

Модифицированная программа STALABS-M для моделирования параметров комплексов в растворах по данным физико-химических методов

Крутиков А.А., Бухаров М.С., Гилязетдинов Э.М.,
Серов Н.Ю., Штырлин В.Г.

Казань 2022

Крутиков Александр Александрович

разработчик C++, к.х.н.

Почта: i@aakrutikov.ru

github: sanblch

Диссертация: Термодинамика, стереоселективность
образования и структура гомо- и гетеролигандных комплексов
никеля(II) с аминокислотами.

Эта презентация: <https://sanblch.github.io/mmm2022.pdf>

Прямая задача расчета равновесного состава

Уравнение реакции общего вида:



Уравнение закона действующих масс:

$$[A_{ij}] = \exp(\theta_j + \sum_l^{m_l} \nu_{jl} * \ln[B_{il}]) \text{ или } [A_{ij}] = \beta_j * \prod_l^{m_l} [B_{il}]^{\nu_{jl}} \quad (2)$$

Уравнение материального баланса:

$$c_{jl} = \sum_j^M \nu_{jl} * [A_{ij}] \quad (3)$$

$[A_{ij}]$ - равновесная концентрация формы A_j , β_j - элемент вектора натуральных логарифмов констант равновесия в j -ой реакции, $\theta_j = \ln \beta_j$, ν_{jl} - стехиометрический коэффициент компонента B_l в j -ой реакции для l -ой частицы, $[B_{il}]$, c_{il} - равновесная и общая концентрация l -ой базисной частицы в i -ом эксперименте

Пример матрицы стехиометрии

матрица стехиометрии

$\lg\beta$

равновесие

1	1	0	0	0	$\text{Ni}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$
2	0	1	0	0	$\text{HisH}_3^{2+} = \text{HisH}_3^{2+}$
3	0	1	-1	-1.9860	$\text{HisH}_3^{2+} - \text{H}^+ = \text{HisH}_2^+$
4	0	1	-2	-8.2510	$\text{HisH}_3^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{HisH}$
5	0	1	-3	-17.454	$\text{HisH}_3^{2+} - 3\text{H}^+ = \text{His}^-$
6	0	1	-4	-34.754	$\text{HisH}_3^{2+} - 4\text{H}^+ = \text{HisH}_1^{-2}$
7	1	1	-2	-5.32847	$\text{Ni}^{2+} + \text{HisH}_3^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{HisH})^{2+}$
8	1	1	-3	-8.7771	$\text{Ni}^{2+} + \text{HisH}_3^{2+} - 3\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})^+$
9	1	2	-4	-13.8245	$\text{Ni}^{2+} + \text{HisH}_3^{2+} - 4\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{HisH})_2^{2+}$
10	1	2	-5	-14.6652	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HisH}_3^{2+} - 5\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})(\text{HisH})^+$
11	1	2	-6	-19.4300	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HisH}_3^{2+} - 6\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})_2$
12	1	2	-7	-32.5000	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HisH}_3^{2+} - 7\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})(\text{HisH}_1)^-$
13	1	2	-8	-46.0000	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HisH}_3^{2+} - 8\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{HisH}_1)_2^{2-}$
14	1	3	-8	-27.2650	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{HisH}_3^{2+} - 8\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})_2(\text{HisH})$
15	1	3	-9	-14.9030	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{HisH}_3^{2+} - 9\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{His})_3^-$
16	1	0	-1	-9.0300	$\text{Ni}^{2+} - \text{H}^+ = \text{Ni}(\text{OH})^+$
17	1	0	-2	-19.4500	$\text{Ni}^{2+} - 2\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{OH})_2$
18	1	0	-3	-30.6700	$\text{Ni}^{2+} - 3\text{H}^+ = \text{Ni}(\text{OH})_3^-$

металл лиганд протон

Расчет данных рН-метрии

Выражение функции Бьеррума в общем виде:

$$n_i^{\text{теор.}} = \frac{c_{iH} - [B_{iH}]}{c_{iL}} \quad (4)$$

Выражение функции Бьеррума для экспериментального вычисления:

$$n_i^{\text{эксп.}} = \frac{\frac{10^{\lg[B_{iH}] * (V_0 + \Delta V_i)}}{f_H} - c_0^T * \Delta V_i - \frac{10^{\lg K_w - \lg[B_{iH}] * (V_0 + \Delta V_i)}}{f_{OH}}}{c_{iL} * V_0} + \alpha \quad (5)$$

V_0 - исходный объем раствора, ΔV_i - добавленный объем титранта, c_0^T - общая концентрация титранта, f_H, f_{OH} - коэффициенты активности протона, гидроксид-иона, α - степень оттитрованности лиганда, L, H - индексы лиганда, протона.

Расчет данных спектрофотометрии

Функция отклика для метода многоволновой спектрофотометрии:

$$D^M = C^M * E \quad (6)$$

D^M - матрица поглощения системы, приведенная к единице концентрации поглощающей частицы, размерности $N \times W$ (W - количество длин волн), C^M - матрица массовых долей поглощающих частиц размерности $N \times S$ (S - количество поглощающих частиц), E - матрица молярных коэффициентов экстинкции размерности $S \times W$.

Расчет молярных коэффициентов экстинкции:

$$E = (C^M)^{-1} * D^M, N = W \quad (7)$$

$$E = ((C^M)^T * C^M)^{-1} * (C^M)^T * D^M, N \neq W \quad (8)$$

FNNLS - метод быстрых неотрицательных наименьших квадратов:

$$r = (C^M)^T * D^M - (C^M)^T * C^M * E, \quad (9)$$

r - вектор невязок.

Расчет спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер растворителя

Парамагнитные вклады (ρ) в измеряемые времена релаксации T_1 и T_2 от M химических форм:

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1(A)}} = \sum_{j=1}^M K_{1j} * [A_j] \quad (10)$$

$$\frac{1}{T_{2\rho}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2(A)}} = \sum_{j=1}^M K_{2j} * [A_j] \quad (11)$$

$T_{1(A)}$, $T_{2(A)}$ - времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер в чистом растворителе A_0

Расчет спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер растворителя

Молярные коэффициенты спин-решеточной и спин-спиновой релаксации:

$$K_1 = \sum_{n=0}^{q-1} \frac{P'_{(n)}}{\tau_{(n)} + T_{1(n)}} \quad (12)$$

$$K_2 = \sum_{n=0}^{q-1} \frac{P'_{(n)}}{\tau_{(n)}} * \frac{T_{2(n)}^{-2} + T_{2(n)}^{-1} * \tau_{(n)}^{-1} + \Delta\omega_{(n)}^2}{(T_{2(n)}^{-1} + \tau_{(n)}^{-1})^2 + \Delta\omega_{(n)}^2} \quad (13)$$

$n = \overline{1, q}$, q - число неэквивалентных позиций,

$P'_{(n)} = P_{(n)}/[A_j]$, $P_{(n)}$ -вероятности пребывания ядер растворителя в n -ом положении формы A_j , $\tau_{(n)}$ - время жизни этих ядер в соответствующем положении, $T_{1(n)}$, $T_{2(n)}$ - времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ядер в n -ом положении, $\Delta\omega_{(n)}$ - разность ларморовых частот прецессий ядер между A_0 и n -ым положением формы A_j .

Расчет спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ядер растворителя

Время жизни ядер растворителя в n -ом положении:

$$\tau_{(n)}^{-1} = k_0^{(n)} + \sum_{m=1}^{M_{(n)}} k_m^{(n)} * [A_{m(n)}] \quad (14)$$

$k_0^{(n)}, k_m^{(n)}$ - константы скорости реакций химического обмена первого и второго кинетического порядков без активации и с активацией некоторыми химическими формами, которые выделены в подмножества $\{A_{m(n)}, m = \overline{1, M_{(n)}}\}$ для каждого значения n .

Расчет целевой функции

Основное выражение целевой функции:

$$\Phi(\eta, \theta) = \sum_{k=1}^s \sum_{i=1}^{N_k} \frac{w_{ii} * (F_i^{\text{эксп.}} - F_i^{\text{теор.}})^2}{N_k - D} \quad (15)$$

η - набор спектральных, релаксационных и кинетических параметров N_k - число экспериментальных точек k -ого метода, $N = \sum_{k=1}^s N_k$, D - число подбираемых параметров, w_{ii} - статический вес, дающийся соотношением $w_{ii} = 1/(\sigma^2 * F_{ki}^{\text{эксп.}} * F_{ki}^{\text{теор.}})$, σ_0 - ошибка метода.

R-фактор Гамильтона:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_i^N w_{ii} * (F_i^{\text{эксп.}} - F_i^{\text{теор.}})^2}{\sum_i^N w_{ii} * (F_i^{\text{эксп.}})^2}} \quad (16)$$

Расчет спектров поглощения

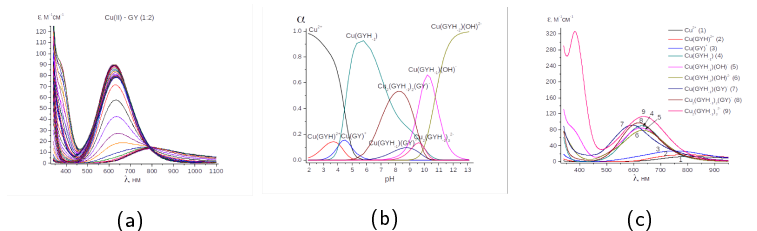
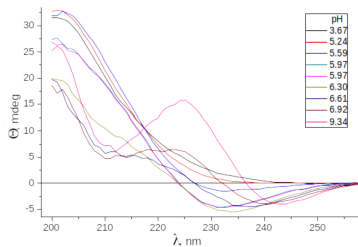
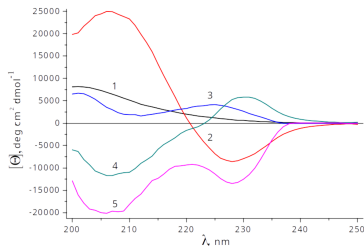


Рис.1 : (а) Спектры поглощения растворов при различных pH, (б) распределение долей накопления комплексов (α) в зависимости от pH в системе медь(II) – глицил-L-тирозин (GY·H) (1:2) в условиях СФ-титрования; (с) Реконструированные индивидуальные спектры поглощения комплексных форм меди(II) с глицил-L-тиозином (GY·H); $c_{Cu(II)} = 3.90410^{-3}$ М, $c_{GYH} = 8.10810^{-3}$ М; T = 298 К, 1.0 М KNO_3

Расчет КД спектров



(a)



(b)

Рис.2 : Экспериментальный КД спектр (a) и реконструированный КД спектр индивидуальные спектры комплексов (b) в системе цинк(II) – L-цистеин 25.0 °C на фоне 0.15 M NaCl: 1 – $CysH_2$, 2 – $Zn(Cys)$, 3 – $Zn(Cys)_2^{2-}$, 4 – $Zn_2(Cys)_2(CysH)^-$, 5 – $Zn_4(Cys)_6^{4-}$.

Расчет параметров ЯМ релаксации

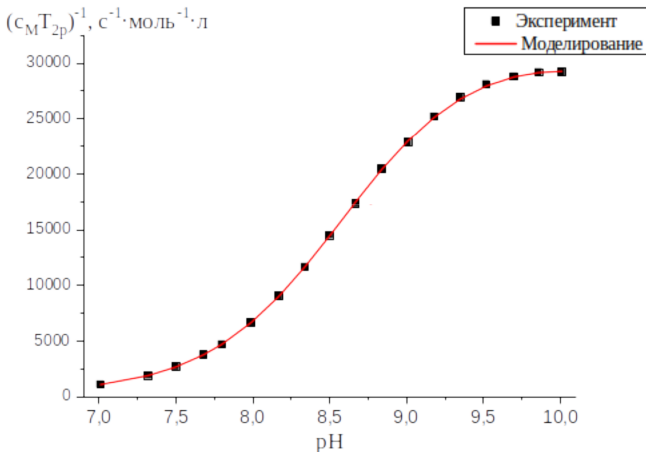


Рис.3 : Зависимость молярного коэффициента спин-спиновой релаксации $(2)^{-1}$ от pH в системе медь(II) – L-аргинин при соотношении металл/лиганд 1:20, $T = 37^\circ \text{C}$; $c_{Cu(II)} = 5.0110^{-3} \text{ M}$, $c_{L-Arg} = 1.00010^{-1} \text{ M}$, 0.15 M NaCl .

Оценка равновесных концентраций форм в многокомпонентной системе

Постановка задачи

1. Создать систему из 12 компонентов по данным 10 тройных систем
2. Добавить в систему бис-комплексы с теоретически рассчитанными константами
3. Рассчитать равновесные концентрации

Оценка равновесных концентраций форм в многокомпонентной системе

Итоги

1. Матрица стехиометрии 166x13
2. Утилиты по работе с матрицами стехиометрии (объединение, упорядочивание)
3. toml-конфиг для сборки сложных систем из более простых
4. Визуализация matplotlib

Оценка равновесных концентраций форм в многокомпонентной системе

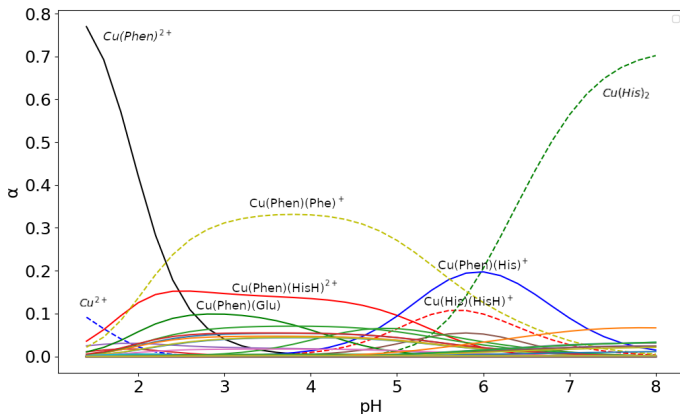
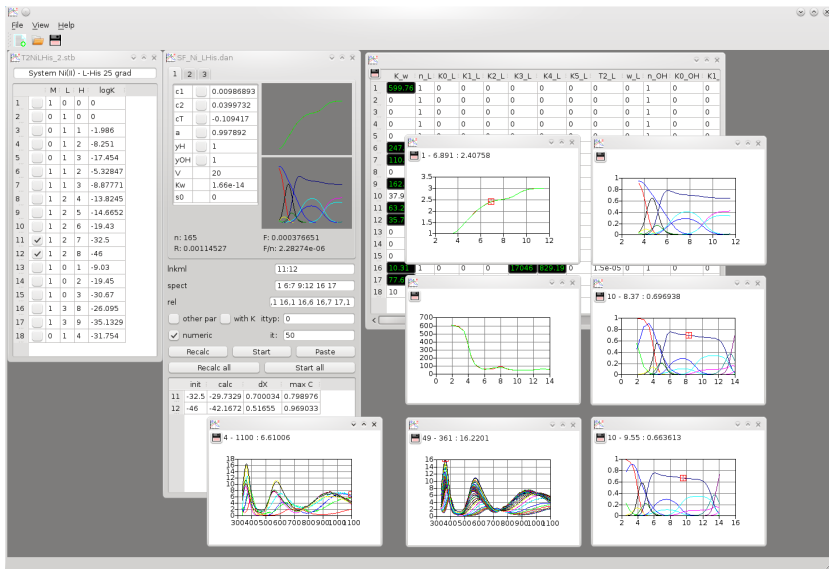


Рис.4 : Диаграмма распределения комплексных форм в системе медь(II) – 1,10-фенантролин (Phen) – 10 природных аминокислот в широком диапазоне pH (минорные формы не обозначены) на фоне 0.15 М NaCl при $T = 37.0^\circ \text{C}$. Концентрации меди(II) и Phen составляют 0.001 М, остальных десяти аминокислот – 0.1 М.

Вариант интерфейса программы



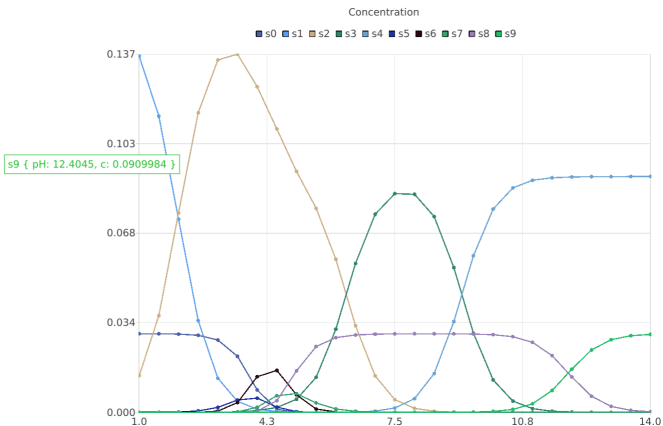
Демо-версия для браузера

<https://github.com/sanblch/nilcc>

Edit

```
1 0 0 0
0 1 0 0
0 1 1 -1.986
0 1 2 -8.251
0 1 3 -17.454
1 1 2 -5.27839
1 1 3 -8.8797
1 2 5 -14.8007
1 2 6 -19.4548
1 2 7 -31.3681
```

0.030,15
-1 -1



Благодарю за
внимание!