УДК 541.128.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-77-83

С.С. Етмишева, У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева

Комплексное соединение кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом – новый катализатор для гомогенных колебательных реакций

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

В статье приведены результаты по изучению возможности использования нового смешаннолигандного координационного соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином (ДСФДА), цитозином (Cyt) и молекулярным кислородом в качестве катализатора в реакциях гомогенного окисления в колебательном режиме простейших биосубстратов на примере цистеина.

Информация о строении и электронной структуре комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, азотистым основанием (цитозин, пиридин) и молекулярным кислородом получена на основе квантово-химических расчетов (приближение *ab initio*, пакет программ PC GAMESS). На основе расчетов выявлено, что при соответствующем координационном окружении возможно образование устойчивого смешанно-лигандного комплекса кобальта (II) с указанными лигандами и молекулярным кислородом.

Экспериментальное изучение колебательных химических реакций проводилось потенциометрическим методом в виде регистрации относительного потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного. Установлено, что окислительно-восстановительные реакции с участием изучаемого координационного соединения в качестве катализатора и биосубстратов могут протекать в колебательном режиме. Приведены результаты по установлению основных характеристик ранее не изученной колебательной химической реакции, реализующейся в гомогенной системе цистеин – оксигенированный комплекс кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином.

Ключевые слова: *кобальт (II), о-дисалицилиденфенилендиамин, цитозин, молекулярный кислород, комплексообразование, оксигенация, катализатор, биосубстрат, цистеин, колебания, окисление, хаос.*

Исследование комплексных соединений ионов металлов с молекулярным кислородом обусловлено как созданием на их основе катализаторов процессов окисления различных органических соединений, так и решением проблемы выяснения строения и свойств переносчиков кислорода в живом организме [1–4].

Способностью взаимодействовать с молекулярным кислородом обладают координационные соединения ряда элементов первого переходного ряда, а также d-элементов VIII–X групп в низших степенях окисления [2, 4]. Эффективность взаимодействия комплексных соединений металлов с молекулярным кислородом определяется составом первой координационной сферы, природой и донорными свойствами лиганда, находящегося в транс-положении, а также геометрическими характеристиками комплексных соединений. Поэтому одна из специфических особенностей кислородных комплексов октаэдрического типа связана с возможностью регулирования свойств координированной молекулы кислорода путем модификации транс-лиганда [2–7].

Этим требованиям отвечают комплексные соединения кобальта (II) с основаниями Шиффа, координационная сфера которых содержит два или четыре атома азота, а в качестве транс-лиганда выступает N-гетероциклическое основание [2, 5, 6].

Вместе с этим обнаружено, что окисгенированные комплексы переходных металлов играют существенную роль при гомогенном окислении простейших биосубстратов [5–8]. Важно то, что в строго определенных условиях такие процессы могут протекать в флуктуационном режиме, и их протекание может привести к формированию диссипативных структур [8].

В статье приведены результаты по синтезу и установлению строения нового координационного соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином (ДСФДА), цитозином (Cyt) и молекулярным кислородом. При этом основное внимание обращено на изучение возможности использования исследуемого соединения в качестве катализатора при гомогенном окислении биосубстратов (на примере цистеина) в колебательном режиме.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводили по следующему алгоритму: синтез о-дисалицилиденфенилендиамина, получение смешанно-лигандного координационного соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином (*Co(II)*-ДСФДА-Cyt), проведение окисгениации указанного комплексного соединения, исследование возможности использования данного координационного соединения в качестве катализатора процесса гомогенного окисления биосубстратов.

Синтез лиганда ДСФДА проводили по следующей реакции [9]:

Полученный азометин не растворяется в воде, хорошо растворим в этаноле и диметилсульфоксиде ($t_{пл.} = (165 \pm 2) ^\circ\text{C}$; по [13]– $t_{пл.} = 167 ^\circ\text{C}$).

Нами обнаружено [13], что координационное соединение кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и азотистым основанием (пиридин, цитозин), полученного в молярном отношении *Co(II)*: ДСФДА: Cyt = 1:1:1, обратимо присоединяет молекулярный кислород по схеме.

Для получения информации о строении и электронной структуре комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, азотистым основанием (цитозин, пиридин) и молекулярным кислородом наряду с описанием и расшифровкой электронных спектров [13] были проведены квантово-химические расчеты. Расчеты проводились *abinitio* приближении на основе пакета программ PC GAMESS / Firely [14], частично основанного на кодах программы GAMESS (USA) [15].

Электронные свойства исследуемого координационного соединения для равновесной структуры, которая соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, определены на основе оптимизации его геометрических параметров. В качестве начальной геометрии была выбрана плоская структура исследуемого координационного соединения, в соответствии с которой атомы углерода бензольных колец, а также атомы кислорода и азота лигандов находятся в одной плоскости. Комплексы имеют плоскость симметрии, которая проходит через атомы молекулярного кислорода, кобальта и атома азота пиридина, и поэтому структуры относятся к группе симметрии C_s . На основе проведенных расчетов получены данные по длинам и порядкам связей, зарядам на атомах координационного окружения, валентным углам и вероятному строению исследуемого комплекса.

Результаты расчетов для структуры исследуемого комплекса с соответствующей нумерацией атомов представлены на рис. 1, а отдельные её параметры – в таблице 1.

Рис. 1. Молекулярная структура комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, пиридином и молекулярным кислородом

Таблица 1. Длины связей (Å), углы (градусы), энергия (а. е.)

$E_{\text{tot.}}$, а. е.	Длина связи, Å	Угол, град	Порядок связи	Заряд на атоме (по Малликену)
-2316,93	$r(\text{Co}-\text{O}_{22}) = 1,77$	$\angle \text{Co}-\text{O}_{22}-\text{O}_{23} = 134$	$(\text{Co}-\text{O}_{22}) = 0,69$	$q(\text{Co}) = 1,21$
	$r(\text{Co}-\text{O}_{12}) = 1,92$	$\angle \text{O}_{22}-\text{Co}-\text{N}_{24} = 171$	$(\text{Co}-\text{O}_{12}) = 0,43$	$q(\text{N}_2) = -0,41$
	$r(\text{Co}-\text{N}_2) = 1,97$		$(\text{Co}-\text{N}_2) = 0,46$	$q(\text{O}_{12}) = -0,36$
	$r(\text{Co}-\text{N}_{24}) = 2,45$		$(\text{Co}-\text{N}_{24}) = 0,24$	$q(\text{O}_{22}) = -0,44$
	$r(\text{O}_{22}-\text{O}_{23}) = 1,34$		$(\text{O}_{22}-\text{O}_{23}) = 1,13$	$q(\text{N}_{24}) = -0,24$
	$r(\text{O}_{12}-\text{C}_{23}) = 1,26$		$r(\text{O}_2-\text{C}_6) = 1,43$	$q(\text{O}_{23}) = -0,01$
	$r(\text{N}_2-\text{C}_6) = 1,33$		$r(\text{N}_{12}-\text{C}_{10}) = 1,33$	

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при присоединении молекулярного кислорода к смешанно-лигандному комплексу координация по атому кобальта происходит таким образом, что величина угла $\angle \text{CoO}_{22}\text{O}_{23}$ равна 134° , а угла $\angle \text{O}_{22}\text{CoN}_{24}$ – 171° ; порядок связи $\text{Co}-\text{O}_{22}$ соответствует 0,69, а расстояние $r(\text{Co}-\text{O}_{22}) = 1.77$ Å. Данные, полученные на основании проведенных расчетов, указывают: на достаточно прочное связывание комплексообразователем одного из атомов кислорода и угловую координацию молекулы кислорода (рис. 1); на образование стабильного комплекса кобальта (II) с молекулярным кислородом при соответствующем координационном окружении, в которое входят атомы азота или атомы азота и кислорода других лигандов (ДСФДА и Cyt).

Одной из задач при выполнении работы было исследование возможности использования синтезированного оксигенированного комплекса в качестве катализатора в процессах гомогенного окисления биосубстратов в колебательном режиме.

Исследование особенностей химических осцилляций в окислительно-восстановительной системе цистеин– Co(II) –ДСФДА–Cyt– O_2 проводилось путем наблюдения за изменением потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного в течение некоторого конечного интервала времени. Методика проведения эксперимента описана нами ранее [16, 17].

Кривая зависимости изменения потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного от времени для случая, когда $C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

$C_{\text{cat}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 50$ °C, $\text{pH} = 7,96$ (R – реагент, cat – катализатор), представлена на рис. 2.

Рис. 2. Изменение потенциала во времени ($C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{кат}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $t = 50$ °C; $\text{pH} = 7,96$)

Вид полученной кривой свидетельствует о том, что окисление субстрата в присутствии $\text{Co(II)}\text{--ДСФДА}\text{--Cyt}\text{--O}_2$ протекает в колебательном режиме.

Некоторые характеристики окислительно-восстановительных колебательных реакций, обнаруженных для различных условий (концентрации реагента и катализатора, температуры и pH), приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики колебаний окисления цистеина в колебательном режиме

$C_{\text{cat}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $t = 50$ °C; $\text{pH} = 7,96$				
$C_R \cdot 10^3$ моль/л	4,0	5,0	7,5	12,5
Индукционный период, мин.	42	37	46	17
Амплитуда, мВ	4 ± 1	15 ± 2	$3 \pm 0,5$	4 ± 1
$C_R = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t = 50$ °C; $\text{pH} = 7,96$				
$C_{\text{cat}} \cdot 10^5$ моль/л	2,0	4,76	7,0	
Индукционный период, мин.	42	37	40	
Амплитуда, мВ	5 ± 1	15 ± 2	6 ± 1	
$C_R = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{cat}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pH} = 7,96$				
t , °C	45	50	55	
Индукционный период, мин.	46	37	37	
Амплитуда, мВ	4 ± 1	15 ± 2	12 ± 2	
$C_R = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{cat}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $t = 50$ °C				
pH	7,76	7,96	8,12	

Индукционный период, мин.	33	37	42
Амплитуда, мВ	12±2	15±2	11±2

Экспериментальными исследованиями установлено, что химические осцилляции в исследуемой системе реализуются при $C_R = (4,0 \div 12,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{cat} = (2,0 \div 7,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH 7,76÷8,12 и $t = (45 \div 55) ^\circ\text{C}$, а максимум амплитуды колебаний регистрируется $C_R = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{cat} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 50 ^\circ\text{C}$, pH = 7,96 (R – реагент, cat – катализатор).

Таким образом, представленный материал показывает, что:

а) проведено исследование координационного соединения кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом, который перспективен для использования в качестве катализатора при протекании окислительно-восстановительных реакций в колебательном режиме;

б) установлены основные характеристики ранее не изученной колебательной химической реакции, реализующейся в гомогенной системе цистеин – оксигенированный комплекс кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином.

В заключение отметим, что результаты анализа процессов, протекающих в рассматриваемой колебательной химической системе методами нелинейной динамики, нелинейной неравновесной термодинамики и математического моделирования, будут представлены в следующих публикациях.

Литература

1. Неорганическая химия: в 2 т. / под ред. Г. Эйхгорна. – М.: Мир, 1978. – Т. 1.
2. Хьюз И. Неорганическая химия биологических процессов. – М.: Мир, 1983. – 416 с.
3. Байер Е., Шретцман Г. Обратимое присоединение кислорода комплексами металлов / Структура и связь. – М.: Мир, 1969. – С. 279–346.
4. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d переходных металлов с молекулярным кислородом. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 168 с.
5. Ленинджер А. Биохимия: молекулярные основы структуры и функции клетки. – М.: Мир, 1974. – 957 с.
6. Скулачев В.П. Биоэнергетика. Мембранные преобразователи энергии. – М.: Высш. шк., 1989. – 271 с.
7. Магомедбеков У.Г. Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 4. – С. 672–677.
8. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. – Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002. – 130 с.
9. Савицкий А.В., Нелюбин В.И. Активация молекулярного кислорода при взаимодействии с комплексами переходных металлов // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – № 2. – С. 214–235.
10. Сычев А.Я., Исак В.Г. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа: активация O_2 , H_2O_2 и окисление органических субстратов // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 12. – С. 1183–1209.
11. Бусев А.И. Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. – С. 86.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1965. – С. 390.
13. Магомедбеков У.Г., Етмишева С.С., Гасангаджиева У.Г. Оксигенация комплекса кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином // Вестник Даге-

станского государственного университета. Сер.: Ест. науки. – 2013. – Вып. 1. – С. 167–170.

14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.

15. Granovsky Alex A. PC GAMESS/FirelyVers. 7.1. F. www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

16. 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.

17. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Юсупов А.М. Химические осцилляции в гомогенной системе рибофлавин – оксигенированные комплексы кобальта (II) // Вестник Дагестанского государственного университета. – Сер.: 1. Естеств. науки. – 2016. – Т. 31, вып. 2. – С. 60–66.

Поступила в редакцию 2 ноября 2017 г.

UDC 541.128.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-77-83

The cobalt (II) complex with o-disalicylidenephenylenediamine, cytosine and molecular oxygen – the new catalyst for homogeneous oscillatory reactions

S.S. Yetmisheva, U.G. Magomedbekov, U.G. Gasangadzhieva

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

The article presents the results on study of a possibility of use of new mixed ligand coordination compound of cobalt (II) with o-disalicylidenephenylenediamine (DSFDA), cytosine (Cyt) and molecular oxygen as the catalyst in reactions of homogeneous oxidation in the oscillatory mode of the simplest bio-substrate on the example of cysteine.

The information on a structure and electronic structure of a complex of cobalt (II) with o-disalicylidenephenylenediamine, the nitrogenous basis (cytosine, pyridine) and molecular oxygen is received on the basis of quantum and chemical calculations (approach of abinitio, the software package of PC GAMESS). On the basis of calculations it is revealed that at the corresponding coordination environment formation of a steady mixed ligand complex of cobalt (II) with the specified ligands and molecular oxygen is possible.

Experimental studying of oscillatory chemical reactions was carried out with an electrometric method in the form of registration of relative potential of a dot platinum electrode with respect to silver chloride. It is established that oxidation-reduction reactions with participation of the studied coordination connection as the catalyst and bio-substrate can proceed in the oscillatory mode. The results of determination of the main features of previously unexplored oscillatory chemical reaction realized in homogeneous system of cysteine – oxygenated cobalt (II) complex with o-disalicylidenephenylenediamine and cytosine are presented.

Keywords: *cobalt (II), o-disalicylidenephenylenediamine, cytosine, molecular oxygen, complexation, oxygenation, catalyst, biosubstrate, cysteine, oscillations, oxidation, chaos.*

Received 2 November, 2017