

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Ю. И. БРАТУШКО, И. Л. ЗАЦНЫ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДВУЯДЕРНЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Координационные соединения Co(II) с молекулярным кислородом представляют собой простые модели природных носителей молекулярного кислорода. Известно несколько работ, посвященных исследованию кинетики и механизма процессов оксигенирования координационных соединений Co(II) с аммиаком, аминами, пептидами и гистидином ⁽¹⁾, а также дальнейших превращений кислородных комплексов.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики и механизма процессов медленных превращений в системе Co(II) — гистидин — O_2 .

Оксигенация комплекса Co(II) с L-гистидином (CoA_2) протекает довольно быстро в две стадии с образованием двухядерного комплекса Co(II) с молекулярным кислородом ($\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$) ⁽²⁾. Спектр поглощения водных растворов $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$, имеющих коричневую окраску, содержит интенсивную полосу с $\nu_{\text{max}} = 26\,600\text{ см}^{-1}$. Эта полоса, как и коричневая окраска, исчезает при подкислении раствора и восстанавливается после подщелачивания и пропускания через раствор кислорода. Аналогичный эффект получен при пропускании в раствор $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ аргона и последующего помещения его в атмосферу кислорода или воздуха.

Комплекс $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$, образующийся в водных растворах при недостатке кислорода и избытке CoA_2 , медленно разлагается. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полосы с $\nu_{\text{max}} = 26\,600\text{ см}^{-1}$. Кинетика этого процесса изучалась спектрофотометрическим методом в герметичных кюветах. Измерения проводили на спектрофотометре типа «Specord» при температурах 20–50° С.

Рис. 1. Кинетические зависимости процесса разложения двухядерных оксигенированных комплексов кобальта с L-гистидином в координатах $\lg(D_t/D_0) - t$, где D_t — оптическая плотность в момент времени, t , D_0 — оптическая плотность при $t=0$, найденная экстраполяцией. Исходные концентрации: $[\text{O}_2] = 2,8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Co(II)}] = 0,75 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{L-гист}] = 2,3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{ C}$. 1 — pH 7,92; 2 — pH 7,35; 3 — pH 7,15; 4 — pH 6,82; 5 — pH 6,51; 6 — pH 6,22; 7 — pH 8,69; 9,63; 8 — pH 10,1

Как видно логарифм оптической плотности раствора линейно зависит от времени, что свидетельствует (рис. 1) о подчинении процесса разложения $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ уравнению для реакции первого порядка:

$$-d[\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2]/dt = k_{\text{расп}}[\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2]. \quad (1)$$

При этом константа скорости реакции ($k_{\text{расп}}$) не изменяется при варьировании концентрации пиррата кобальта в пределах $0,38 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, гистидина $1,4 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, молекулярного кислорода $2,8 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

Экспериментальные значения константы скорости реакции ($k_{\text{эксп}}$) приведены в табл. 1 и 2. По зависимости константы скорости реакции от температуры методом наименьших квадратов вычислены энергия активации $E^{\ddagger}=16\pm 3$ ккал/моль и энтропия активации $\Delta S^{\ddagger}=-23\pm 3$ э.е. (рН 8,0) процесса разложения $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$.

Т а б л и ц а 1

Константы скорости разложения $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ $k_{\text{эксп}}$
($t=20,0\pm 0,5$, рН 8,0)

NiNi п.п.	$C_{\text{Co}} \cdot 10^3, \text{ M}$	$C_{\text{O}_2} \cdot 10^4, \text{ M}$	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^4,$ сек^{-1}
1	0,38	2,8	1,18
2	0,75	2,8	1,20
3	1,13	2,8	1,23
4	1,50	2,8	1,19
5	0,75	14,0	1,19

Т а б л и ц а 2

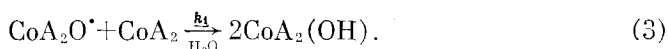
Константы скорости разложения
 $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ $k_{\text{эксп}}$ при различных
температурах
($C_{\text{Co(II)}}=0,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $C_{\text{O}_2}=0,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, рН 8,0)

NiNi п.п.	Т-ра, °C	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^4,$ сек^{-1}
1	23,0	2,45
2	30,0	3,84
3	38,7	9,95
4	45,5	11,80

Известно, что интенсивность поглощения при $\nu_{\text{max}}=20\,000 \text{ см}^{-1}$ у комплексов Co(III) в 6—7 раз больше, чем у комплексов Co(II) (3). Исследуемый процесс сопровождается увеличением интенсивности поглощения при $\nu_{\text{max}}=20\,000 \text{ см}^{-1}$. На этом основании, а также учитывая, что в продуктах реакции перманганатометрически не была обнаружена перекись водорода, можно считать, что исследуемый процесс приводит к разрыву связи кислород — кислород и образованию в конечном счете моноядерных координационных соединений Co(III) .

Процесс разложения $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ не наблюдается в растворах, содержащих избыток кислорода. Введение в эту систему раствора Co(II) — гистидин (1 : 3) приводит к разложению $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ с константой скорости такого же порядка, что и $k_{\text{эксп}}$ в табл. 1. Со значительно большей скоростью протекает процесс восстановления $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ уксусным альдегидом ($E_{\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}=+0,19 \text{ в}$).

Медленный процесс разложения $\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2$ можно расчленить на две стадии. При разрыве связи кислород — кислород образуются радикалы, способные быстро рекомбинироваться и восстанавливаться до гидроксокомплексов Co(III) .



Так как радикалы — частицы с высокой реакционной способностью, то можно считать, что для реакций (2) и (3) соблюдаются условия стационарности по концентрации $\text{CoA}_2\text{O}^{\bullet}$ и соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 [\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2] [\text{CoA}_2]}{k_{-1} [\text{CoA}_2\text{O}^{\bullet}] + k_2 [\text{CoA}_2]}. \quad (4)$$

Если $k_{-1} [\text{CoA}_2\text{O}^{\bullet}] \ll k_2 [\text{CoA}_2]$, то

$$dx/dt = k_1 [\text{Co}_2\text{A}_4\text{O}_2]. \quad (5)$$

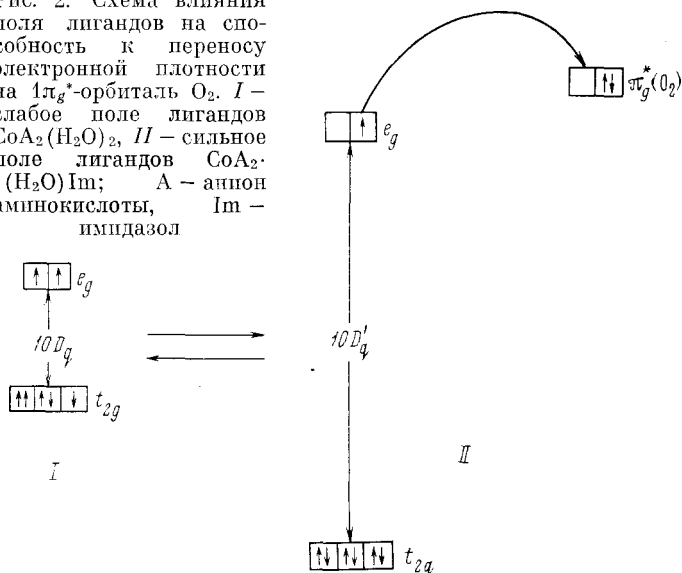
Процесс описывается кинетическим уравнением для реакций первого порядка, что соответствует экспериментальным данным.

Известно, что в системах, содержащих Co(II) , α -алапин и импдазол, в водном растворе образуется смешанное координационное соединение Co(II) с перечисленными лигандами и молекулярным кислородом (4).

Аналогичный эффект получен при замене α -аланина глицином, валином, серином (⁵).

В настоящей работе установлено, что при растворении в насыщенной кислородом воде ($1,4 \cdot 10^{-3} M$) нитрата кобальта ($6,0 \cdot 10^{-3} M$), глицина ($4,0 \cdot 10^{-2} M$) и имидазола ($1,3 \cdot 10^{-2} M$) при pH 8,5–12 появляется харак-

Рис. 2. Схема влияния поля лигандов на способность к переносу электронной плотности на $1\pi_g^*$ -орбиталь O_2 . I — слабое поле лигандов $CoA_2(H_2O)_2$, II — сильное поле лигандов $CoA_2 \cdot (H_2O)Im$; A — анион аминокислоты, Im — имидазол



терная для кислородных аддуктов $Co(II)$ коричневая окраска. В спектрах поглощения содержится интенсивная полоса при $\nu_{max}=27\,000\text{ см}^{-1}$. В отсутствие имидазола подобного эффекта не наблюдается. Пропускание аргона через раствор или подкисление до pH 3,5 приводит к исчезновению указанной полосы. Последующее пропускание кислорода или подщелачивание восстанавливает исходный спектр. Способность аминокислотных комплексов $Co(II)$ оксигенироваться в присутствии имидазола можно объяснить улучшением энергетических условий для образования комплексов с молекулярным кислородом (рис. 2). Замещение молекулы воды во внутренней координационной сфере имидазолом увеличивает силу поля лигандов настолько, что оказывается возможным значительный перенос электронной плотности с e_g -орбитали металла на $1\pi_g^*$ -орбиталь молекулярного кислорода.

Обнаружено, что после смешения реагентов в приведенных выше концентрациях наблюдается в течение примерно 8 мин. рост интенсивности полосы поглощения при $\nu_{max}=27\,000\text{ см}^{-1}$, прохождение через максимальное значение и дальнейшее медленное падение интенсивности. Процесс роста интенсивности полосы характеризует образование кислородного аддукта, содержащего во внутренней координационной сфере $Co(II)$ — глицин и имидазол. Процесс образования этого кислородного аддукта значительно более медленный, чем процесс образования $Co_2A_4O_2$, где A — гистидин.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
22 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Wilkins, Adv. Chem. Ser., v. 400, 111 (1974). ² J. Simplicio, R. G. Wilkins, J. Am. Chem. Soc., v. 89, 6022 (1967). ³ C. S. Sokob, H. Laussegger et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, 3581 (1974). ⁴ S. Bagger, R. Gibson, Acta chem. scand., v. 26, 2972 (1972). ⁵ B. Jezowska-Trzebiatowska et al., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Chem., v. 20, 187 (1972).