

МАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ ОКСИДА АЗОТА И СУПЕРОКСИД-АНИОНА В СИЛЬНОМ ПОЛЕ

© 2011 г. Т. Ю. Карогодина, С. В. Сергеева, Д. В. Стась, У. Е. Штайнер (U. E. Steiner)

Представлено академиком Ю.Н. Молиным 08.07.2010 г.

Поступило 22.07.2010 г.

Изучение влияния магнитных полей на химические реакции привлекает исследователей по многим причинам. Это позволяет оказывать контролируемое влияние на процесс рекомбинации радикальных частиц, а также дает возможность посредством этого влияния выявлять важнейшие физические характеристики реагирующих радикальных частиц.

Действие магнитного поля на химические реакции связывают с его способностью менять вероятность рекомбинации радикальных пар, индуцируя синглет-триплетное смешивание ($S-T$ -смешивание) спиновых состояний радикальной пары за счет разницы g -факторов радикалов или наличия сверхтонкого взаимодействия в радикальной паре [1].

Особое место среди объектов для изучения влияния магнитного поля на химические реакции занимают радикальные реакции в биохимических системах, в которых короткоживущие радикальные частицы являются промежуточными продуктами [2]. Однако сложность биологических си-

стем и неоднозначность получаемых результатов вынуждают исследователей создавать все более простые модельные системы с участием биологически важных радикальных частиц для изучения влияния магнитного поля на химические реакции с их участием [3, 4].

В настоящей работе предложена модельная система для наблюдения и исследования магнитных эффектов в реакции рекомбинации радикалов оксида азота NO^\bullet и супероксид-аниона $\text{O}_2^{\bullet-}$, которые играют важную роль в жизнедеятельности живых систем [2]. В качестве источника радикальной пары использован 3-морфолиносиднонимин (SIN-1) – известный донор оксида азота в водных растворах. Процесс разложения SIN-1 и образования радикальной пары $\text{NO}^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ представлен на схеме 1 [5]. Радикалы NO^\bullet и $\text{O}_2^{\bullet-}$ могут рекомбинировать практически с диффузионно-контролируемой скоростью, давая диамагнитный продукт – пероксинитрит ONOO^- (PON).

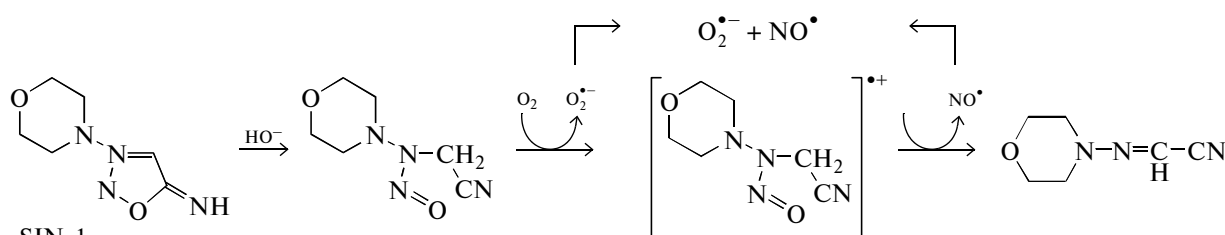


Схема 1

Мы полагаем, что магнитное поле способно вмешиваться в процесс рекомбинации радикалов

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск
Новосибирский государственный университет
University of Konstanz (Germany)

оксида азота и супероксид-аниона. Однако для этого эволюция спиновых состояний в результате действия магнитного поля должна быть более эффективной по сравнению с быстрой парамагнитной релаксацией, характерной для данных частиц. Времена парамагнитной релаксации для таких малых линейных радикалов из-за сильной спин-орбитальной связи (для NO $\Lambda = 120 \text{ см}^{-1}$ [6]), вероятно, близки к характерным временам переориентации молекул в среде (1–10 столкно-

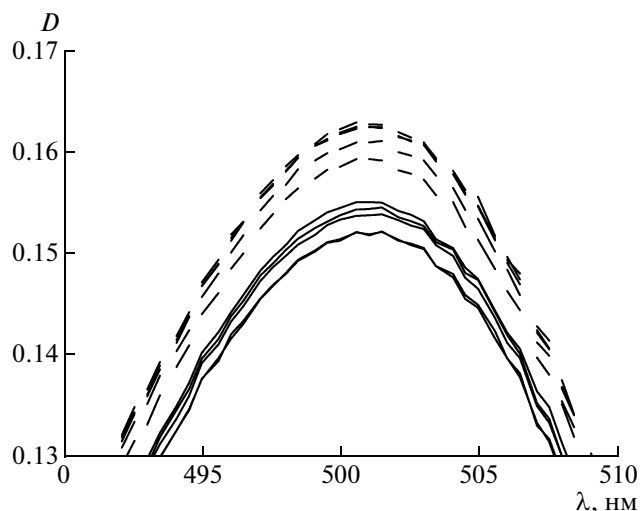


Рис. 1. Спектры поглощения образцов в магнитном поле с $B = 18$ Тл.

вений) и составляют $\sim 10^{-11} - 10^{-12}$ с. Это означает, что магнитное поле должно осуществить $S-T$ -смешивание за короткие времена существования спинового состояния радикальной пары. Такие времена $S-T$ -смешивания могут достигаться в полях с индукцией магнитного поля $\sim 1 - 10$ Тл по Δg -механизму (Δg для пары радикалов NO^\bullet и O_2^- составляет ~ 1 [6, 7]).

В этом сообщении представлены результаты установления зависимости выхода продукта рекомбинации PON от напряженности магнитного поля в результате разложения SIN-1. Для определения выхода PON использовали реакцию PON с дигидрородамином-123 (DHR-123), в результате которой образуется устойчивый продукт родамин-123 (RH-123) с характерной полосой поглощения ($\epsilon_{(500 \text{ нм})} = 78800$) [8]. Для каждого эксперимента из общей смеси исходных реагентов готовили 5–6 образцов, которые инкубировали в магнитном поле, и 5–6 контрольных образцов. Магнитный эффект определяли как разницу величин средней оптической активности RH-123 в двух группах образцов по окончании реакции (12–24 ч):

$$\varphi = \frac{\bar{D}_m - \bar{D}_c}{\bar{D}_c} \cdot 100\%,$$

где \bar{D}_m и \bar{D}_c – средняя оптическая плотность образцов в максимуме полосы поглощения (500 нм), пропорциональная выходу RH-123 в магнитном поле и контрольных образцов соответственно.

На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов, инкубированных в магнитном поле (штриховые линии), и контрольных образцов (сплошные линии) для одного из экспериментов с индукцией магнитного поля (B), равной 18 Тл.

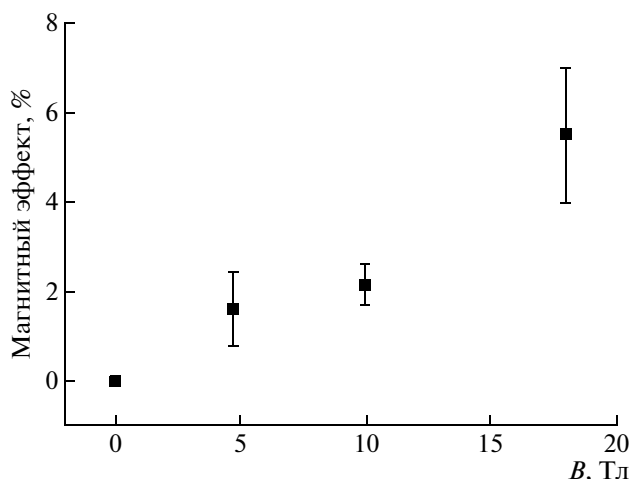


Рис. 2. Экспериментальная зависимость магнитного эффекта от индукции магнитного поля (B). При $B = 0$ эффект положен равным нулю.

На рис. 2 показаны результаты экспериментов в магнитных полях с B , равной 4,7, 10 и 18 Тл.

В магнитном поле с индукцией 4,7 Тл были проведены 8 экспериментов с 6 образцами в магнитном поле и с 6 контрольными образцами (6 + 6) в каждом отдельном эксперименте (всего 96 образцов). В магнитном поле с $B = 10$ Тл были проведены 4 эксперимента, каждый из которых включает (5 + 5) образцов (всего 40 образцов). В магнитном поле с $B = 18$ Тл были проведены 7 экспериментов, каждый из которых включает в себя (5 + 5) образцов (всего 70 образцов). Значение магнитного эффекта и его стандартное отклонение для серии экспериментов рассчитывали путем усреднения по всем магнитным эффектам, полученного при одних и тех же величинах напряженности магнитного поля. Более детально методики проведения и анализа экспериментов описаны в работе [9].

В результате экспериментов найдено, что выход RH-123 в изучаемой системе зависит от напряженности магнитного поля. Таким образом, в процессе разложения SIN-1 впервые установлено наличие магниточувствительной стадии, приводящей при наличии магнитного поля к разному выходу PON и как следствие – к разному выходу RH-123 в растворе. Мы связываем наблюдаемый эффект с изменением скорости рекомбинации радикальной пары оксида азота и супероксид-аниона в результате значительной разницы их g -факторов.

Поскольку радикалы NO^\bullet и O_2^- , образующиеся в результате разложения SIN-1, появляются с некоторой задержкой по времени относительно друг друга [10], следует ожидать, что радикальные пары возникают не в клетке, как это бывает, на-

пример, в случае термического разрыва связи в молекуле [1], а диффузионно. Однако из-за столь коротких времен релаксации, нарушающих исходную спиновую корреляцию в паре, можно говорить о том, что характер образования радикальной пары неважен. Это позволяет ожидать наличия магнитных эффектов и в других системах с радикалами оксида азота и супероксид-аниона, в том числе биохимических системах, таких как NO-синтазная система [11] и др. Можно также считать, что для наличия магнитных эффектов в паре NO^{\cdot} и $\text{O}_2^{\cdot-}$ требуются достаточно сильные магнитные поля (1–10 Тл), обеспечивающие эффективное S–T-смешивание за доступные времена релаксации порядка пикосекунд. Магнитные поля такой силы может обеспечить либо внешний магнит, как реализовано в настоящей работе, либо внутренний усилитель магнитного поля, например частиц биогенного железа [12]. Стоит также ожидать роста магнитного эффекта для данной пары в структурно-организованных средах вследствие снижения ориентационной подвижности молекулы, что имеет место в клеточных структурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Немецкого научно-исследовательского фонда (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Международной учебной научно-исследовательской группы 667 (Университет г. Констанс, Германия), Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой

поддержке ведущих научных школ (грант НШ-4249.2010.3), Отделения химии и наук о материалах РАН (грант 5.1.6, 2010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steiner U.E., Ulrich T. // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 51–147.
2. Timmins G.S., Davies M.J. // Electron Paramagn. Reson. 1998. V. 18. P. 1–49.
3. Maeda K., Henbest K.B., Cintolesi F. et al. // Nature. 2008. V. 453. P. 387–390.
4. Afanasyeva M.S., Taraban M.B., Purtov P.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 8651–8658.
5. Singh R.J., Hogg N., Joseph J. et al. // Arch. Biochem. and Biophys. 1999. V. 361. № 2. P. 331–339.
6. Mills P.D.A., Western C.M., Howard B.J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3331–3338.
7. Bielski H.J., Gebicki J.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 796–798.
8. Crow J.P. // Nitric Oxide. 1997. V. 1. № 2. P. 145–157.
9. Karogodina T.Y., Sergeeva S.V., Stass D.V. // Appl. Magn. Reson. 2009. V. 36. P. 195–208.
10. Hogg N., Darley-Usmar V.M., Wilson M.T. et al. // Biochem. J. 1992. V. 281. P. 419–424.
11. Alderton W.K., Cooper C.E., Knowles R.G. // Biochem. J. 2001. V. 357. P. 593–615.
12. Kirschvink J.L., Jones D.S., McFadden B.J. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. A New Biomagnetism. N. Y.: Plenum Press, 1985. 685 p.