

ВЛИЈАНИЕ НА Ni (II), Ca (II), Sn (II), Mn (II) и Pd (II) ВРЗ БРЗИНАТА НА РЕАКЦИЈАТА АЛКАЛНА ХИДРОЛИЗА НА ЕТИЛЕСТЕР НА ЦИСТЕИН

С. Петровска-Јовановиќ, Т. Тодоровски и М. Калпакиџан

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

ИЗВОД

Применувајќи ја интерферометриската метода, проучено е влијанието на неколку двовалентни јони на метали, врз степенот на алкалната хидролиза на етилестер на цистеин. Изнесен е механизмот на сложената реакција, која вклучува реакција од II ред, помеѓу металниот комплекс на α -амино киселинскиот естер и OH- јоните.

Определен е концентрациониот интервал за катјоните Ni(II), Ca(II), Sn(II), Mn(II) и Pd(II), кој заради големата осетливост на методата, е од редот 10^{-3} до 10^{-10} мол dm^{-3} .

Согледано е дека при исти концентрации на реактантите, односно на естер, натриум хидроксид и метален јон, различната брзина на реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со различни двовалентни јони, е резултат на координационата карактеристика на металниот јон, кој доведува до различна стабилност на образуваните комплекси.

УВОД

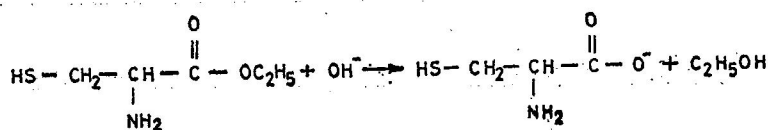
Комплексообразувањето со металните јони, битно влијае врз брзината на многу каталитички реакции. Образувањето на комплекси, на метали, со учество на лиганди, во реакцијата доведува до прераспределба на електронската густина во молекулата и влијае врз промената на брзината на реакцијата.

Брзината на реакцијата алкална хидролиза на аминокиселинските естери, во присуство на јони на метали, е резултат на градење на комплекси, каде што се јавува индуктивен ефект, односно поместување на електронската густина во комплексообразувачките групи (1).

Јоните на металот се сврзуваат со атомите на N, O и S односно amino, карбонилната или сулфхидрилната група на испитуваниот естер, при што се формираат пет или шестчлени прстени.

Во работите на на Li со соработниците (2), било покажано дека јоните на Ni (II) и Cu (II) ја забрзуваат реакцијата на алкалната хидролиза на глицинметилови те и цистенметилови естери, применувајќи ја методата на мерење на електропроводливоста.

Тихонова и Јацимирски (3,4) го проучуваат влијанието на јоните на Pb, Hg, Cd и Zn врз брзината на алкалната хидролиза на етилестерот на цистеинот која протекнува по реакцијата:



Во текот на реакцијата се менува концентрацијата на хидроксилните јони, па следува дека брзината на реакцијата може да се следи со промена на pH на растворот, со тек на време.

Познато е дека кинетичките методи на анализа обилуваат со голема осетливост и точност, па во овој труд е прикажано дека со интерферометриската метода може да се определи концентрацискиот интервал за катјоните Ni(II), Ca(II), Sn(II), Mn(II), и Pd(II), кои претставуваат катализатори на испитуваната реакција. Посебно внимание е поствено на механизмот на реакцијата при промена на различните катализатори.

Е К С П Е Р И М Е Н Т А Л Е Н Д Е Л

Каталитичката активност на различните катјони е испитана при реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеини. Притоа е користен L-cystein — aethylester — hydrochlorid производство на Fluka AG, Chemische Fabrik „Buchs/Schweiz, со формула $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S} \cdot \text{HCl}$. Растворот на етилестер на цистеин со концентрација од $2,595 \cdot 10^{-3}$ мол дм^{-3} , секогаш е приготвува непосредно пред експериментот, затоа што е подложен на хидролиза.

Основните раствори на NiCl_2 , CaCl_2 , SnCl_2 , MnCl_2 , PdCl_2 (р.а. Мегск), се подготвувани со концентрација од $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол. дм^{-3} , и е извршена стандартизација по познати методи.

Растворот на натриум хидроксид е подготвен со концентрација од $0,079998$ мол. дм^{-3} , а стандартизацијата е извршена волуметриски.

Имајќи ја предвид ниската концентрација на испитуваните супстанции, големо внимание е посветено на чистотата на реагенсите како и на дестилираната вода. Затоа употребената вода за приготвување на растворот и во текот на експериментирањата, е редестилирана во апаратура од кварцно стакло.

Како инструментална метода за следење на кинетиката на реакцијата е користена интерферометриската метода, која овозможува континуирано да се следат промените на испитуваниот систем, со текот на времето. Сите испитувања се вршени Zeiss-ов интерферометар (5), кој е адаптиран за да се овозможува следење на кинетиката на алкалната хидролиза на константна температура. Сите мерења се вршени на температура од $298 \pm 0,1^\circ\text{K}$.

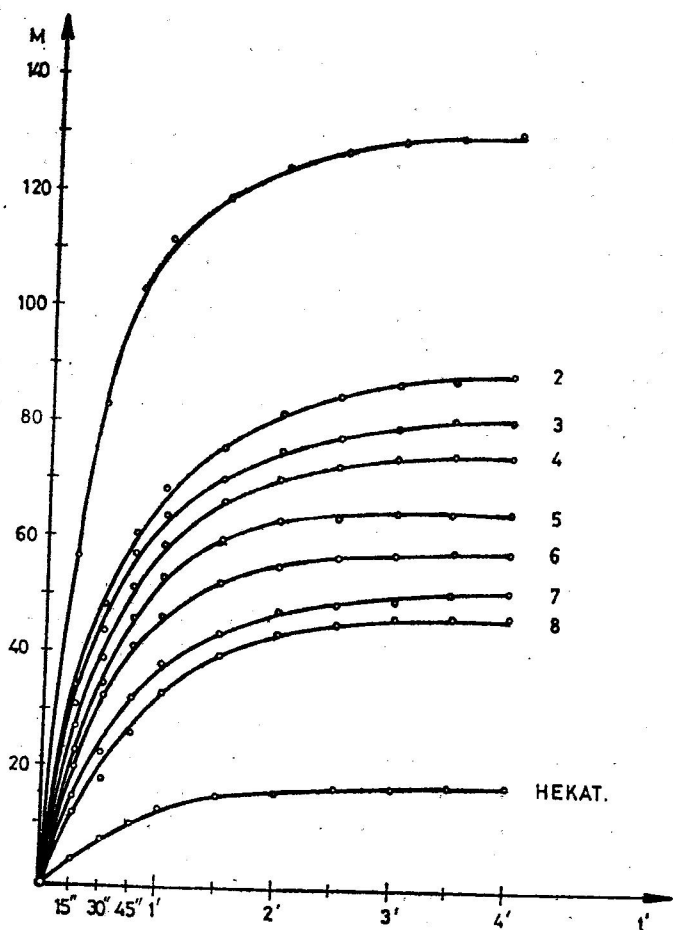
Процесот е следен во кивета од 40 мм, во која растворот е секогаш со константен волумен, односно се додава $1,0 \text{ м}^3$ раствор на етилестер на цистеин, $0,5 \text{ см}^3$ раствор на натриум хидроксид, $1,0 \text{ см}^3$ раствор од испитуваните катјони со најразлична концентрација и $7,5 \text{ см}^3$ редестилирана вода. Исто толкаво количество, односно $10,0 \text{ см}^3$ редестилирана вода е користена како референтен раствор. Мешањето на испитуваниот раствор се врши со електрична мешалка, со брзина од 100—120 вртења во минута.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Регистрирајќи ги промените на вредноста на микрозавртката од интерферометарот, следена е брзината на реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеин катализирана со јони на никел, при температура од $298 \pm 0,1^\circ\text{K}$. Добиените интерферометриски криви се прикажани на сликата 1-а, така што на ординатата се нанесени вредностите на микрозавртката, а на апсцисата, времето на одвивањето на реакцијата, при што се забележува дека јоните на никелот ја зголемуваат брзината на реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеин. При изведувањето на експериментите, се забележува дека брзината на реакцијата е пропорционална со општата концентрација на никелот во растворот, ако концентрацијата се менува од $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм^{-3} .

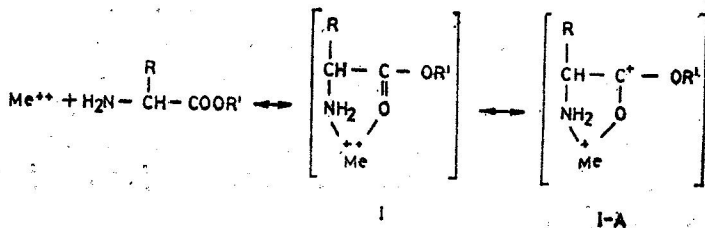
Всушност, испитуваната реакција не ја катализираат јоните на металите, во конкретниов случај јоните на никелот, туку зголемувањето на брзината произлегува за сметка на образувањето на никел етилцистеинско соединение, кое полесно хидролизира одошто појдовниот естер.

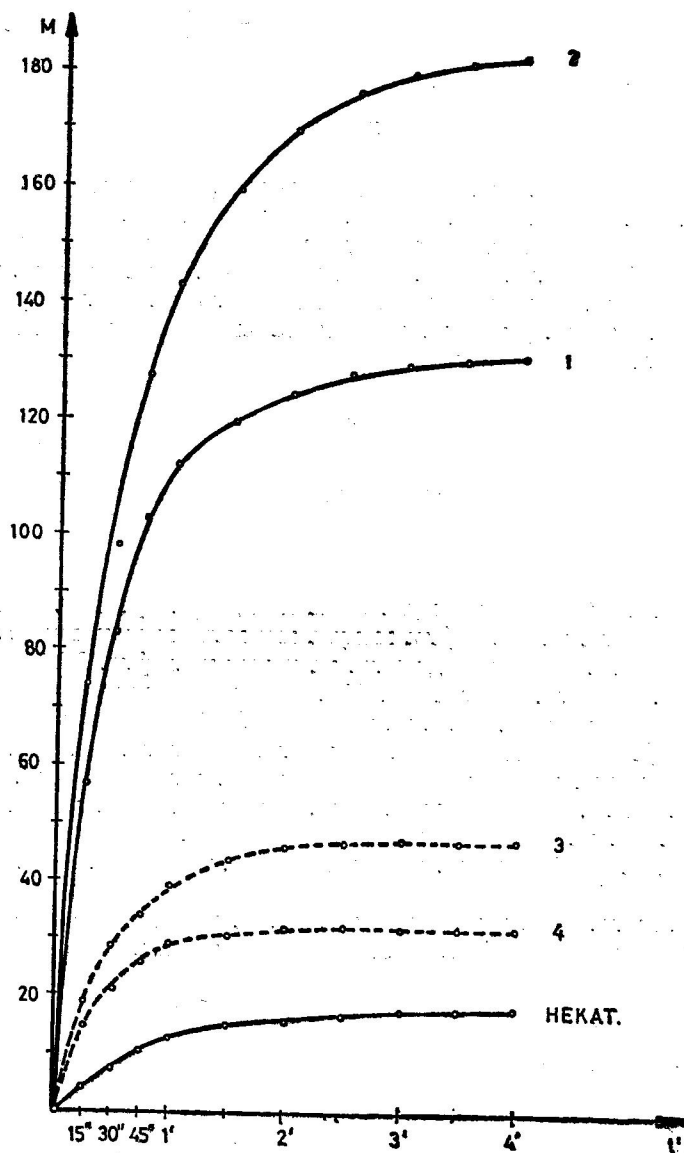
Според литературата (1), при хидролиза ан аминокиселински естери, во присуство на двовалентен јон на тежок метал, при образувањето на металестерски комплекс, се добива киселина (I и I-A), која има поголем афинитет кон OH^- јоните, одошто слободниот аминокиселински естер. Продуктот (II) на оваа киселинско-базна неутрализација е нестабилен и подложен на брза декомпозиција на крајните продукти на реакцијата.



Слика 1. Интерферометриски кинетички криви на алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со јони на никел

- а) криви: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол дм⁻³;
 3 — $1,0 \cdot 10^{-5}$ мол дм⁻³; 4 — $1,0 \cdot 10^{-6}$ мол дм⁻³;
 5 — $1,0 \cdot 10^{-7}$ мол дм⁻³; 6 — $1,0 \cdot 10^{-8}$ мол дм⁻³;
 7 — $1,0 \cdot 10^{-9}$ мол дм⁻³; 8 — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм⁻³;

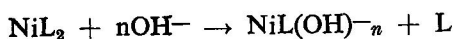




б) КРИВЫЕ: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$; 2 — $3,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$;
3 — $5,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$; 4 — $7,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$

Во првиот комплекс, јонот на никелот е координационо неза-ситен, па затоа во алкална средина може да образува мешани хидроксо-етилцистеински комплекси од типот $NiL(OH)_n$, кои кај алкалната хидролиза бавно реагираат.

Во областа на концентрацијата на никелот од $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $3,0 \cdot 10^{-3}$ мол dm^{-3} , најверојатно доаѓа до создавање на комплекси во кои лигандот реактивно е посposобен. При зголемување на концентрациите на база, можно е разрушување на комплексот и образување на хидроксо-комплекс:



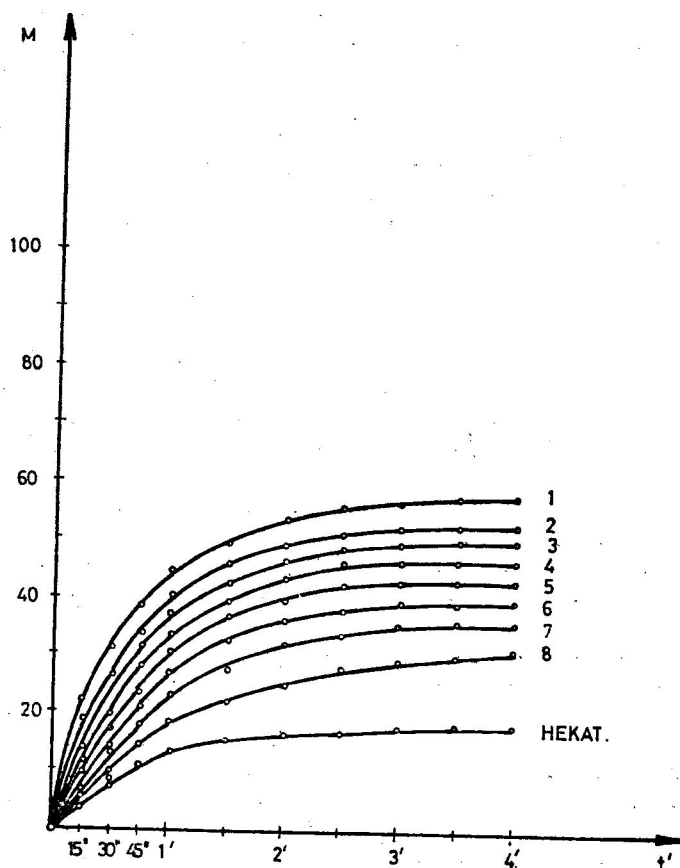
Ако се претпостави дека образувањето на $NiL(OH)_n$ не доведува до зголемување на брзината на реакцијата алкална хидролиза на етил-естер на цистеин, тогаш зголемувањето на концентрацијата на базата, до одредена вредност ја зголемува брзината на реакцијата, а потоа ја намалува.

Со индиректно потврдување на фактот, дека комплексот NiL_2 при алкалната хидролиза, се јавува како реакционо посposобен, следува зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на естерот. Максимумот на брзината се достигнува при однос на концентрации на никел и естер во раствор 1 : 2. Останува, донекаде, нејасно опаѓањето на брзината на реакцијата при натамошното зголемување на концентрацијата на естерот. Оваа пак, од своја страна може да биде сврзано со образувањето на комплекси со координационен број поголем од 2.

Од оскудните литературни податоци за влијанието на Ca јон како катализатор, на реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеин, да го посочиме испитувањето на Kroll (1) од сличната област. Проучувајќи го ефектот на неколку двовалентни метални јони, при реакцијата на хидролиза на глициниметилестер, констатира дека Ca јонот формира нестабилни комплекси, па, според тоа, не влијае врз брзината на хидролизата. Да истакнеме дека Kroll хидролитичкиот процес го следел со титрирање на пробите во интервал од 10 минути, користејќи рН-метар и стаклени електроди при рН 7,5 — 8,5.

При нашите експериментирања, пременувајќи ја големата осетливост на интерферометриската метода, која ги следи промени на индекси на рефракции што настануваат во испитуваниот систем, покажавме дека Ca јон, иако слабо, сепак влијае врвз степенот на алкалната хидролиза на етилестер на цистеин. Од прикажаните интерферометриски криви на сл. 2-а и сл. 2-б, се гледа дека најголема брзина реакцијата достигнува кога концентрацијата на $Ca(II)$ јон е $3,0 \cdot 10^{-3}$ мол dm^{-3} , а потоа со зголемување на концентрацијата, брзината опаѓа. Најниска концентрација на Ca јон која се уште влијае врз брзината на хидролизата е $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол dm^{-3} .

При хидролизата на аминокислелинскиот естер, истовремено се случуваат повеќе реакции, како што е претходно објаснето, меѓу кои и таква, која води до ихибиција на естерската хидролиза. Амино

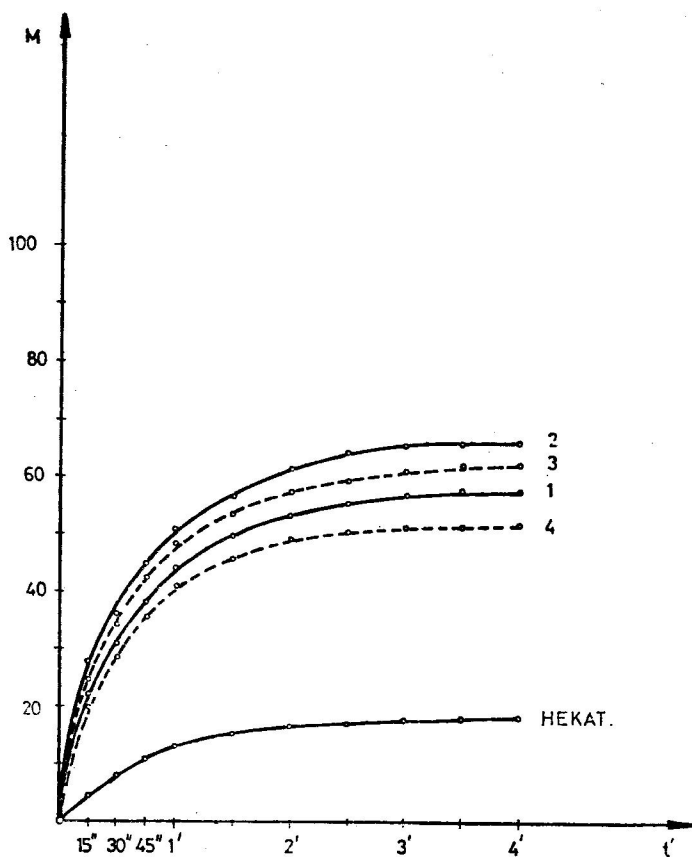


Слика 2. Интерферометриски кинетички криви на алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со јони на калциум

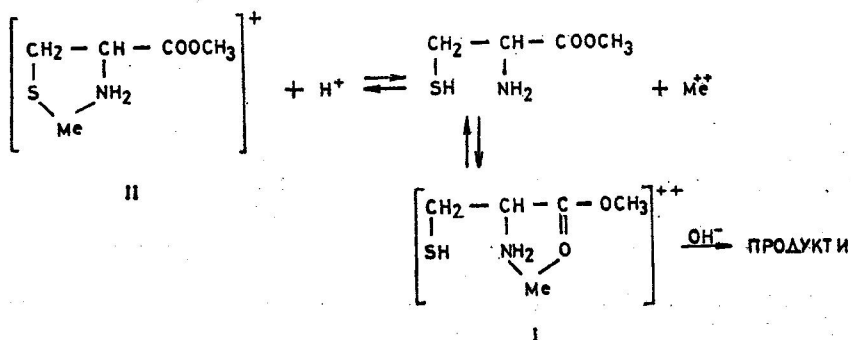
- а) криви: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол дм⁻³;
 3 — $1,0 \cdot 10^{-5}$ мол дм⁻³; 4 — $1,0 \cdot 10^{-6}$ мол дм⁻³;
 5 — $1,0 \cdot 10^{-7}$ мол дм⁻³; 6 — $1,0 \cdot 10^{-8}$ мол дм⁻³;
 7 — $1,0 \cdot 10^{-9}$ мол дм⁻³; 8 — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм⁻³;

киселата естерна молекула содржи покрај α -амино групата и сулфхидрилна група, кои се надметнуваат за металниот јон, па се добива конкурент на реакцијата, со што се редуцира концентрацијата на комплексот при хидролизата.

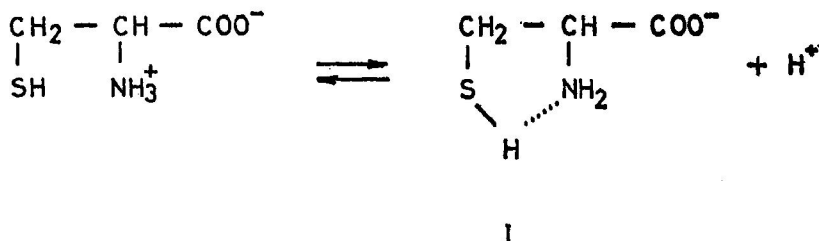
Тоа доаѓа поради големиот афинитет на сулфхидрилната група кон металниот јон, кои се сврзуваат во цикличен прстен и се образува комплексно соединение (I), што е мошне постабилно, отколку комплексното соединение (II), што се образува при хидролизата:



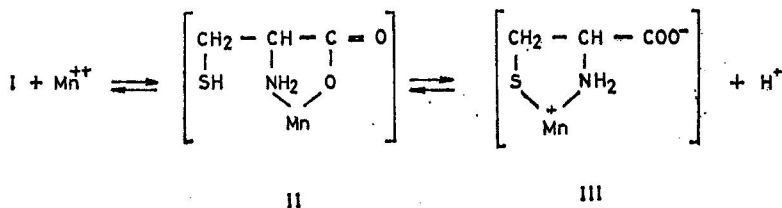
б) кривы, 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм $^{-3}$; 2 — $3,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм $^{-3}$;
3 — $5,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм $^{-3}$; 4 — $7,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм $^{-3}$



Разгледувајќи ги мангановите комплекси со различни аминокиселини, Kroll претпоставил дека при дисоцијација на цистеин настанува интеракција помеѓу водородот од SH групата и амно групата.

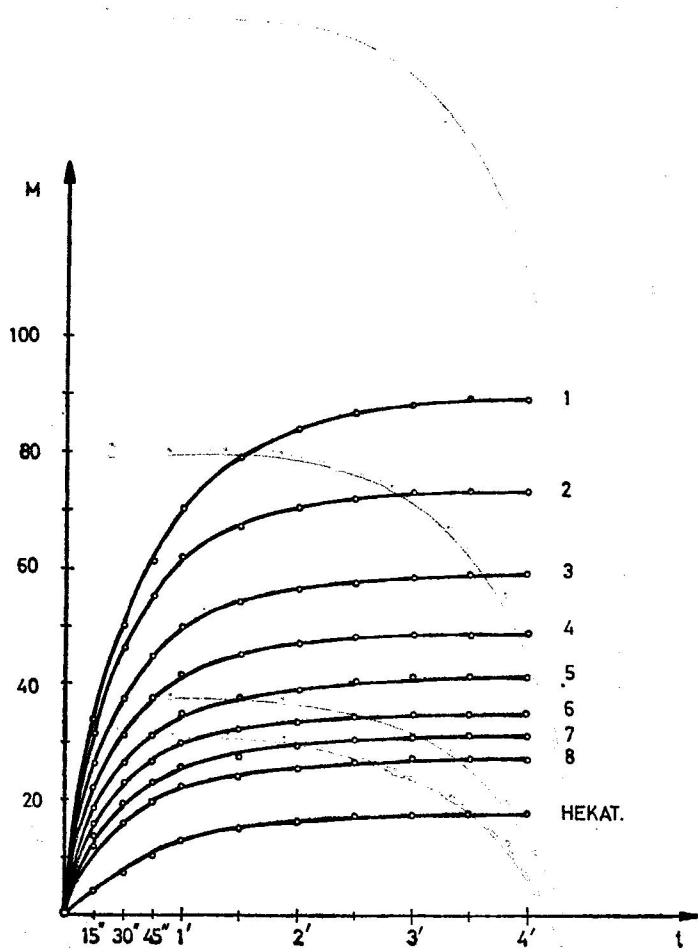


Заради ова, SH, и амно група се во директна конкуренција при формирањето на комплекси на манганот со аминокиселините кои ги содржат двете групи.



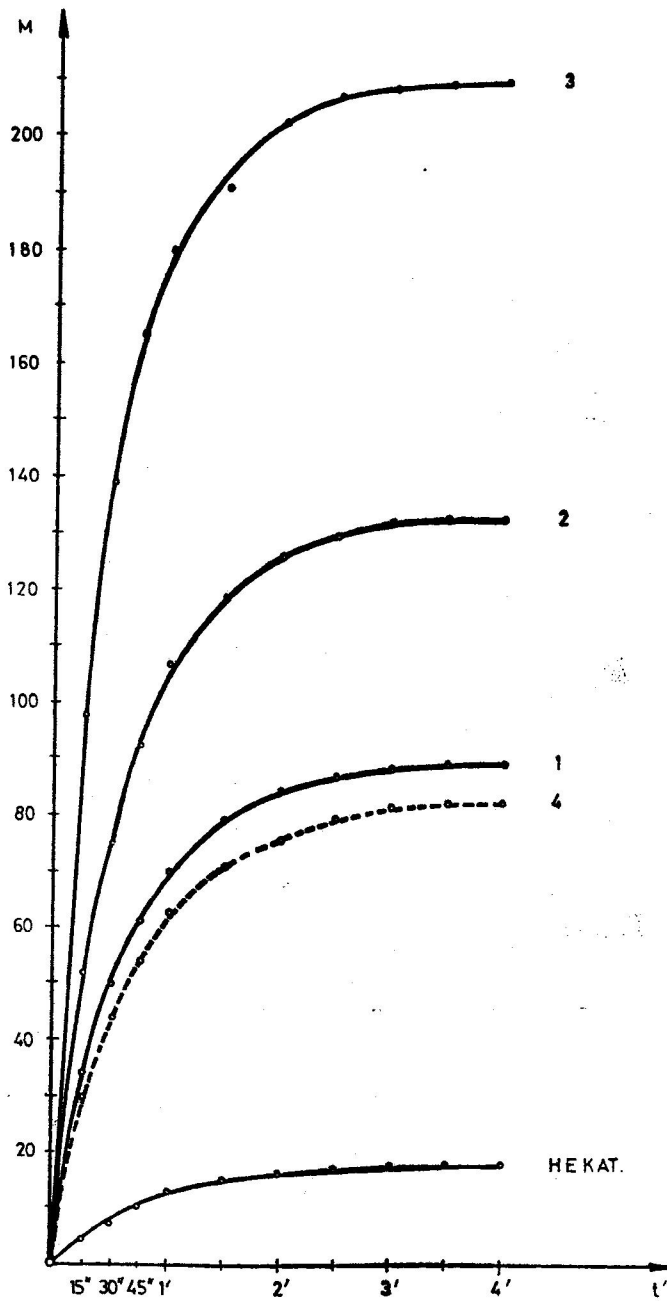
Применувајќи различни концентрации на мангановиот јон како катализатор, при реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цистеин, при нашите определувања добиени се интерферометриски кинетички криви, кои се дадени на сл. 3-а и сл. 3-б. Највисоко е поставена кривата 3 на сл. 3-б, која се однесува на концентрација на манганови јони $5,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³. Со натамошно зголемување на концентрацијата на катализаторот, брзината на реакцијата се намалува, што на дијаграмот е прикажано со кривта 4, која одговара на концентрацијата $7,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³. Ваквата промена на брзината секако има објаснување во оваа сложена реакција, што детално е објаснета кај никелот.

И калајниот јон влијае врз брзината на алкалната хидролиза на етилестер на цистеин. Резултатите од тие испитувања се прикажани со типичните интерферометриски криви на сл. 4-а и сл. 4-б. Се забележува дека со намалување на концентрацијата на калајот, кинетичките криви постепено се доближуваат до кривата на некатализираната реакција. Максимална брзина на хидролиза при испитуваната реакција се постигнува при концентрација $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³. Со зголемување на концентрацијата на калајот во реакцијата доаѓа до промени, како и кај претходно разгледуваните катјони.

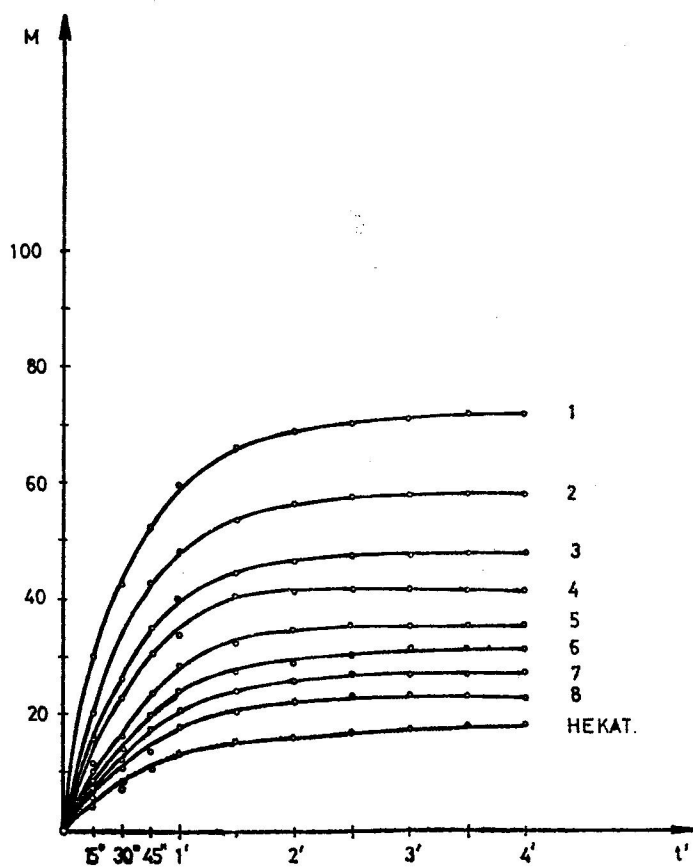


Слика 3. Интерферометриски кинетички криви на алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со јони на манган

- а) криви: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм^{-3} ; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол дм^{-3} ;
 3 — $1,0 \cdot 10^{-5}$ мол дм^{-3} ; 4 — $1,0 \cdot 10^{-6}$ мол дм^{-3} ;
 5 — $1,0 \cdot 10^{-7}$ мол дм^{-3} ; 6 — $1,0 \cdot 10^{-8}$ мол дм^{-3} ;
 7 — $1,0 \cdot 10^{-9}$ мол дм^{-3} ; 8 — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм^{-3} ;



б) КРИВИ: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$; 2 — $3,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$;
3 — $5,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$; 4 — $7,0 \cdot 10^{-3}$ МОЛ ДМ $^{-3}$

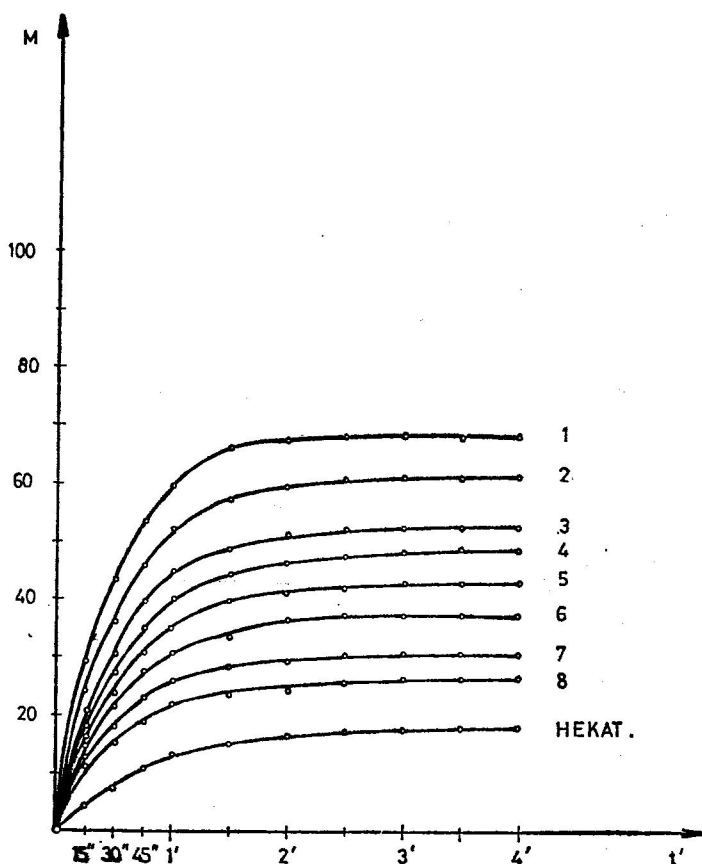


Слика 4. Интерферометриски кинетички криви на алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со јони на калај

- а) криви: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм $^{-3}$; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол дм $^{-3}$;
 3 — $1,0 \cdot 10^{-5}$ мол дм $^{-3}$; 4 — $1,0 \cdot 10^{-6}$ мол дм $^{-3}$;
 5 — $1,0 \cdot 10^{-7}$ мол дм $^{-3}$; 6 — $1,0 \cdot 10^{-8}$ мол дм $^{-3}$;
 7 — $1,0 \cdot 10^{-9}$ мол дм $^{-3}$; 8 — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм $^{-3}$;

Интересно е да се истакне дека при различни концентрации на пооддалните компоненти се испитани комплексите на цистеин и цистеин метилестер со Pd(II) и Pt(II) (7), а врз база на снимените спектри предложени се повеќе структури.

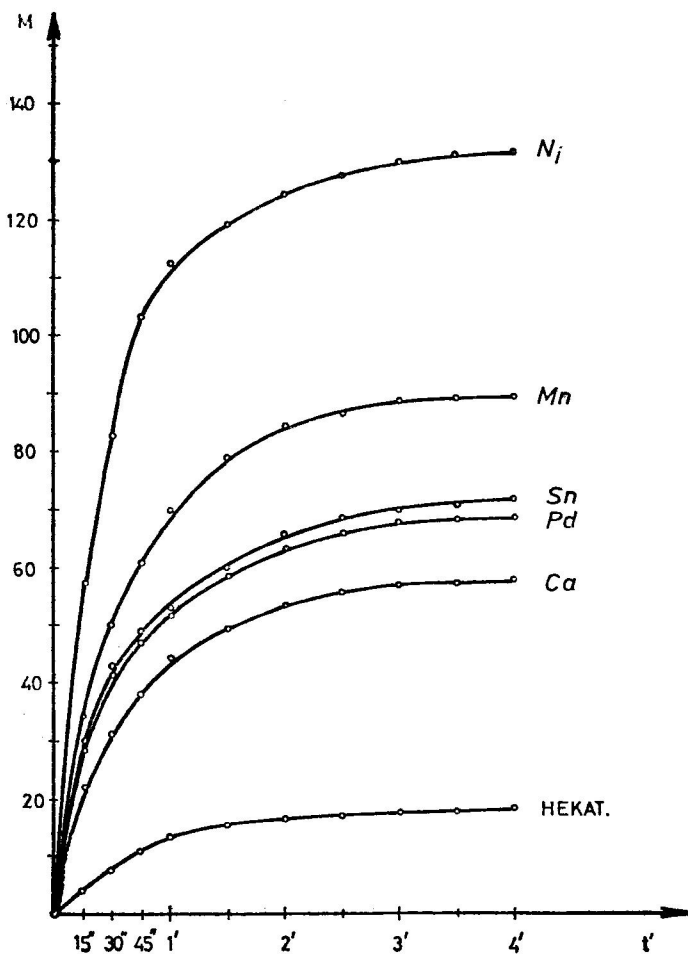
Кинетичките криви од нашите еспериментирања за Pd (II) како катализатор на испитуваната реакција се дадени на сл. 5. Се забележува дека највисока концентрација на Pd (II) при која може интерферометриски да се следи брзинта на хидролизата е $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³. При пови-соки концентрации, настанува заматување на растворот, па во тие слу-чай не може да се следат промените на индексите на рефракцијата во системот.



Слика 5: Интерферометриска кинетички криви на алкална хидролиза на етилестер на цистеин, катализирана со јони на паладиум

а) криви: 1 — $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм⁻³; 2 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол дм⁻³;
3 — $1,0 \cdot 10^{-5}$ мол дм⁻³; 4 — $1,0 \cdot 10^{-6}$ мол дм⁻³;
5 — $1,0 \cdot 10^{-7}$ мол дм⁻³; 6 — $1,0 \cdot 10^{-8}$ мол дм⁻³;
7 — $1,0 \cdot 10^{-9}$ мол дм⁻³; 8 — $1,0 \cdot 10^{-10}$ мол дм⁻³;

Со оглед на тоа што сите испитувани диввалентни катјони се со ист анјон, односно сите се хлориди, можно е да се изврши споредување, за да се согледа кој катализатор колку влијае врз брзината на алкалните хидролизис на етилестерот на цистеин. За таа цел кинетичките криви, кои одговараат на иста концентрација на различните катјони, односно $1,0 \cdot 10^{-3}$ мол дм^{-3} , при исти концентрации на другите реактанти, се прикажани на сл. 6. Јасно се забележува дека Ni- (II) е најсилен катализатор при испитуваната реакција, во однос на останатите катјони кои се разгледувани. Потоа следуваат Mn (II), Sn (II), Pd (II) а како најлаб катализатор се покажа Ca-јонот.



Слика 6: Влијание на различни метални јони на алкална хидролиза на етилестер на цистеин

Овде секако големо влијание има природата на централниот атом, врз различната фреквенција на вибрациите во карбоксилната група, јакоста на врската метал-амино групата, потоа енергијата на јонизација, како резултат на што се јавува различна тенденција на комплексирање на металниот јон, односно различна стабилност на формираите етилцистеинатни комплекси.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Kroll, J. Amer. Chem Soc., 74, 2036 (1952).
2. N. C. Li, J. M. White, R. L. Manning, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2367 (1956).
3. Л. П. Тихонова, К. Б. Яцимирски, Ж. неорг. хим., 11, 2259 (1966).
4. К. Б. Яцимирски, Л. П. Тихонова, Ж. неорг. хим., 9, 2070 (1965).
5. С. Петровска-Јовановиќ, Магистерска работа, Т. М. Ф. — Скопје (1977).
6. M. Chandrasehnan, M. R. Udupa, G. Aravamudan, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 36/6, 1417 (1974).
7. G. Pheumantikakis, N. Hadjiliadis, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol 41, 429, (1979).

THE INFLUENCE OF Ni(II), Ca(II) Sn(II) Mn(II) and Pb (II) ON THE REACTION KINETICS FOR ALKALY HIDROLYSIS OF CYSTEIN ETHYL ESTER

S. Petrovska-Jovanović, T. Todorovski i M. Kalpakdzijän

Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

S U M M A R Y

Interferometric method is applied for determination of influence of some two valence metal ions to the degree of alkaly hidrolisis of cystein ethyl ester.

The mechanism of the complex reaction is discussed. The reaction between metal complex of α — amino acide ester and OH — ion is of second order. Concentration interval for the cations Ni (II), Ca (II), Sn (II), Mn (II) and Pd (II) is determined.

Because this method is very sensitive, concentration interval is of the order 10^{-3} — 10^{-10} moldm $^{-3}$.