

УДК 541.128.7

У.Г.Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, А.М. Юсупов

Химические осцилляции в гомогенной системе рибофлавин – оксигенированные комплексы кобальта (II)

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а; ukhgtag@mail.ru

Приведены результаты по исследованию гомогенных колебательных химических процессов, реализующихся при окислении лейкорибофлавина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом и аденином в гомогенной среде.

Наблюдение за проявлением критических явлений в исследуемой системе проводили путем регистрации изменения потенциала точечного платинового электрода относительно хлор-серебряного в течение определенного интервала времени. Отмечено, что значение потенциала определяется соотношением концентраций окисленных и восстановленных форм реагирующих веществ, и по изменению этой величины можно отслеживать функцию состояния системы.

Основное внимание в сообщении уделено обсуждению механизма протекающих процессов. Указано, что необходимыми условиями возникновения химических нестабильностей являются наличие автокаталитических стадий и реализация обратных динамических связей.

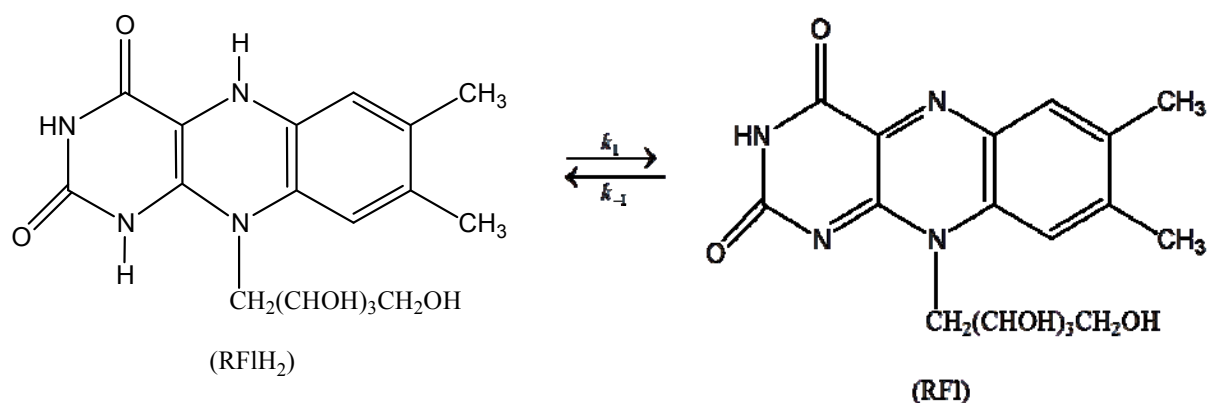
Сделано заключение о том, что предложенная схема реакций может быть рассмотрена в качестве одного из возможных альтернативных механизмов гомогенного окисления лейкорибофлавина в колебательном режиме.

Ключевые слова: *рибофлавин, оксигенированные комплексы, колебательные реакции, механизм, автокатализ, обратная связь.*

Введение

В открытых системах, различающихся по своей природе и находящихся в состояниях, далеких от равновесия, возможны реализация самоорганизации и возникновение диссипативных структур. Классическими примерами, иллюстрирующими проявление самоорганизации, являются колебательные химические реакции [1–10]. На основе их изучения установлено, что такого типа эффекты проявляются в открытых неравновесных системах, в которых протекают каталитические и автокаталитические реакции с реализацией регуляции по типу обратной связи. В этом отношении интересным является исследование обнаруженного нами нового класса колебательных химических реакций, реализующихся в системе простейший биосубстрат – оксигенированные комплексы переходных металлов [4].

Одним из примеров такого типа процессов являются окислительно-восстановительные реакции, протекающие в системе лейкорибофлавин – рибофлавин, суммарную схему протекания которых можно представить в виде [11–14]:



Интерес к рассматриваемому процессу обусловлен прежде всего тем, что механизм окисления лейкорибофлавина довольно сложен, однако установленным является тот факт, что в качестве промежуточных веществ возникают семихиноновые формы рибофлавина, в виде которых данный реагент функционирует как переносчик электронов [11–14]. При протекании окислительно-восстановительных процессов такого типа образующиеся промежуточные вещества и интермедиаты могут взаимодействовать между собой, в результате чего могут реализоваться критические явления разного характера. Это важно и с той точки зрения, что в основе биологической активности флавинов лежит способность последних к участию в протекании окислительно-восстановительных процессов, связанных с наличием в их составе лабильной азометиновой группировки [12–13].

В настоящей статье представлены результаты изучения колебательных гомогенных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системе лейкорибофлавин–рибофлавин в присутствии координационных соединений кобальта (II) с диметилглиоксимом, аденином и молекулярным кислородом.

Методика эксперимента

При выполнении работы использованы реагенты: рибофлавин (Rf, R) и аденин (Adn) марки «хч», диметилглиоксим (DMG), тетрагидрат ацетата кобальта (II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), гидроксид натрия (NaOH) и хлороводородная кислота (HCl) марки «чда», уксусная кислота, ледяная (CH_3COOH), этанол-ректификат марки «Люкс».

Растворы готовились растворением точной навески в определенном объеме бидистиллированной воды (Adn, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), концентрированной хлороводородной кислоты (Rf) и этилового спирта (DMG). Катализатор (*cat*) в виде комплексного соединения кобальта (II) с DMG и Adn готовили в молярном отношении $\text{Co(II):DMG:Adn} = 1:2:2$. Для каждого опыта использовали свежеприготовленный раствор катализатора. Оксигенацию комплекса проводили пропусканием воздуха через раствор комплекса и реакционную среду [4]. Для установления pH в системе был использован уксусно-ацетатный буферный раствор; контроль за pH проводили при помощи мультитеста ИПЛ-111. Перед проведением эксперимента рибофлавин восстанавливали до лейкорибофлавина бисульфитом натрия. Эксперименты проводили в перемешиваемом реакторе.

Согласно ранее проведенным исследованиям [4–10], для регистрации измерений потенциала в колебательной системе использована установка, которая представлена на рис. 1.

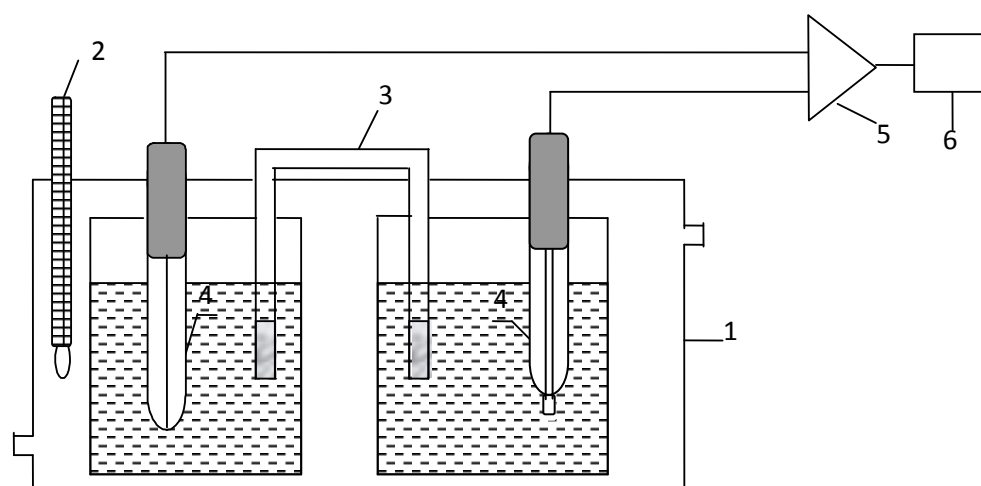


Рис.1. Принципиальная схема установки для регистрации колебаний: 1 – жидкостной термостат; 2 – контактный термометр; 3 – электролитический ключ; 4 – электроды; 5 – мультитест; 6 – компьютер

Установка содержит мультитест ИПЛ-111, который фиксирует изменение потенциала системы (точность $\pm 0,1$ мВ) и имеет выход на компьютер. Проявление химических осцилляций в процессе протекания окислительно-восстановительных процессов в исследуемой системе наблюдали путем регистрации изменения потенциала ΔE (точность $\pm 0,1$ мВ) точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного в течение определенного интервала времени (t , с).

Ранее нами было отмечено [9], что значение потенциала определяется соотношением концентраций окисленных и восстановленных форм реагирующих веществ. По изменению этой величины можно отслеживать функцию состояния системы.

Результаты и их обсуждение

Кривая зависимости изменения потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного от времени при условиях, когда $C_{Rf} = 8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{cat} = 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (C – концентрация), рН 5,6 и $T = 323,15$ К (50°C) представлена на рис. 2.

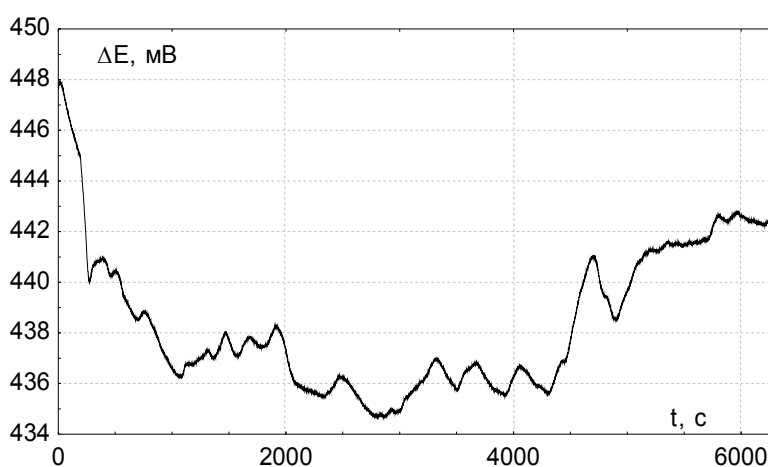


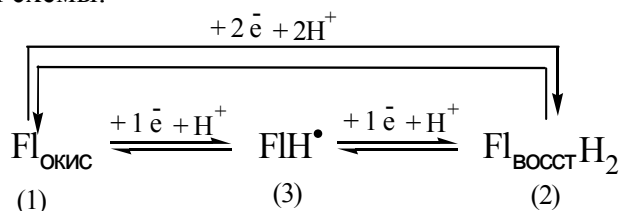
Рис.2. Зависимость изменения потенциала электрода от времени в процессе окисления лейкорибофлавина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II)

Как показывают данные рис. 2, изменение потенциала в зависимости от времени носит колебательный характер, что свидетельствует об окислении лейкорибофлавина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с DMG и Adn в колебательном режиме.

Согласно результатам ранее проведенных исследований [8–12], изменение условий проведения опытов может существенным образом сказываться на характеристиках регистрируемого сигнала. Поэтому в ходе выполнения эксперимента было изучено влияние концентрации реагента, катализатора, pH среды и температуры на характер протекающих колебательных процессов в исследуемой системе. Получено, что химические осцилляции в системе лейкорибофлавин – координационные соединения кобальта(II) с диметилглиоксимом, аденином и молекулярным кислородом реализуются при концентрациях рибофлавина в пределах $C_{Rf} = (6,0 \div 8,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л и катализатора $C_{кат} = (1,4 \div 8,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 5,6 и температуре $t = 50^\circ\text{C}$.

Полученные при выполнении настоящей работы экспериментальные результаты и данные, приведенные в сообщениях [10,15,16], позволяют высказать определенные соображения о химизме исследуемого колебательного окислительно-восстановительного процесса.

В литературе [11–14] на основе исследования процессов окисления модельных соединений предложен механизм действия лейкорибофлавина (RFH_2). Согласно этим данным, окислительно-восстановительные свойства флавинов могут быть представлены в виде следующей схемы:

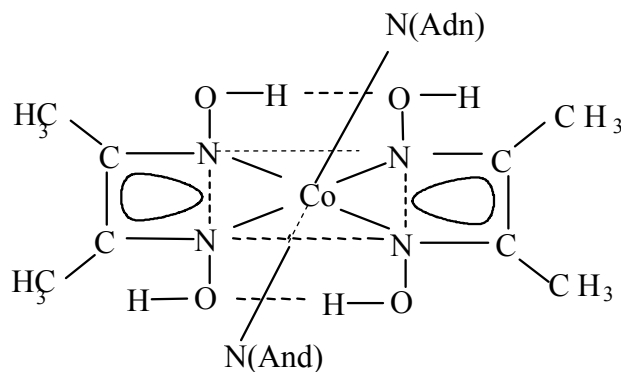


Идея образования промежуточных радикалов и ион-радикалов при протекании окислительно-восстановительных процессов основывается на следующем. Флавохинон $\text{Fl}_{\text{окис}}(1)$ принимает пару электронов субстрата вместе с двумя протонами, в результате чего образуется флавогидрохинон $\text{Fl}_{\text{восст}}\text{H}_2(2)$. Перенос электрона совместно с протоном с флавогидрохинона на молекулу акцептора приводит к образованию флавинового радикала $\text{FlH}^\bullet(3)$.

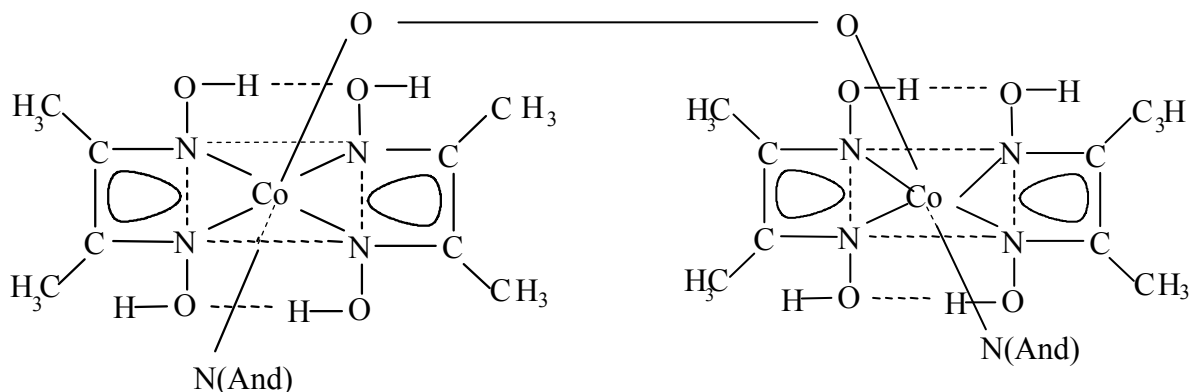
Вместе с этим необходимо учитывать тот факт, что схема оксигенации представляется следующим образом [4]:



где комплексное соединение кобальта (II) с диметилглиоксимом и аденином $[\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{Adn})_2]^{2+}$ имеет строение [4,15,16]:



При взаимодействии с молекулярным кислородом данный комплекс превращается в форму $[(\text{Adn})(\text{DMG})_2\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{Adn})]^{4+}$:



(N(Adn) – донорный атом азота аденина)

Наряду с этим, в работах [17,18] было указано о возможности образования в системах типа исследуемых радикалов типа $\text{HO}_2^\bullet$.

Исходя из этих соображений и литературных данных по химии протекающих процессов, указанных выше [4–14,17–18], механизм реакции, протекающей в колебательном режиме, может быть представлен в виде:

1. $\text{RFIH}_2 + \text{Co}_{2k}\text{O}_2^{4+} \rightarrow \text{RFIH}^\bullet + 2\text{Co}_k^{2+} + \text{HO}_2^\bullet$
2. $\text{RFIH}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{RFIH}^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$
3. $\text{RFIH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{RFI} + \text{H}_2\text{O}_2$
4. $\text{RFI} + \text{RFIH}_2 \rightarrow 2\text{RFIH}^\bullet$
5. $\text{RFI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{RFIH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$
6. $\text{HO}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
7. $2\text{Co}_k^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_{2k}\text{O}_2^{4+}$,

где RFIH_2 и RFI – восстановленная и окисленная формы рибофлавина соответственно, а $\text{RFIH}^\bullet$ – промежуточный радикал; $\text{Co}_{2k}\text{O}_2^{4+}$ и Co_k^{2+} – оксигенированная и неоксигенированная формы комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом и аденином.

В пользу предложенного химизма протекания процессов говорят следующие факты. Известно, что необходимыми условиями возникновения химических нестабильностей являются наличие автокаталитических стадий и реализация обратных динамических связей [4–10,17]. В рассматриваемой схеме учитываются оба этих момента: с автокатализом связаны стадии 3 и 4, а регуляции по типу обратной связи осуществляются в нашем случае двумя путями: как образованием $\text{RFIH}^\bullet$ (стадии 1 и 2), так и реакцией между $\text{RFIH}^\bullet$ и $\text{HO}_2^\bullet$ (стадии 3 и 5). Поэтому предложенная схема реакций может быть рассмотрена в качестве одного из альтернативных механизмов гомогенного окисления лейкорибофлавина в колебательном режиме.

Заключение

Таким образом, приведенный в работе материал показывает, что жидкофазное окисление лейкорибофлавина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом и аденином при определенных условиях протекает в колебательном режиме. Для количественного описания наблюдаемых эффектов необходимо применять подходы нелинейной динамики, неравновесной термодинамики и математи-

ческого моделирования кинетических закономерностей протекающих процессов. Решения этих задач будут представлены в следующих публикациях.

Основное содержание работы доложено на региональной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и образования» (Махачкала, ДГУ, 20–21 апреля 2016 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-96621 р_юг_а на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

Литература

1. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. Введение. – М.: УРСС, 2003. – 342 с.
2. Колебания и бегущие волны в химических системах/ под ред. Р. Филда, М. Бургрер. – М.: Мир, 1988. – 720 с.
3. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе (о детерминистском подходе к турбулентности). – Череповец: Меркурий Пресс, 2000. – 366 с.
4. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2003. – 132 с.
5. Гаджибалаева З.М. Нелинейная динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления лейкорибофлавина: дис. ... канд. хим. н.: 02.00.04. – Махачкала, 2009. – 118 с.
6. Магомедбеков У.Г. Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 678–681.
7. Магомедбеков У.Г. Автоколебания в системе аскорбиновая кислота – дегидроаскорбиновая кислота в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42, №2. – С.75–88.
8. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Formation of dissipative structures upon homogenous oxidation of biosubstrata: evaluation of dynamic characteristics and parameterization of time series // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2011. – Vol. 66, № 6. – P. 365–370.
9. Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Gasanova Kh.M., Magomedbekov N.Kh. Nonlinear (fluctuational) dynamics and mathematical modeling of homogenous oxidation of biological substrates // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – Vol. 81, № 1. – P. 247–257.
10. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Динамика процессов гомогенного окисления глутатиона в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55, №1. – С.74–77.
11. <http://www.vitamini.ru/encyclopedia/infoaspx?id=16> (20.02.2014).
12. King J.M, Min D.B. Riboflavin – photo sensitized singlet oxygen oxidation product of vitamin D₂ // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 2002. – V. 79, № 10. – P. 983–987.
13. Общая органическая химия / под ред. Бартон Д. и Оллиса У.; пер. с англ. под ред. Кочеткова Н.К. и Членова М.А. Т.10. Нуклеиновые кислоты, аминокислоты, пептиды, белки. – М.: Химия, 1986. – 704 с.

14. Иванов В.Л., Ляшкевич С.Ю. Фотосенсибилизированная рибофлавином ион-радикальная реакция замещения галогена сульфогруппой в галогенпроизводных гидросинафталина // Химия высоких энергий. – 2006. – №6. – С. 438–443.

15. Магомедбеков У.Г. Оксигенация смешаннолигандного комплекса марганца (II) с 4(2-пиридилазо)резорцином, диметилглиоксимом и пиридином // Журн. неорг. химии. – 1977. – Т.42. – С.277–279.

16. Магомедбеков У.Г., Етмишева С.С., Гасангаджиева У.Г. Оксигенация комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином // Вестник Дагестанского государственного университета. Естественные науки. – 2013. – Вып. 1. – С. 167–170.

17. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х., Хасанов И.И., Исаева П.М. Численная реализация математической модели процесса окисления 1,6-дигидросинафталина в колебательном режиме // Вестник ДГУ. Ест. науки. – 2011. – Вып. 6. – С.206–209.

18. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации // Успехи химии. – 1995. – Т.64, № 12. – С. 1183–1209.

Поступила в редакцию 13 февраля 2016 г.

UDC541.128.7

Chemical oscillations in a homogeneous system riboflavin – oxygenated complexes of cobalt (II)

U.G. Magomedbekov, U.G. Gasangadzhiyeva, Kh.M. Gasanova, A.M. Yusupov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiyevst., 43a; ukhgmag@mail.ru

The article shows the results of the investigation of the chemical oscillatory processes realized at oxidation of leucoriboflavin in the presence of oxygenating complexes of cobalt (II) with dimethylglyoxime and adenine in a homogeneous medium.

The observation of the critical phenomena manifestation in the system under study was carried out by registration of the change of the potential of dot platinum electrode versus silver chloride in the course of time. It is noted that the value of the potential is determined by the ratio of the concentrations of the oxidized and reduced forms of the reactants. The function of the system state can be traced with the help of the change of this quantity.

The focus of the report is given to the discussion of the mechanism of the processes. It is indicated that the necessary conditions for the emergence of chemical instabilities are the presence of autocatalytic stages and implementation of inverse dynamic relationships.

The proposed reaction scheme can be considered as a possible alternative mechanism of homogeneous oxidation of leucoriboflavin in the oscillatory mode.

Keywords: *riboflavin, oxygenated complexes, oscillatory reactions, mechanism, autocatalysis, feed-back.*

Received 13 February, 2016