

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАМЫКАНИЯ И РАЗМЫКАНИЯ ЦИСТЕИНОВЫХ ЦИКЛОВ В КОМПЛЕКСАХ ХРОМА (III)

К. х. н. Чернушенко Е. А.,
к. х. н. Саевич О. В.

Україна, м. Дніпропетровськ
Дніпропетровський національний університет ім.Олеса Гончара

Abstract. The absorption spectra of chromium complexes (III) with a cysteine-containing mono- and bidentate coordinated amino acid were studied: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$, $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_4\text{HL}]^{2+}$. In the electronic absorption spectrum there are three bands of d-d transitions, that allowed at spin ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Parameters of the crystal field were calculated. It is shown that in the process of opening cycles cysteine complex $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$, molar absorption coefficient band width ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ is decreasing.

The kinetics of the process opening and closing aminoacid cycles of cysteinatahroma (III) was studied with a spectrophotometric method. Reactions of opening and closing aminoacid cycles cysteinatahroma (III) have first order in the complex.

Kinetics circuit cycles cysteine was studied on the example selected, alone complexes of chromium (III) coordinated with monodentate cysteine $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$. For these complexes have shown that the relationship cysteine with chromium (III) is carried out by oxygen atoms COO^- group and ring closure takes place at the nitrogen group NH_2 . It was shown that the reaction proceeds by dissociative mechanism. Apparent rate constants of the reaction cycle formation in $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$ were determined. Rate constant is independent of the solutions pH: for $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ when pH= 3.72m value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0429 \text{ min}^{-1}$; when pH=3.85, value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0389 \text{ min}^{-1}$; when pH= 4.10 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0388 \text{ min}^{-1}$; when pH=4.31 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0367 \text{ min}^{-1}$; for $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$ ions when pH=3.52 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0434 \text{ min}^{-1}$; when pH=3.81 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0401 \text{ min}^{-1}$; when pH=4.12 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0379 \text{ min}^{-1}$; when pH=4.45 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.0426 \text{ min}^{-1}$.

Apparent rate constant of reaction cycles by opening a bi-mercapto tsisteinatohromate (III) $[\text{CrL}_2]^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{HL})(\text{L})]$ solution by the action of acidic reagents were shown. The values of the rate constants are decreasing when solutions pH is increasing: when pH=3.8 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.314 \text{ min}^{-1}$; when pH= 4.15 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.242 \text{ min}^{-1}$; when pH=4.43 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.219 \text{ min}^{-1}$; when pH=4.60 value $\kappa_{\text{kazh}} = 0.195 \text{ min}^{-1}$.

Keywords: chrome, complex compounds, amino acids, cysteine, reaction speed, reaction mechanism, rate constant.

Введение

Выделение индивидуальных соединений из многообразия образующих хром (III) с цистеином $(\text{H}_2\text{C}(\text{SH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-)$, условно H_2L [4], представляет определенные трудности. Особенно это касается хелатов, так как процессы циклообразования, протекающие под действием щелочных реагентов, осложняются замещением аминокислоты на гидроксид ионы. Для выявления оптимальных условий синтеза хелатов необходимы сведения о механизме процесса циклообразования. В целях выяснения кинетических закономерностей цистеиновых циклов в комплексах хрома (III) и была выполнена настоящая работа.

Результаты и их обсуждение.

В работе приведены результаты исследования электронных спектров цистеинатных комплексов хрома (III) с моно- и бидентетно координированным цистеином: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$, $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_4\text{HL}]^{2+}$. В электронном спектре растворов комплексов в видимой области наблюдаются две полосы, которые соответствуют переходам

${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ и сильная полоса в УФ области, соответствующая переходу ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$

Таблица 1. Параметры кристаллического поля комплексов хрома(III) с цистеином

Соединения	Dq	B	β	β^0	Переход
					${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ $\nu, \text{см}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	1718	600.37	0.585	41.7	37180
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	1724	604.71	0.587	41.29	37320
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$	1800	630.82	0.612	38.76	38960
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$	1830	604.32	0.587	41.33	39360
$[\text{Cr}(\text{HL})_3]$	1830	580.95	0.564	43.60	39210
$[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})_2\text{ClH}_2\text{O}]\text{Cl}$	1835	563.42	0.547	45.30	39200
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]\text{Cl}$	1835	552.09	0.536	46.40	39130
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_4\text{HL}]\text{Cl}_2$	1830	546.76	0.531	46.92	39000

В электронном спектре раствора комплекса трисгидроцистеината хрома (III) с бидентатной координацией цистеина по карбоксильной группе и аминогруппе отмечается сильная полоса в УФ области с максимумом поглощения при $\lambda \sim 260$ нм. По мере размыкания цистеиновых циклов в $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$ молярный коэффициент погашения для этой полосы уменьшается (рис 1):

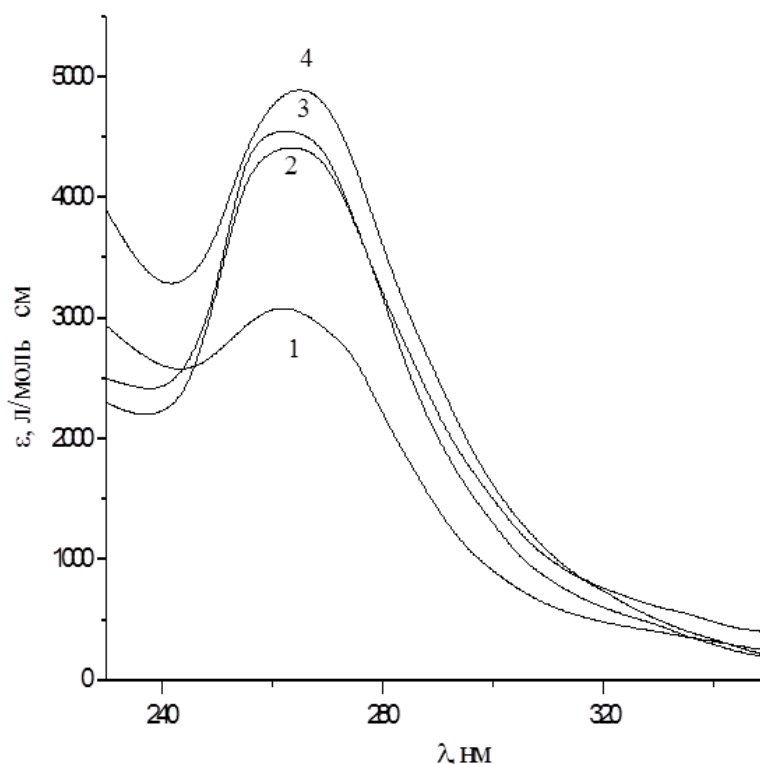


Рис. 1. Электронные спектры цистеинатов хрома(III) в УФ области:

1 - $[\text{Cr}(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})_2\text{ClH}_2\text{O}]^+$; 2 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_4\text{HL}]^{2+}$;
3 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]^+$; 4 - $[\text{Cr}(\text{HL})_3]$.

В снятых сразу же после приготовления растворов спектрах комплексов, содержащих только монодентатно координированный цистеин, она либо отсутствует, либо имеет вид площадки. Спектральные кривые для всех цистеинатов хрома с монодентатной координацией

лиганда претерпевают во времени существенные изменения, особенно отчетливо выраженные для гекса-, пента- и тетрацистеинатов.

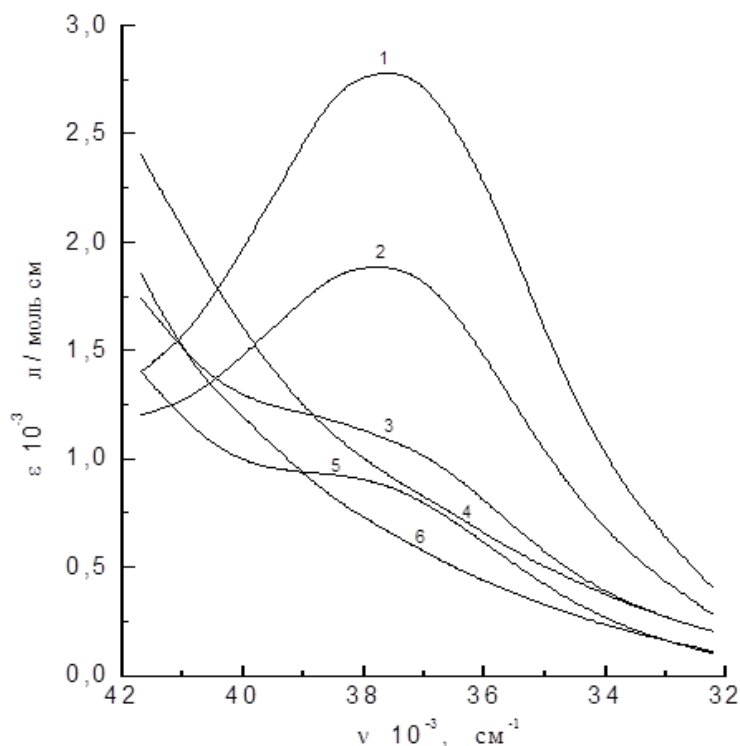


Рис. 2. Электронные спектры цистеинатов хрома(III) в УФ области зарегистрированные через сутки после приготовления:

1 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$; 2 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$;

зарегистрированные через 10 минут после приготовления:

3 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$; 4 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; 5 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]^{3+}$; 6 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_3\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}]^+$.

В УФ области спектров указанных соединений регистрируется максимум поглощения соответствующий переходу ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (таб.1) при $\lambda \sim 260$ нм, для комплексов с меньшим молярным отношением метал : лиганд во времени наблюдается появление площадок (рис. 2). Отмеченные изменения в спектрах комплексов с первоначально монодентатной координацией цистеина могут быть объяснены протеканием реакции циклообразования. Поэтому для исследования кинетики процесса замыкания цистеиновых циклов в комплексах хрома (III) был выбран спектрофотометрический метод

По описанной ранее методике [3] были синтезированы гекса- и пентацистеинаты хрома: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{L})_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$. Концентрация этих соединений в исследуемых растворах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ М. Для поддержания постоянного значения pH растворов использовали ацетатный буфер, ионная сила растворов определялась перхлоратом натрия, концентрация которого в исследуемых растворах составляла 0,5 М. Измерения оптической плотности производили на спектрофотометре СФ - 46 в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см при температуре 22°– 23°С. Кинетические кривые обрабатывали методом Гюгенгейма [1], значения кажущихся констант скоростей уточняли линейным методом наименьших квадратов.

Линеаризация кинетических данных в координатах $[\ln(A_i - A_i'), \tau]$ с достаточно высоким коэффициентом корреляции r (табл.2) свидетельствует о первом порядке реакции по комплексу. Отметим совпадение значений $k_{\text{каж}}$ для гекса- и пентацистеинатов и их независимость от величины pH в исследуемом интервале концентраций ионов H^+

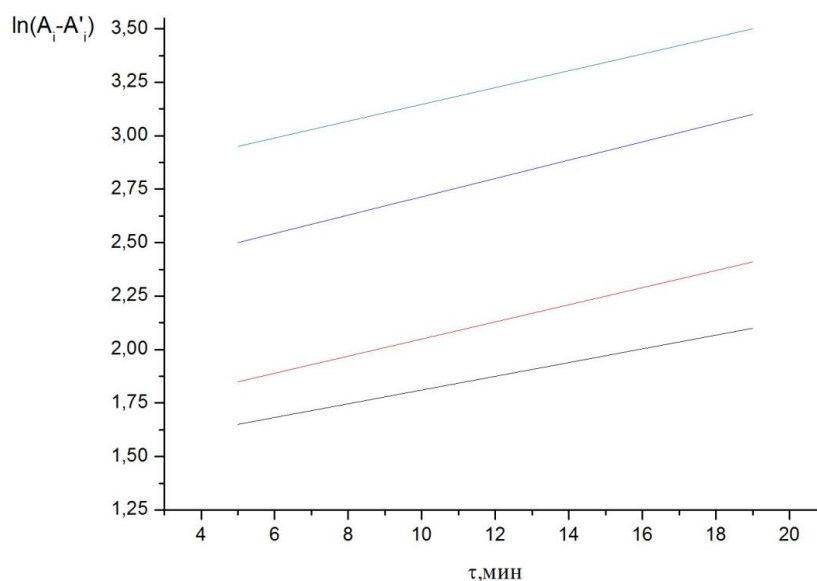
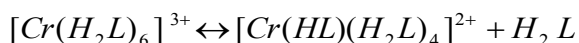


Рис.3 Анаморфоза кинетических кривых $[Cr(H_2L)_6]Cl_3$: $pH=3,52$; $pH=3,81$; $pH=4,26$; $pH=4,45$.

Таблица 2. Кажущиеся константы скорости реакции циклообразования для гекса- и пентацистеинатов

pH	Концентрация ацетатного буфера	$k_{\text{каж}} \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	S_k	r
$[Cr(HL)_6]Cl_3$				
3,81	0,10	$7,43 \pm 0,012$	0,14	0,999
4,00	0,10	$7,39 \pm 0,020$	0,11	0,999
4,20	0,10	$7,56 \pm 0,010$	0,14	0,999
3,52	0,01	$4,34 \pm 0,009$	0,11	0,998
3,81	0,01	$4,01 \pm 0,012$	0,30	0,986
4,12	0,01	$3,79 \pm 0,005$	0,14	0,994
4,26	0,01	$3,98 \pm 0,008$	0,16	0,994
4,45	0,01	$4,26 \pm 0,018$	0,27	0,992
$[Cr(HL)_5H_2O]Cl_3$				
3,72	0,01	$4,29 \pm 0,003$	0,17	0,994
3,85	0,01	$3,89 \pm 0,011$	0,22	0,987
4,10	0,01	$3,88 \pm 0,008$	0,06	0,999
4,31	0,01	$3,67 \pm 0,016$	0,17	0,992

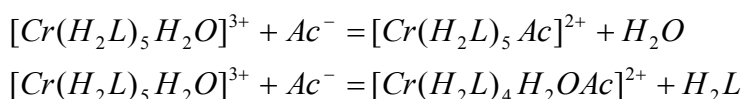
Исследуемый процесс можно представить следующим уравнением:



Известно, что катионы хрома (III) в октаэдрических комплексах практически не могут повышать координационное число [5]. Поэтому можно предположить для реакции циклообразования диссоциативный механизм. Процессы замещения лигандов, протекающие в водных растворах, включают вхождение молекул воды во внутреннюю сферу комплекса. При этом акватация настолько преобладает, что в первых стадиях процесса другие лиганды не участвуют [2]. Можно предположить, что первоначальной стадией процесса циклообразования является диссоциация внутренней сферы комплекса с отщеплением одной молекулы цистеина. Освободившееся место занимает молекула воды. В дальнейшем молекула воды замещается на аминокгруппу координированного по карбоксилу цистеина, что и приводит к замыканию цикла. Первая стадия процесса – акватация – является быстрой. Именно этим объясняется, на наш

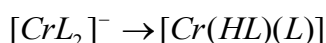
взгляд, совпадение $\kappa_{\text{каж}}$ для гекса- и пентацистеинатов (табл.2). Следовало ожидать, что изменение величины рН повлияет на величину $\kappa_{\text{каж}}$. Однако в измеренном диапазоне значений рН $\kappa_{\text{каж}}$ оставалось постоянной. По-видимому, это объясняется большим различием в значениях константы ионизации аминогруппы цистеина ($pK = 8,6$) и концентрациями ионов H^+ в исследованных растворах. Варьирование рН в указанном интервале практически не влияет на концентрацию депротонированной аминогруппы и, следовательно, не изменяет величину $\kappa_{\text{каж}}$. Кинетические измерения при более высоких значениях рН не были выполнены из-за разрушения цистеиновых комплексов и образования гидроксида хрома.

Предварительные исследования, выполненные в растворах, не содержащих буфера, показали, что в процессе циклообразования меняется рН раствора и полученные кинетические данные уже не могут быть описаны уравнением первого порядка по комплексу. Фиксированное значение рН достигалось введением ацетатного буфера. Однако в этом случае нельзя исключить координацию хромом (III) ацетат-ионов. В связи с этим кинетические исследования проводились в растворах с различной концентрацией ацетатного буфера. Было установлено, что с увеличением общей концентрации уксусной кислоты от 0,01М до 0,1 М, время достижения постоянного значения оптической плотности раствора уменьшается, численное значение кажущейся константы скорости возрастает, сохраняя при этом независимость от величины рН. По-видимому, эти результаты можно объяснить вхождением ацетат-ионов (Ac^-) во внутреннюю сферу комплекса с вытеснением цистеина и (или) воды:



В результате указанных процессов количество монодентатно координированных молекул цистеина уменьшается, а скорость циклообразования возрастает.

Цистеин представляет собой амбидентатный лиганд, содержащий три донорных центра: amino - меркапто - и карбоксильную группу и может координироваться тридентатно. Синтез и свойства бицистеинархромат(III) натрия широко описаны в работах [6-8]. Последовательное замыкание цистеиновых циклов в растворах осложнено конкурирующими реакциями. Поэтому реакциями гидроксида хрома(III) с цистеином в соотношениях 1 : 2, а также замыканием циклов в бицистенате хрома(III) под действием щелочных реагентов при рН=7 возможно получить бицистеинархромат(III) натрия в виде примесей. Соединение устойчиво в водных растворах. Под действием кислотных реагентов происходит последовательное размыкание циклов вначале по меркаптогруппе:



Процессы размыкания циклов изучались спектрофотометрически в ацетатном буфере с ионной силой 0,1 М при длине волны 610 нм. Обработка производилась только начальных участков кинетических кривых, где процесс размыкания циклов не осложнен другими реакциями методом Гюгенгейма. Кинетические кривые спрямляются в координатах $[\ln(A_i - A_i'), \tau]$, что дает право говорить о первом порядке по комплексу. Значения констант скорости уменьшаются с ростом рН растворов.

Таблица 3. Кажущиеся константы скорости реакции размыкания циклов в бицистеинархромате(III) натрия

рН	Кажущиеся константы скорости	Коэффициент корреляции	ζ
3,80	$0,314 \pm 0,015$	0,9995	$0,794 \cdot 10^{-4}$
4,15	$0,242 \pm 0,014$	0,9992	$0,720 \cdot 10^{-4}$
4,43	$0,219 \pm 0,007$	0,9998	$0,197 \cdot 10^{-4}$
4,60	$0,195 \pm 0,012$	0,9990	$0,564 \cdot 10^{-4}$

Процесс замыкания цистеиновых циклов осложнен конкурирующими реакциями, что необходимо учитывать при разработке методик синтеза хелатных комплексов хрома (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. - М., 1976. - 320 с.
2. Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. - М., 1990. - 430 с.
3. Ленгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. - М., 1960. - 160 с.
4. Реакции размыкания циклов в трис-гидроцистеинате хрома (III). / И.Г.Виниченко, Г.Д.Зегжда, О.А.Пинюшко, Е.А.Чернушенко // Журн.неорган.химии. - 1993. - Т.38, № 1. - С.87-91.
5. Чернушенко Е. А., Виниченко И. Г., Зегжда Г. Д. Комплексы хрома (III) с монодентатно координированным цистеином // Укр. хим. журн. - 1998. - № 11. - С 8-10.
6. A kinetic and equilibrium study of the reactions of potassium and sodium biscysteinato (N,O,S) chromate (III) in moderately acidic solutions. / Tom O'Brien, Pedrosa De Jesus, D.Julio, Teresa H.Somtos. // Inorg. Chem. Acta. - 1987. - Vol. 131, № 1. - P. 5-7
7. Chromium III complexes of L+cysteine, DL-penicillamine and L-cysteine. Synthesis and spectromagnetic characterization. / M.Ferni, A.Gervasim, P.Romiti, etal. // Spectrochim. Acta. - 1983. - Vol. 391, № 1. - P. 85-87.
8. Tridentate coordination by the L-Cysteine dianion. Crystal and molecular structure of sodium bis(L-cysteinato) chromate (III) dehydrate./ P.D.Meerter, D.J.Hodgson, H.C.Freeman, C.J.Moore. // Inorg. Chem. - 1977. - Vol. 16, № 6. - P. 1494-1498.