего существование в атоме двух электронов, которые имеют совпадающие значения всех квантовых чисел, на каждой орбитали может быть не более двух электронов, отличающихся значениями  $m_s$ . Таким образом, каждая электронная оболочка состоит не более чем из  $2(2l + 1)$  электронов. Количество электронов на электронных оболочках определяет электронную конфигурацию иона. Для трехзарядных свободных ионов РЗЭ электронной конфигурацией является  $4f^n 5s^2 5p^6$ ,  $0 < n < 14$ , где  $n$  характеризует число электронов на не полностью заполненной  $4f$ -электронной оболочке. При достаточно низких энергиях возбуждения (не более 5 эВ или  $40\,000\text{ см}^{-1}$ ) спектры ионов РЗЭ обусловлены в основном переходами между энергетическими уровнями  $4f^n$ -конфигурации [1]. Для свободных ионов и ионов в сферически симметричном окружении эти уровни определяются прежде всего межэлектронным отталкиванием и спин-орбитальным взаимодействием  $4f$ -электронов. Эти взаимодействия и обусловленные ими энергетические уровни слабо меняются при изменении ближайшего окружения иона РЗЭ. Наличие анионов в ближайшем окружении редкоземельных ионов слабо влияет на  $4f$ -электроны, которые экранированы замкнутыми  $5s$ - и  $5p$ -оболочками, но все же приводит к некоторому расщеплению энергетических уровней  $4f^n$ -электронной конфигурации, которое характеризуется так называемыми параметрами кристаллического поля, зависящими от строения окружения иона РЗЭ. Необходимо отметить, что взаимодействие редкоземельных ионов с окружением в основном является ионным (электростатическим). На языке квантовой химии это означает, что  $4f$ -электронные орбитали слабо участвуют в образовании связей РЗЭ-лиганд в комплексах лантаноидов. Поэтому в оптических спектрах соединений РЗЭ сдвиги линии незначительны, а их интенсивность под влиянием окружения изменяется слабо. Именно это об-

стоятельство и обеспечивает применимость ионов РЗЭ в качестве спектроскопических зондов для изучения структуры окружения в комплексных соединениях.

### РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ

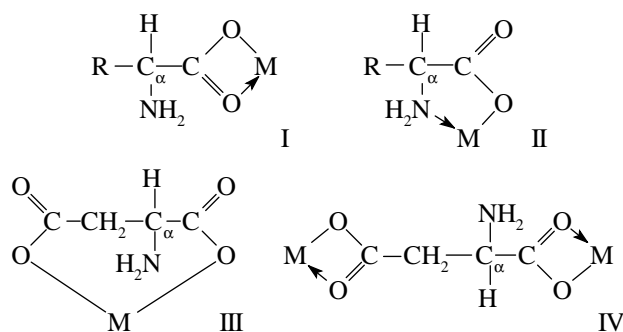
Проблема редкоземельного зондирования аминокислот представляет не только теоретический, но и практический интерес. Как известно, аминокислоты являются компонентами белков, поэтому установление типов координации аминокислот ионами РЗЭ до некоторой степени проливает свет на взаимодействие этих ионов с белками. Структурная формула аминокислот имеет вид



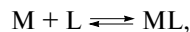
где  $\text{C}_\alpha$  – асимметрический атом углерода.

Изучение редкоземельного зондирования аминокислот автор настоящей работы изложил в монографии [3]. В качестве иллюстраций приведем некоторые примеры. Как известно, все аминокислоты содержат карбоксильную и аминогруппы, с помощью которой они могут связывать ионы металлов, в том числе и РЗЭ. Кроме того, некоторые из них имеют способные к комплексообразованию донорные группы в радикалах.

Таким образом, если не учитывать радикалы, то аминокислоты являются бидентатными лигандами. Возможны различные типы координации аминокислот:



При оценке прочности связи  $\text{Ln}^{3+}$  с лигандом будем использовать простейшее определение константы связи или константы ассоциации ( $K_A$ ):



$$K_A = [\text{ML}] / [\text{M}][\text{L}_0] - [\text{ML}], \quad (1)$$

где  $[\text{ML}]$ ,  $[\text{M}]$  – соответственно концентрации комплексов металл-лиганд и несвязанного зонда,  $[\text{L}_0]$  – исходная концентрация лиганда.

При координации по схеме I аминокислота выступает в роли монодентатного лиганда, подобно любому алифатическому карбоксилату. Поэтому в этом случае константы связи должны быть не больше констант

связи РЗЭ с простыми карбоксилатами. При координации по схеме II происходит замыкание (хелатирование) пятичленного металлоцикла, что должно сделать комплексное соединение более устойчивым. Возрастание константы связи должно сопровождать и координацию по схеме III. И наконец, возможно возрастание констант связи и при координации по схеме IV, хотя в этом случае часто образуются координационные полимеры.

Так как комплексные соединения РЗЭ с аминокислотами плохо кристаллизуются, их полный рентгеноструктурный анализ затруднен. Для проведения структурных исследований применяются косвенные методы.

В работе [3] структурные исследования были проведены методом колебательной спектроскопии. Колебательный спектр наблюдается при поглощении веществом инфракрасного излучения (ИК) или комбинационном рассеянии (КР) света, когда в результате взаимодействия молекул с фотонами  $h\nu$  происходит изменение колебательных состояний, то есть молекулы переходят на другие уровни энергии. Разность энергий состояний, между которыми возникает переход, равна, согласно соотношению Бора:

$$\Delta E = h\nu = hc\omega \quad (2)$$

Волновое число поглощенного ИК-излучения  $\omega$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) при каком-то переходе выражается как разность энергий более высокого  $E'$  и более низкого  $E''$  состояний:

$$\omega = \frac{E' - E''}{hc} \quad (3)$$

В принципе необязательно возможны все мыслимые переходы между различными уровнями. Существуют правила отбора так называемых разрешенных переходов и интенсивностей соответствующих им полос в спектре. Все это определяется свойствами волновых функций  $\psi$ , характеризующих состояния, между которыми происходит переход, и другими квантово-механическими соображениями.

Возвращаясь к проблеме структурной идентификации комплексов аминокислот по ИК-спектрам, подтвержденных теоретическими расчетами, строение комплексов может быть представлено на рис. 1 и 2. Образование циклических (хелатных) комплексов в случае глицина не вызывает сомнений [1], поэтому нами были проведены теоретические расчеты модели (рис. 3).

Опуская физическую трактовку постоянных, вытекающих из данных ИК-спектров, можно сказать, что полученные результаты вполне применимы при различного рода предсказаниях относительно свойств конкретных ионов РЗЭ и их комплексов.

Другим примером редкоземельного зондирования является метод лантаноидного сдвигающего реагента (ЛСР) в ЯМР-спектроскопии. Несколько слов о самом

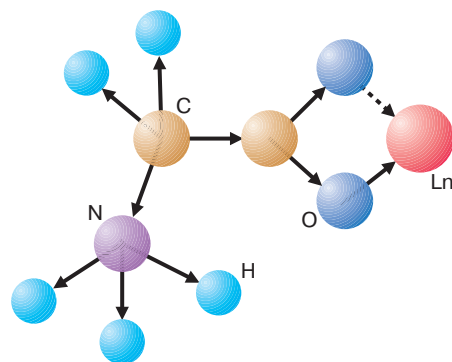


Рис. 1. Модель фрагмента молекулярного комплекса РЗЭ с глицином. На рис. 1 и 2 стрелками обозначены направления валентных связей, пунктиром – направления донорно-акцепторной связи

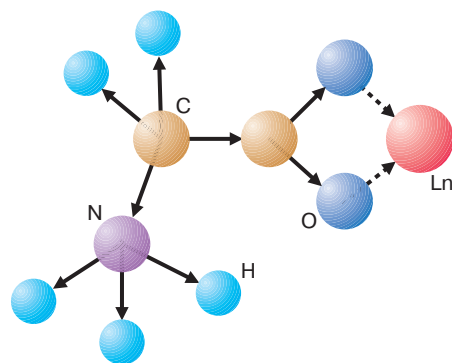


Рис. 2. Модель фрагмента молекулярного комплекса РЗЭ с бидентатной координацией по карбоксильной группе

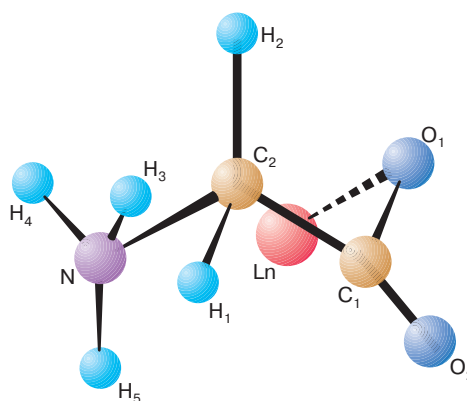


Рис. 3. Модель моноглицината РЗЭ с глицином, не имеющего элементов симметрии

принципе ЯМР. Как и в любом другом спектроскопическом методе, переходы между энергетическими, в данном случае спиновыми, уровнями сопровождаются изменением энергии системы согласно уравнению Бора (2), то есть могут происходить с испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения с частотой  $\nu$ . При одинаковой заселенности уровней никаких сигналов ЯМР не будет наблюдаться, так как вероятность переходов в обоих направлениях одинакова. Для возбуждения переходов на образец, помещенный в постоянное однородное магнитное поле, необходимо воздействовать электромагнитным полем. Резонансное поглощение электромагнитного излучения происходит при условии, что вектор осциллирующего магнитного поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля  $B_v \perp B$ . И для рассматриваемой системы выполняется равенство:

$$h\nu = g_n \beta_n B, \quad (4)$$

представляющее так называемое условие ядерного магнитного резонанса. Здесь  $\beta_n$  – магнитный момент протона,  $g_n$  – ядерный  $g$ -фактор (безразмерная постоянная). Порядок значений разности энергий спиновых состояний ядер в магнитных полях таков, что резонансные частоты лежат в радиодиапазоне (1–100 МГц), поэтому спектроскопия ЯМР относится к методам радиоспектроскопии. Существует достаточно подробная квантово-механическая теория спектров ЯМР. На практике определяют величину  $\delta$  (сдвиг сигнала ЯМР образца относительно выбранного эталона), называемую химическим сдвигом. Довольно часто определение химического сдвига ядра затруднено перекрыванием сигналов других ядер или уширением линий.

Применение ЛСР основано на том, что соединения РЗЭ, добавленные в раствор органических соединений (в частности, аминокислот), вызывает сдвиги линий спектра ЯМР: сигналы протонов органических субстратов удаляются от сигналов примесей в растворителях, а также от сигналов ядер самого ЛСР. Наиболее удобно применять ЛСР-хелаты, потому что они чаще координируют субстраты только по аминокруппам и не координируют карбоксилы и оксигруппы. Это облегчает анализ результатов. В результате добавки ЛСР сигнал каждого протона (или группы протонов) в спектре наблюдается отдельно, его можно отнести к определенному протону или группе. Используя спектры ЯМР соединений, модифицированных ЛСР, можно успешно решить несколько задач: получить информацию о локализации функциональных групп идентифицируемых веществ, определить конформацию нежестких молекул, определить количество тех или иных стереоизомеров в растворе и т.д.

## ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

Исследование спектральных свойств ионов РЗЭ широко используют при изучении сложных химических систем, играющих большую роль в биологических процессах, а также при замене на РЗЭ “металлов жизни”.

В биологических системах все процессы протекают в водной среде, где много различных катионов и анионов. Поэтому замена друг на друга ионов металлов с различными зарядами может происходить без заметных изменений структур. Ионы лантаноидов способны практически изоморфно замещать двухзарядные ионы металлов. Чаще всего РЗЭ используют как заместители кальция и в несколько меньшей степени магния, которые являются весьма важными по механизмам своего функционирования. В то же время кальций и магний – ионы практически “немые”: они диамагнитны и изучать их можно только химическими и радиационными методами. Как указано выше, РЗЭ координируются преимущественно кислородными лигандами, что характерно и для кальция. Это позволяет РЗЭ заменять кальций во многих сложных системах [5]. Рассмотрим взаимодействие ионов РЗЭ с нуклеотидами.

Нуклеотиды состоят из азотистых оснований, сахаров и фосфатов. В организме нуклеотиды взаимодействуют с ионами щелочноземельных металлов. Представляет интерес замена этих ионов на редкоземельные, особенно при изучении комплексов АТФ.

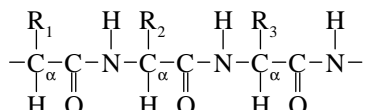
Главной причиной изучения взаимодействий ионов  $Ln^{3+}$  с нуклеотидами был интерес к конформации этих соединений в растворе. Конформацию изучали методом сдвигающих реагентов. Взаимодействие с ионами  $Ln^{3+}$  не изменяет конформации молекул. В данном случае в этом убедились по неизменяемости картины расщепления сигналов ЯМР в присутствии сдвигающего реагента, а также по отсутствию диамагнитного сдвига в присутствии  $La^{3+}$  и  $Lu^{3+}$ . Затем были измерены сдвиги различных сигналов в присутствии сдвигающего реагента. Считая, что ионы  $Ln^{3+}$  координированы фосфатом, вычисляли сдвиги для каждого набора возможных конформаций и сравнивали с наблюдаемыми величинами.

Поскольку при нейтральных рН комплексы лантаноидов чаще всего нерастворимы, для исследования конформации нуклеотидов в этом случае использовали в качестве сдвигающих реагентов комплексы с ЭДТА. Сдвиги сигналов протонов при использовании этого сдвигающего реагента практически полностью совпадали со сдвигами при употреблении солей лантаноидов. На рис. 4 представлен спектр цикло-АМФ при отсутствии и в присутствии сдвигающего реагента (соли диспрозия). Спектр является хорошей иллюстрацией увеличения возможности идентификации сигналов

ПМР: в присутствии диспрозия разрешены сигналы всех восьми протонов в спектре АМФ.

Следует отметить исследования координации ионов РЗЭ с АТФ и АДФ в связи с важной биологической ролью этих соединений [1–5]. Изучение таких реакций крайне важно для выяснения роли металлов в переносе фосфата.

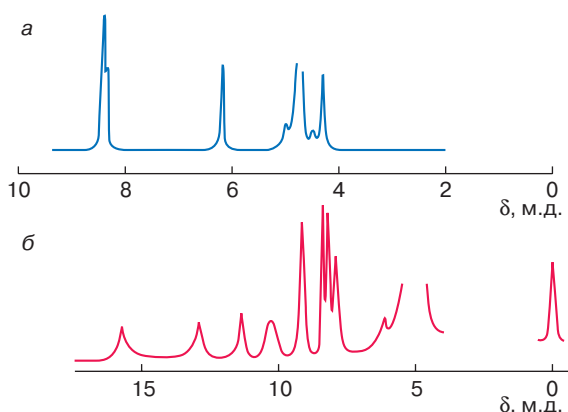
Другим важным аспектом обсуждаемой проблемы является изучение особенностей координации РЗЭ с белками:



Как видно, белки представляют собой полимеры, получаемые из аминокислот при образовании пептидной связи ( $R_1, R_2, R_3$  – радикалы аминокислот). Общность строения всех белков позволяет рассмотреть структурные закономерности комплексообразования белков с ионами РЗЭ, а также проявление этого комплексообразования в спектрах РЗЭ. В частности, это открывает возможность понять природу взаимодействия ионов РЗЭ и кальция с мембранами.

Подводя итоги тому, что известно о связи ионов РЗЭ с белками, можно сказать, что константы связи лежат в пределах  $10^4$ – $10^5$ . Центры связывания лантаноидов в белках содержат по крайней мере одну карбоксильную группу. Кроме того, с РЗЭ связываются карбонильные группы полипептидной цепи. Удастся определить как место связывания иона кальция, так и место координации иона РЗЭ, а также дополнительно координирующиеся молекулы воды.

Таким образом, по-видимому, нет оснований сомневаться в том, что в большинстве белков лантаноиды могут замещать кальций изоморфно.



**Рис. 4.** Действие сдвигающего реагента на спектр ПМР цикло-АМФ: а – цикло-АМФ (25 мМ, рН 2); б – цикло-АМФ (25 мМ, рН 2) + 43 мМ Dy(3+)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из преимуществ использования редкоземельного зондирования является возможность применения нескольких физических методов при исследовании одного иона РЗЭ, а также изоморфность соединений по ряду РЗЭ, позволяющих применять эти методы для изучения одной и той же структуры.

Существуют различные методологические подходы при постановке исследований. На первом этапе прежде всего необходимо убедиться в наличии химической связи лиганд–РЗЭ (это могут быть методы оптической или ЯМР-спектроскопии). Следующий этап – определение изоморфности РЗЭ и ионов других металлов по изменению спектральных свойств. И хотя константы связи РЗЭ немного больше, чем для кальция и магния, в наших работах [6] делается попытка оценить эффект совместного присутствия этих ионов в различных системах. Если эксперимент показывает, что константы связи РЗЭ с интересующими нас лигандами малы (сравнимы с константами связи кальция или магния), то необходимо изменять условия комплексообразования. Разумеется, изучение процессов комплексообразования (особенно в растворе) сложно из-за наличия многих частиц, поэтому мы стремимся использовать компьютерное моделирование, чтобы отчасти сузить рамки химического и физического эксперимента. И конечно же, мощным инструментом исследования являются сами методы, которые постоянно совершенствуются. Все это позволяет считать, что использование редкоземельного зондирования в химических исследованиях далеко не исчерпало свои возможности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 348 с.
2. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наук. думка, 1976. 144 с.
3. Панюшкин В.Т. Спектроскопия координационных соединений РЗЭ. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1984. 122 с.
4. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47, № 3. С. 712.
5. Золин В.Ф., Коренева Л.Г., Букликский В.Д., Панюшкин В.Т. // Биофизика. 1981. Т. 26, № 4. С. 615.
6. Ващук А.В., Сухно И.В., Панюшкин В.Т. // Координац. химия. 1998. Т. 24, № 9. С. 719.

Рецензент статьи А.Р. Кауль

\* \* \*

Виктор Терентьевич Панюшкин, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Кубанского государственного университета. Область научных интересов – координационная химия, физические методы исследования веществ. Автор и соавтор двух монографий и более 200 научных статей.