

OXIGÉNHORDOZÓ KOMPLEXEK HATÁSA AZ
ASZKORBINSAV AUTOOXIDÁCIÓJÁRA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Írta
és a

Szegedi József Attila Tudományegyetem
Természettudományi Karához

benyújtja

KISS ZOLTÁN
okl.vegyész

Készült

a Szegedi József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai, valamint az Általános és Fizikai Kémiai
Intézeteiben

Szeged
1965



Diss.

B 279



BEVEZETÉS

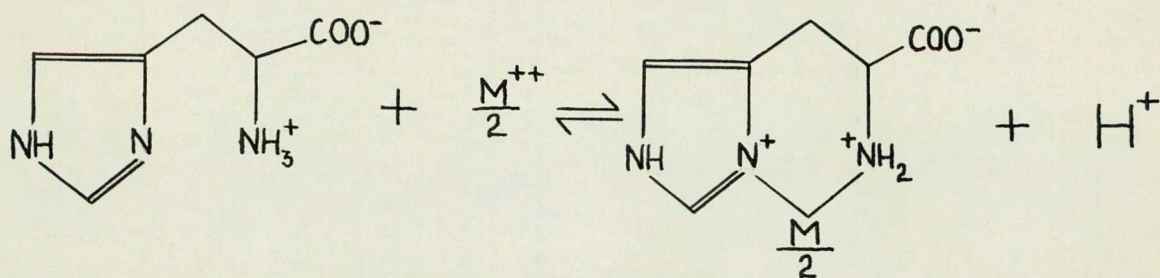
Ismeretes, hogy egyes komplexek molekuláris oxigént tudnak megkötni. Az oxigén felvételének mértéke a gáz parciális nyomásának függvénye. Ez a kapcsolódás a reakció első fázisában reverzibilis, tehát az oxigén parciális nyomásának csökkenésével a komplex vegyület az oxigént leadja. Ez azt mutatja, hogy az oxigénhordozó nem más, mint maga a komplex és az O_2 adduktuma, vagyis nem peroxo-, hanem oxigeno-komplex alakul ki. Ezen tulajdonságuk miatt az oxigénhordozó komplexek modellként használhatók a természetes oxigénhordozó komplex, a hemoglobin vizsgálatánál.

Az oxigénhordozók két csoportba oszthatók. Az egyik csoportba tartoznak azok a komplexek, amelyek szilárd fázisban és szerves oldószerben mutatják az oxigénhordozó tulajdonságot. Ilyenek a különböző Schiff-bázisok fém-mel alkotott komplexei. A másik csoportot azok a komplexek alkotják, amelyek vizes oldatban tudnak reverzibilisen oxigént felvenni. Ide tartoznak az aminosavak $Co(II)$ -vel alkotott komplexei.

Az első szintetikus oxigénhordozó kelátot 1933-ban PFEIFFER, BREITH, LUBBE és TSUMAKI /1/ készítették. Ők

megfigyelték, hogy a bisz-(szalicilaldehid-etilendiamin)-Co(II) levegővel való érintkezéskor megsötétedik. Csak öt év múlva bizonyította TSUMAKI /1/, hogy a színváltozás egy reverzibilis molekuláris szorbcio eredménye. Később MARTELL és CALVIN /2/ a bisz(szalicilaldehid-imin)-Co(II) származékoknál bizonyították az oxigénhordozó sajátságokat. Hasonló tulajdonságokat figyeltek meg számos aminosav és dipeptid Co(II) komplexnél is.

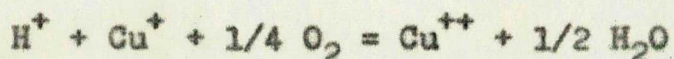
A Co(II)-nek különböző aminosavakkal alkotott komplexek kialakulására és összetételére HEARON /3/ végzett kísérleteket és tett megállapításokat. A Co(II) és a hisztidin egymáshatásakor a pH csökken. Ennek oka az, hogy két proton képződik egy molekula Co(II) és két molekula histidin reakciójából. A protont az eddig kötött savcsoport adja. Ebből következik, hogy két hisztidin reagál egy Co(II)-vel.



Hogy így van, ezt az bizonyítja, hogy a koordináló molekula más ionizálható protonjai más pH értéket adnak. A hisztidin addig nem lép komplexbe, amíg a két protont le nem dobja. Így a Co(II)-hisztidin komplex savas közeg-

ben alakul ki.

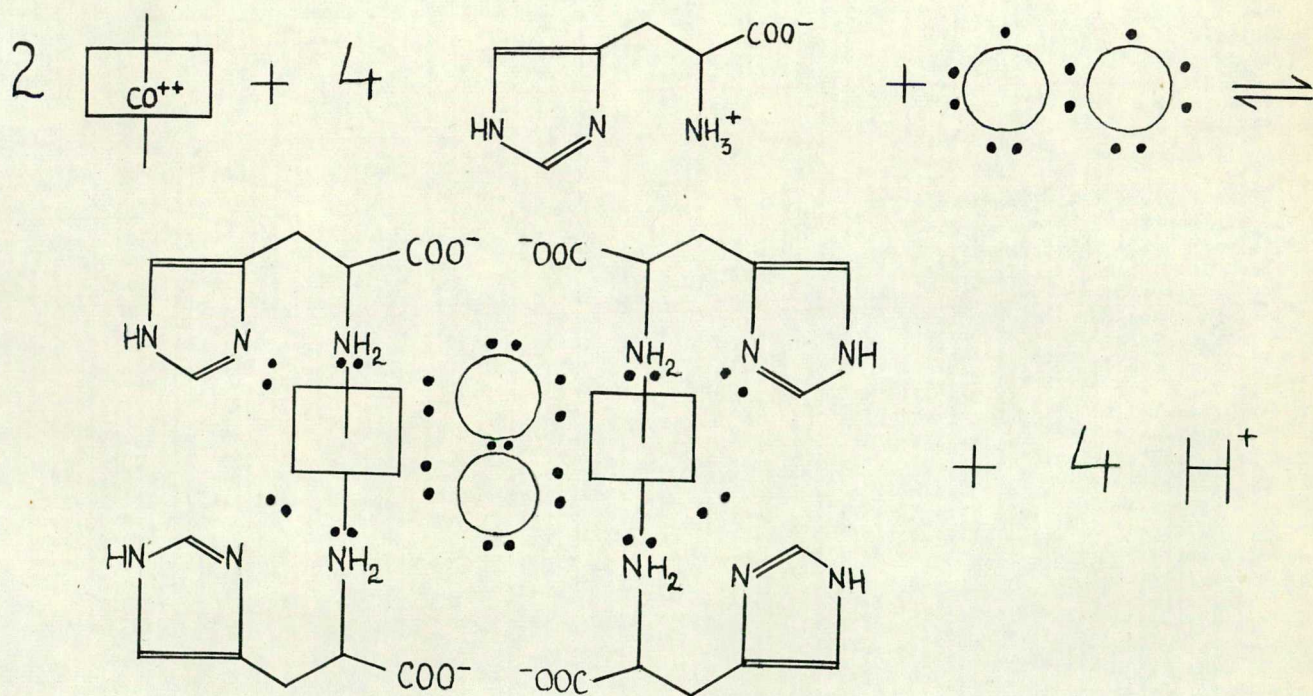
A Cu(II) és Ni(II) központi ion esetében a titrálási görbe eltér a Co(II) központi ion jelenlétében kapottól, de a komplex összetétele egyforma. A Co(II)-hisztidin titrálási görbéje eltérést mutat O_2 jelenlétében és távollétében. HEARON és BURK /4/ szerint ha nincs O_2 jelen és hig az oldat, akkor praktikusán szintelen, ha koncentráltabb, akkor lazacvörös, de oxigénre sötét borostyánkő színű. A színváltozást vissza lehet fordítani, az az oldaton N_2 -t vagy H_2 -t engedünk keresztül. Ezt a színváltozást többször meg lehet ismételni, vagyis az oxigént többször képes felvenni és leadni a komplex. Az oldat pH-ja oxigénezésre csökken. Így a pH-változás irányítható az oxigénnyomás változtatásával. HEARON és BURK /4/ Warburg-féle készüléken is vizsgálták az oxigénhordozó komplexet és azt figyelték meg, hogy magasabb hőmérsékleten egy óra alatt $38-45^\circ C$ -on tetemes irreverzibilis O_2 felvétel is történik. A Cu(II) és Ni(II) komplexek esetében az oxigénezett és nem oxigénezett oldatok titrálási görbéjében nincs eltérés, vagyis nem vesznek fel O_2 -t. A Cu(I) komplex viszont vesz fel oxigént, de irreverzibilis úton.



Ez az oxigénfelvétel ellentétben a Co(II)-hisztidin oxigénfelvételével, csak savas közegben játszódik le, oxidációs állapot változásához kötött ($Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ át-

menet). Az itt látható reakciónál az oxigénfogyás megfigyelt értéke valamivel nagyobb $1/4$ O_2 -nél, de ennek okára nem adnak magyarázatot^a szerzők.

HEARON és BURK /4/ spektroszkópai vizsgálatokat is végeztek a $Co(II)$ -hisztitin komplexszel. Megállapították, hogy a $CoCl_2$ oldatnak 510 $m\mu$ -nál van a maximuma. A $Co(II)$ -hisztidin esetében 486 $m\mu$ -ra tolódik el a maximum és kb. négyszeresére növekszik az optikai sűrűség. Oxigénezésre az abszorpció nagyon megnő és széles maximumot mutat 385 $m\mu$ -nál. Az irreverzibilisen oxidált komplex abszorpciójának maximuma 490 $m\mu$ -nál van. HEARON és BURK /4/ az oxigénhordozó komplex (a barna termék) kialakulásának reakcióegyenletét a következőképpen adták meg:



HEARON /3/ foglalkozott a Co(II)h_2 és a $\text{[Co(II)h}_2\text{]/}_2\text{O}_2$ komplexek konfigurációjával (h = hisztidin molekula). Rá-
mutatott azokra a tényezőkre, amelyek megkülönböztetik ezt a komplexet más fémek hisztidinnel és más aminosavaknak Co(II) -vel alkotott komplexétől. A rendelkezésre álló kö-
téspályák a Co(II) -ben olyanok, hogy stabilis tetra és hexa koordinált komplexek képződhetnek. Ezek közül a leg-
stabilisabb a kovalens oktaéderes d^2sp^3 komplex. A ren-
delkezésre álló pályák a Cu(II) és Ni(II) -ben (amelynek hisztidinnel képzett komplexei nem oxigénhordozók) olya-
nok (ld pálya lehetséges), hogy csak négy erős kötés kép-
ződhet. A szerző szerint a bisz-(hisztidin)- Co(II) mole-
kuláris oxigénnel történő kombinációja úgy jön létre, hogy
a Co(II) és az O_2 molekula páratlan elektronja párosodik.
A Co(II) páratlan elektronjának párosodása stabilizálja a
komplexben a Co(II) állapotot. A szerző véleménye az, hogy
más formulázás nincs összhangban a megfigyelt mágneses
momentumokkal és a fém kétértékű állapotának stabilizáció-
jával.

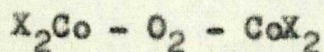
A fémekben egy páratlan elektron elengedhetetlenül
szükséges az O_2 -vel való kombinációhoz. HEARON /3/ nem
ad magyarázatot arra, hogy a Cu^{++} esetén rendelkezésre
álló páratlan elektron (3 d) és vele képzett hisztidin
komplex még sem kombinálódik az oxigénnel.

Az oxigéneződést a hemoglobinban és az oxigénhordo-
zó kelátokban CALVIN és munkatársai /2/ tanulmányozták.
A Co(II) -hisztidinben a kötések lényegében ionosak, míg

az oxi-bisz-(hisztidin)-Co(II)-ben kovalensek. Egy ilyen átmenet a kötés természetében a paramágnesség lényeges elvesztésével jár, és mint megfigyelték, ez fordul elő a hemoglobin oxigénezésével is.

HEARON /3/ a következőképpen magyarázza a Co(II)-hisztidin nagyobb stabilitását más aminosavaknak Co(II)-vel képzett komplexével szemben. Ezt a hisztidin imidazol gyűrűje jelenlétének (és természetének) alapján bizonyítja. A stabilizáló rezonancia, - amely az imidazol gyűrűt magába foglalja - hatása különösen döntő a kovalens oxigénezett termékben, amelyben a nitrogén és kobalt között a maximális számú kettős kötés képződik. Az ilyen kettős kötésű szerkezetek hozzájárulása, eltávolítja a Co atomról a formális töltést és lehetővé teszi a stabilizáló töltés eloszlást az imidazol gyűrű körül. Ezek a strukturális vonások azok, amelyek megnövelik a stabilitást a hisztidin és hisztidin származékainak esetében.

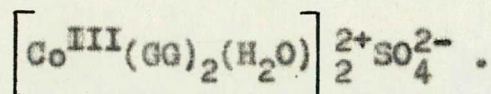
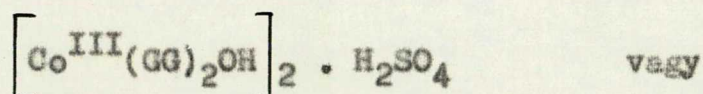
CAGLIOTI, SILVESTRONI és FURLANI /5/ is végeztek vizsgálatokat az oxigénhordozó komplexekkel kapcsolatban. Kísérleteik polarográfiás, spektrofotometriás és más módszerekre is kiterjedtek. Kimutatták, hogy a Co(II)-hisztidin és Co(II)-glicil-glicin reverzibilis módon O_2 -t vesznek fel és a keletkezett komplex képletének a következőt veszik fel:



ahol X a hisztidin, vagy a glicil-glicin molekulát jelenti.

BECK és GÖRÖG /6/ kimutatták, hogy a bisz-(glicil-glicin)-Co(II) komplex irreverzibilis oxidációjának terméke a megfelelő Co(III) komplex. A kérdést spektrofotometriás méréssel döntötték el. Előállították a Co(III)-glicil-glicint, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -ból és glicil-glicin-ből. Az így elkészített Co(III)-glicil-glicinnek felvették a spektrumát. Ugyancsak felvették a spektrumát a Co(II)-glicil-glicinből irreverzibilis oxidáció után nyert piros terméknek is. A két spektrum megegyezett.

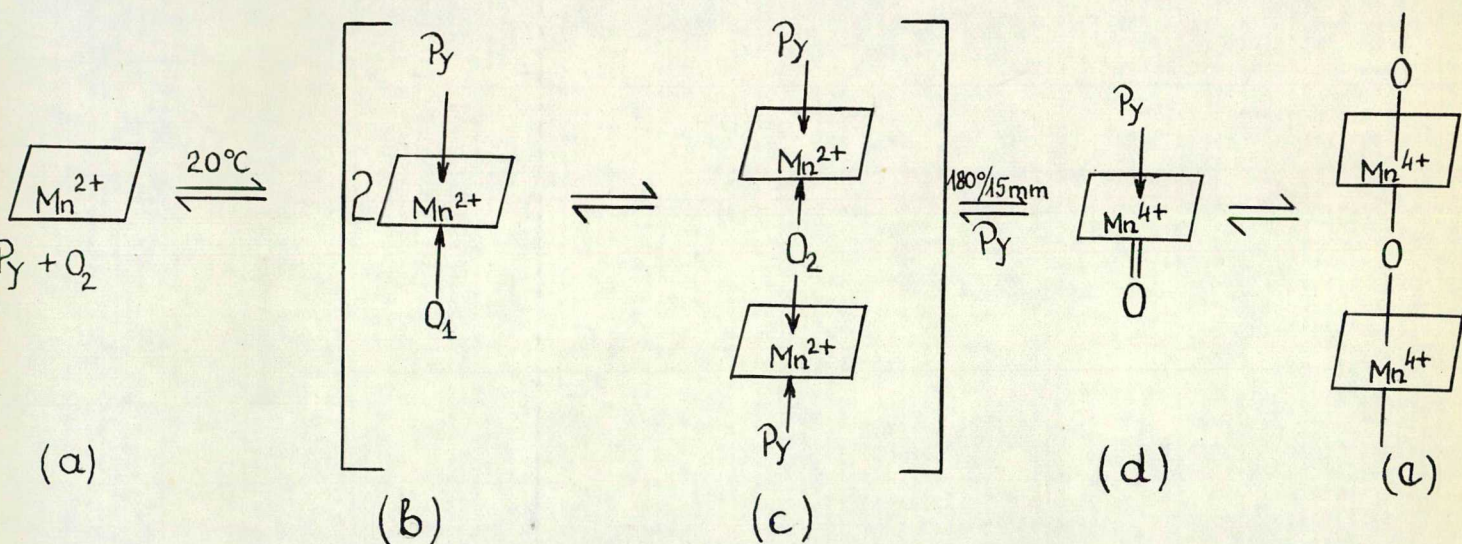
BECK /7/, FURLANI és munkatársai /5/ is végeztek kísérleteket az irreverzibilis oxidációval keletkezett termék összetételének eldöntésére a Co(II)-hisztidin és a Co(II)-glicil-glicin esetében. Gilbert módszerével dolgozott FURLANI /5/, egy kissé nagyobb mennyiséget használva a kénsavból. A terméket alkoholos közegből lecsapva, mikrokristályos anyagot kapott, amelynek képletét a következő formában adta meg:



A vörös termék legegyszerűbb alakját $\left[\text{Co}^{\text{III}}(\text{GG})_2\text{OH} \right]$ képletben adta meg a szerző.

Az oxigénhordozók másik csoportját azok a komplexek alkotják, amelyek szilárd fázisban vagy szerves oldószerben képesek reverzibilis oxigénfelvételre. VOGT, FAIGENBAUM és WIBERLEY /8/ állapították meg például, hogy a

Mn(II)-ftalocianin piridines oldatban az oxigént abszorbeálni képes. A javasolt mechanizmus erősen eltér az aminosavaknak a Co(II)-vel alkotott kelátjai esetében felvett mechanizmustól. Néhány olyan bizonyítékot közöltek, hogy a Mn(II) a folyamat alatt reverzibilisen oxidálódik. A szerzők megjegyzik azt is, hogy nem biztosak a gáz minőségében, amely a dezoxigénezés során keletkezik. Ha nem oxigén keletkezik, úgy a Mn(II)-ftalocianin nem lehet igazi oxigénhordozó. A következő mechanizmust vették fel:



A mechanizmust alátámasztják a spektrofotometriás és a polarográfiás mérések. A szinképi adatok egy $\text{Mn} = \text{O}_2$ kötés jelenlétét bizonyítják az izolált termékben (d ábra). A polarogram olyan félhullám potenciálokat mutatott, amely megfelel a b forma a-vá történő redukciójának. A d szerkezet akkora mágneses momentummal rendelkezik, amelyet három páratlan elektron okoz, ez pedig egy négyértékű Mn-nak felel meg. A b és a c formákat, mint intermediereket vették

fel. Létezésük spektrális adatokból nem nyilvánvaló, így csak kis koncentrációban lehetnek jelen. A hordozó lebomlásakor kismértékben gyűrűt alkotnak a komplexek (e). A d ábrán látható formának kialakulása a Mn(II) oxidációs állapotának megváltozásához kötött. Így nem hasonlítható az aminosavaknak a Co(II)-vel alkotott komplexeihez, mivel itt a reverzibilis oxigénfelvétel nem okozza a Co(II) oxidációs állapotának megváltozását.

Célunk az volt, hogy az oxi-bisz-(hisztidin)-Co(II) oxigénhordozó komplex hatását megvizsgáljuk az aszkorbinvas autooxidációjára. Az autooxidációs folyamat komplex katalízise a következő képpen játszódhat le:

1./ Az autooxidációt szenvedő molekula belép a komplex katalizátor koordinációs szférájába, elektronrendszere fellazul és így könnyebben oxidálódik.

2./ Az oxigénmolekula lép be a komplex koordinációs szférájába, elektronrendszere fellazul és így igen aktív oxigén molekulát kapunk.

3./ A fémion az oxidációs állapotának megváltozása útján katalizál.

Az oxigénhordozó katalizálta aszkorbinsav oxidációt már korábban GÖRÖG /9/ vizsgálta. Ő a bisz-(glicil-glicin)-Co(II) komplexszel végezte kísérleteit. Megállapította, hogy az oxy-bisz-(glicil-glicin)-Co(II) katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját. A katalízis mechanizmusára egy lépcsőzetes aktiválást tételezett fel. Az aszkorbinsav katalizálja az oxigénhordozó kialakulását, az oxigén-

hordozó pedig katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját. Ez a következő módon történik: az oxigénmolekula az aszkorbinsavval egy labilis adduktot képez, a kismértékben ily módon aktiválódott O_2 molekula könnyen belép a komplex koordinációs szférájába, ahol elektronrendszere még jobban fel lazul és az így nagymértékben aktiválódott oxigén már könnyen lép reakcióba az aszkorbinsavval.

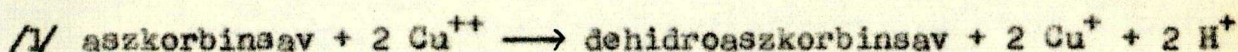
Megvizsgáltunk több aminosavat, hogy $Co(II)$ -vel alkotott komplexe mutatja-e a katalitikus hatást és milyen mértékű ez. Részletesen a $Co(II)$ -glicil-glicin és a $Co(II)$ -hisztidin által katalizált reakciót vizsgáltuk.

Összehasonlítás céljából ugyanezen aminosavak $Cu(II)$ -vel alkotott komplexeinek katalitikus hatását is megvizsgáltuk. Szintén részletesebb vizsgálat alá vettük a $Cu(II)$ -hisztidin és a $Cu(II)$ -glicilglicin katalitikus hatását. A $Co(II)$ komplexek hatását azért kívántuk összehasonlítani a $Cu(II)$ komplexek hatásával, mert a $Cu(II)$ -nek az aminosavakkal alkotott komplexe nem képes reverzibilis oxigén felvételre. Az oxidáció katalizise nem az O_2 aktiválásával történik.

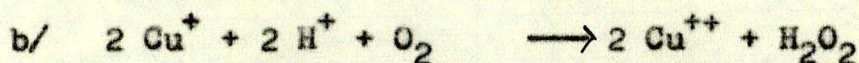
ONISHI és HARA /10/ foglalkoztak a különböző $Cu(II)$ komplexek hatásával az aszkorbinsav autooxidációra. Vizsgálataik célja az volt, hogy összefüggést keressenek a katalitikus hatás és a komplex stabilitása között, mivel erre még nem állt adat rendelkezésükre. A szerzők megállapították, hogy a $Cu(II)$ katalitikus aktivitása kelátképző reagens jelenlétében többé-kevésbé csökken. ONISHI és HARA /10/ ösz-

sze hasonlították a különböző Cu(II) komplexek stabilitási állandóit ugyanazon Cu(II) komplexek sebességi állandóival és megállapították, hogy nincs kvantitatív összefüggés közöttük.

FLITTMANN és FRIEDEN /11/ foglalkoztak a Cu(II)-ionnak Cu(I)-ionná történő átalakulásával az aszkorbinsav hatására. Megállapították, hogy vizes acetonos oldatban az endiolok (aszkorbinsav és katechin) jelenlétében redukálódik leggyorsabban a Cu(II) ion. A redukció szerintük 15 perc alatt játszódik le. A végtermék dehidroaszkorbinsav. Tehát a Cu(II) úgy katalizálja az aszkorbinsav oxidációját, hogy maga a Cu(I) oxidációs állapotba redukálódik.



A Cu(I) ionnak Cu(II)-vé történő átalakulására két reakciót is találunk az irodalomban.



Az első enzimatikus reakciónál figyelték meg, a másodikat pedig a Cu-ion katalízisének.

A Cu(II) központi ion esetében a katalízisért egy redox folyamat a felelős.

Ily módon nemcsak a különböző aminosavak alkotta oxigénhordozó komplexek katalitikus hatása között tudunk párhuzamot vonni, hanem az oxigénhordozók katalitikus aktivitását összehasonlíthatjuk egy redox folyamat katalitikus hatásával.

KISÉRLETI RÉSZ

Eszközök:

Az oldat fényelnyelését Beckman B spektrofotométerrel vizsgáltuk, pH-ját pedig Radiométer PHM 22 készülékkel mértük üvegelektrod és telített kalomel elektrod alkalmazásával. A gázvolumetriás méréseket Warburg-féle készülékkel végeztük. Kísérleteinkhez az alábbi minőségű anyagokat használtuk, amelyekből 2 x deszt. vízzel készítettünk oldatokat.

Anyagok:

d,l-hisztidin	(Chinoïn p.a.)
Co(NO ₃) ₂	(Merck p.a.)
aszkorbinsav	(Reanal p.a.)
glicil-glicin	(Reanal p.a.)
glicin	(Reanal p.a.)
l-lizin	(Hoffman la Roche p.a.)
l-aszparagin	(p.a.)
d,l-valin	(Vegyí KTSz p.a.)
l-szerin	(p.a.)
d,l-alanin	(Vegyí KTSz p.a.)
NaOH	(Reanal p.a.)
Na ₂ B ₄ O ₇	(p.a.)
H ₂ SO ₄	(Merck p.a.)
d-hisztidin	(Hoffman la Roche p.a.)
l-hisztidin	(Hoffman la Roche p.a.)

l-aszkorbinsav (B.D.H. p.a.)

piridin (p.a.)

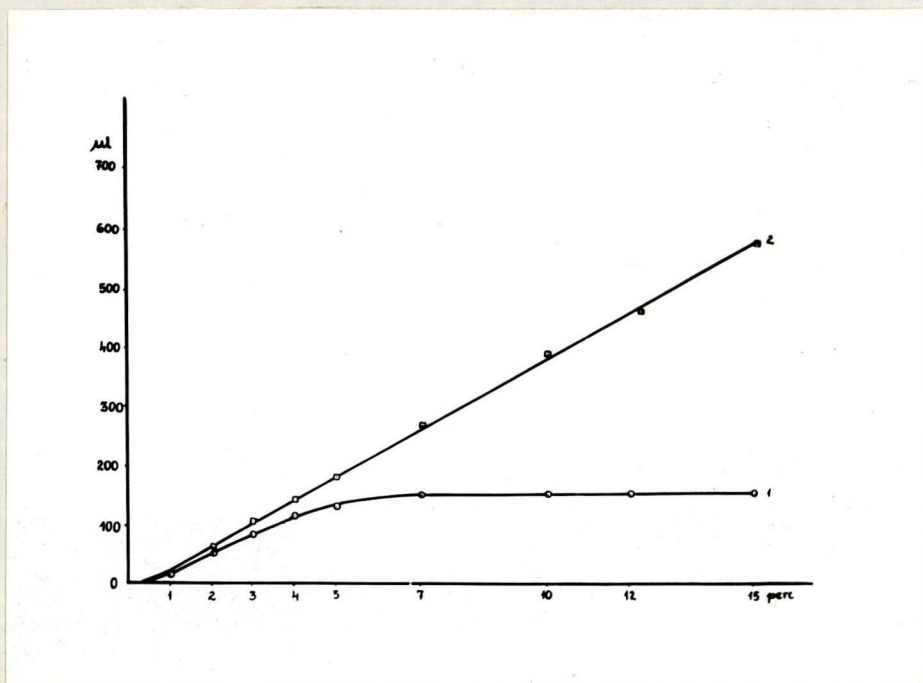
HClO_4 (Merck p.a.)

KISÉRLETI EREDMÉNYEK

Az autooxidációs reakció sebességét az oxigénfogyás időbeni változásával mértem. A gázvolumetriás kísérleteket Warburg-féle készülékben végeztem. A reakcióedénybe bemértem a puffert, az aszkorbinsavat és az oxigénhordozó egyik alkotórészét a hisztidint, vagy a glicil-glicint. A központi iont alkotó Co^{2+} oldatát pedig az oldalcsőbe pipettáztam. Így végeztem a termosztálást. Miután zártam a rendszert, a reakciót úgy indítottam be, hogy az oldalcsőből beöntöttem a reakcióedénybe a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -t és ettől az időtől kezdve mértem az oxigénfogyást meghatározott időközökben. Az oldat keverését a reakcióedény egyenletes rázásával viztosítottam. A rázás sebességének olyan nagynak kellett lenni, hogy a reakciósebesség meghatározója ne a fizikai folyamat legyen (az O_2 oldódása), hanem kémiai (az O_2 beépülése a komplex koordinációs szférájába). (Olyan gyors rázást biztosítottam a rendszernek, hogy ha még tovább növeltem a rázás intenzitását, az oxigénfelvétel sebessége már nem növekedett.)

A bisz-(hisztidin)-Co(II) katalizátorral végzett kísérletek

Megmértük az oxigénfogyást a bisz-(hisztidin)-Co(II) katalizátorral aszkorbinsav jelenlétében és anélkül. A mérési eredmények az 1. ábrán láthatók. Az abszcisszán az eltelt időt percben, az ordinátán a fogyott oxigént μl -ben ábrázoltuk.



1. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

1 : $C_{Co} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{hisztidin} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

2 : $C_{Co} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{hisztidin} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{aszkorbinsav} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

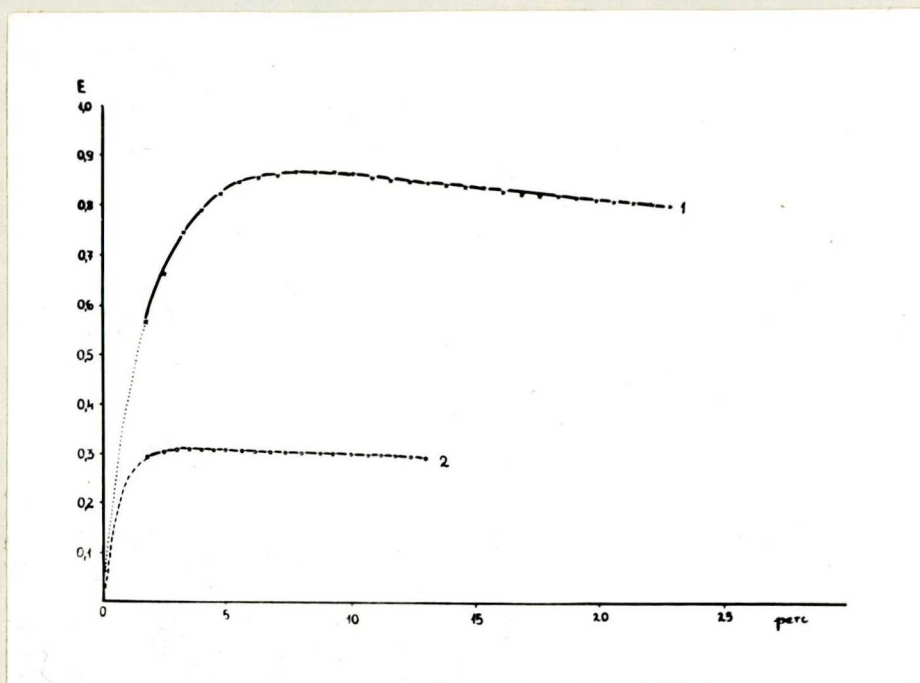
Az 1. görbe esetében nincs jelen aszkorbinsav, tehát a fogyott oxigén csak a bisz-(hisztidin)-Co(II) által reverzibilisen felvett oxigén mennyiségét jelenti. A görbe a hetedik percben éri el a telítési szakaszt. A hetedik perc után alakul ki az egyensúly a reverzibilis oxigénfelvétel és leadás között. A 2. görbével ábrázolt oxigénfogyás teljes mennyiségéért nemcsak a Co(II)-hisztidin reverzibilis

oxidációja a felelős, hanem az aszkorbinsav autooxidációja is, mivel ebben az esetben a reakcióelegyben aszkorbinsav is van jelen.

A két görbe az idő előrehaladtával mind jobban szétválik, majd az 5. perc után az 1. görbe a vízszintesbe fut át, a 2. görbe pedig tartja az irányát. Ez azt jelenti, hogy egy időben indul meg az oxigénhordozó kialakulása és az aszkorbinsav oxidációja. Megvizsgáltuk, hogy a Co(II)-hisztidin esetében is fennáll-e a kölcsönös katalízis, amelyet GÖRÖG /9/ a Co(II)-glicil-glicinnél kimutatott. Megmértük a Co(II)-hisztidint tartalmazó oldat extinkció változását az időben 350 mμ-nál, aszkorbinsav jelenlétében és nélkül. A reakcióelegyet egy mérőlombikba úgy mértük be, hogy a Co(II)-t adtuk hozzá utoljára. A fémion hozzáadásától kezdtük az időt mérni. A mérőlombikot feltöltöttük és az oldatot 5 cm-es küvettába öntöttük, majd O₂-t buborékolattunk rajta keresztül. Bizonyos időnkint megmértük az extinkciót. A mérés pillanatában az oxigénáramot elzártuk, hogy a buborékok ne zavarjanak. A mérési eredményt a 2. ábrán ábrázoltam. Az abszcisszára az időt percben, az ordinátára az extinkciót mértük.

A görbék maximuma azt mutatja meg, hogy időben mikor éri el maximális koncentrációját az oxigénhordozó komplex. Ez aszkorbinsav jelenlétében előbb következik be. E megfigyelés egyezésben van GÖRÖG /9/ tapasztalatával a Co(II)-glicil-glicin esetében.

Méréseket végeztünk azért, hogy mi a különbség a



2. ábra

Borát puffer pH = 7,1 t = 22°C d = 5 cm

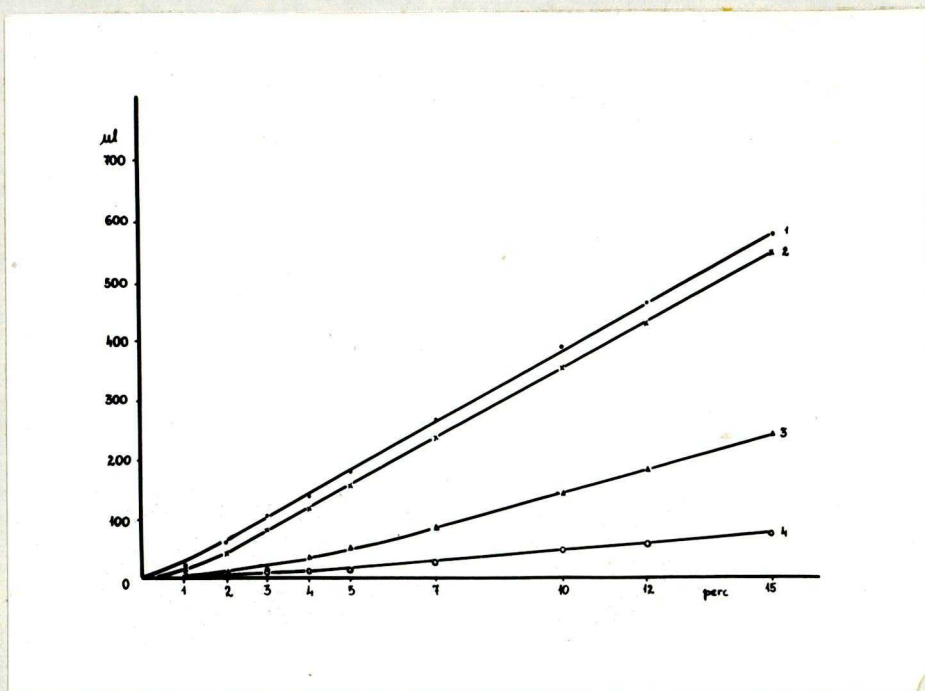
1: $C_{Co} = 1 \cdot 10^{-4}$ mól/l $C_{hisztidin} = 3 \cdot 10^{-4}$ mól/l

2: $C_{Co} = 1 \cdot 10^{-4}$ mól/l $C_{hisztidin} = 3 \cdot 10^{-4}$ mól/l

$C_{aszkorbinsav} = 5 \cdot 10^{-4}$ mól/l

a bisz-(hisztidin)-Co(II) reverzibilisen és irreverzibilisen oxidált formája által katalizált aszkorbinsav autooxidáció sebessége között. A mérési eredményeket a 3. ábrán tüntettük fel. A koordinátákon az oxigénfogyást μ l-ben, az időt percben mértük fel.

Az 1. görbe esetén a reakciót úgy rendeztük be, hogy az oldalcsőbe tettük az aszkorbinsavat és a puffert. Így



3. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

1;2;3: $C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

4: $C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

a reakciót a fémion hozzáadásával indítottuk be.

A másik kísérletben (2. görbe) a puffer, a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ és a hisztidin a reakcióedénybe, az aszkorbinsav pedig az oldalsóbe került. Így először kialakult az oxigénhordozó komplex (még a termosztálás alatt), majd hozzáadtuk az aszkorbinsavat és ettől a pillanattól mértük az időt. Tehát itt csak az aszkorbinsav oxidációjára fogyott oxigént

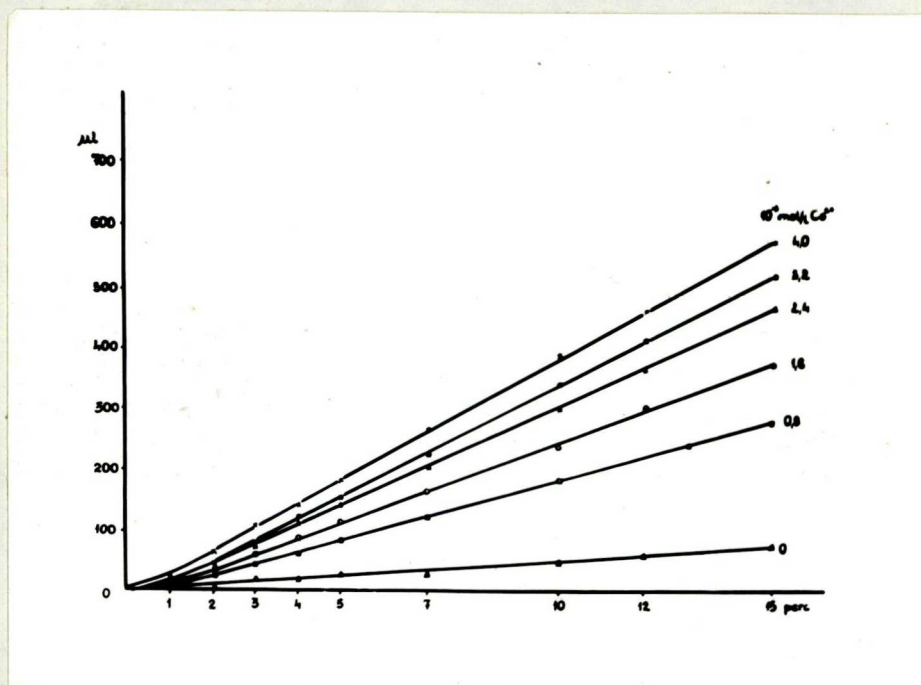
mértük. A két görbe lefutásában csak annyi a különbség, hogy a 2. görbe a kísérleti hiba határán mozgó értékkel alacsonyabban fut. Az 1. és 2. görbe bizonyítja, hogy azonos folyamatról van szó, még így is, hogy 1. esetben a katalizátor a folyamat alatt alakul ki.

A 3. görbe a Co(II)-hisztidin irreverzibilisen oxidált formájának katalitikus hatását írja le. Mért mennyiségű $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -t és hisztidint borát pufferben hosszú ideig oxidáltunk O_2 buborékoltatással. Amikor az oxidáció teljes mértékben végbement, az oxidáció termékét a Warburg-féle készülék reakcióedényébe vittük, az oldalcsőből az aszkorbinsavat hozzáadtuk és mértük az oxigénfogyást. Az ábráról látható, hogy az irreverzibilisen oxidált forma /CIANA és FURLANI /12/ szerint nemcsak a megfelelő Co(III)-hisztidint tartalmazza) hatása, több mint felére csökkent a reverzibilisen oxidált forma hatásának.

A 4. görbe az aszkorbinsav autooxidációjának oxigénfogyasztását ábrázolja a katalizátor jelenléte nélkül. Mikor e reakció oxigénfogyasztását mértük, az oldalcsőből az aszkorbinsavat öntöttük a puffert és a hisztidint tartalmazó reakcióedénybe.

Ily módon összehasonlítást nyertünk a reverzibilisen és irreverzibilisen oxidált forma által katalizált és nem katalizált reakció sebessége között. Mind a reverzibilisen oxidált forma által katalizált reakció sebessége, mind az irreverzibilis forma által katalizált reakció sebessége is nagyobb, mint a katalizálatlan reakcióé.

Megvizsgáltuk a katalizátor hatását az autooxidációs reakcióra. A katalizátor koncentrációváltozását a Co(II) koncentráció változtatásával értük el. Az oldalcsőbe különböző mennyiségű $\text{Co(NO}_3)_2$ oldatot pipettáztunk és vízzel 1 ml-re kiegészítettük, hogy térfogatváltozás ne legyen. Külön mértük minden egyes Co(II) koncentráció esetében az oxigénfogyást az idő változásával. A mérési eredményeket a 4. ábrán tüntettük fel, a koordináta-rendszerben az O_2 fogyás μl -ben az idő percben van felmérve.



4. ábra

Borát puffer

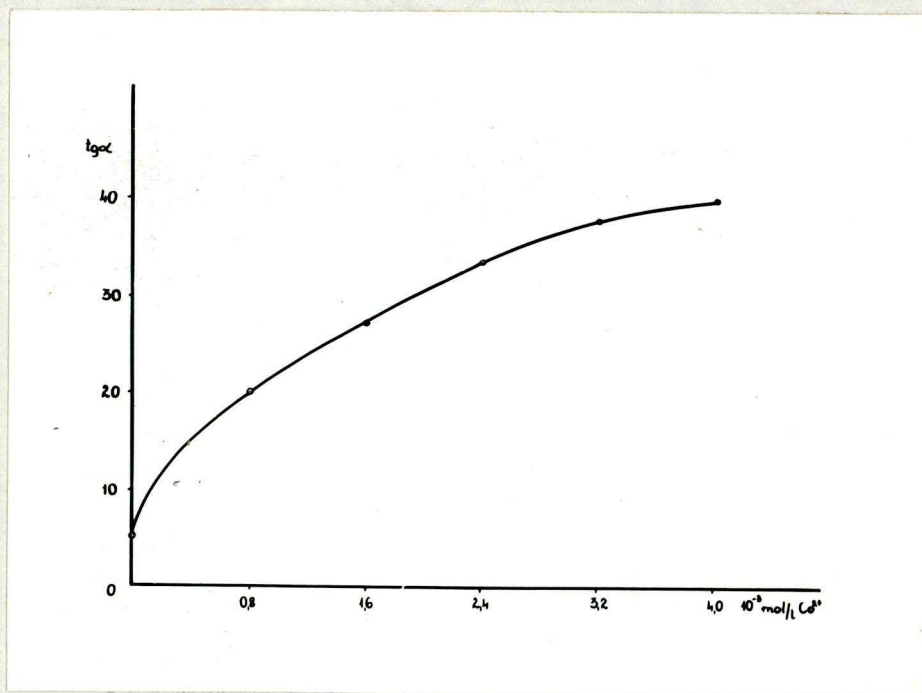
pH = 7,1

t = 25°C

$C_{\text{hisztidin}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mól/l $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{Co}} = 0; 8 \cdot 10^{-4}; 1,6 \cdot 10^{-3}; 2,4 \cdot 10^{-3}; 3,2 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

A 4. ábrán látható, hogy a Co(II) illetve a katalizátor-koncentráció növekedtével nő a reakció sebessége. Azonban az egyes Co(II) -hisztidin koncentrációknál mért sebesség nem egyenletes arányban nő, pedig a katalizátorkoncentrációt egyenletesen növeltük. A növekedés mértékének eldöntésére felvettük az egyes reakciók iránytangenseit a katalizátor-koncentráció függvényében. Az iránytangenseket a 4. ábrából számoltuk ki $\mu\text{l/perc}$ dimenzióban. A kapott eredményt az 5. ábrán ábrázoltuk úgy, hogy az abszcisszára a katalizátorkoncentrációt, mól/l -ben, míg az ordinátára a $\text{tg } \alpha$ -t mértük fel.

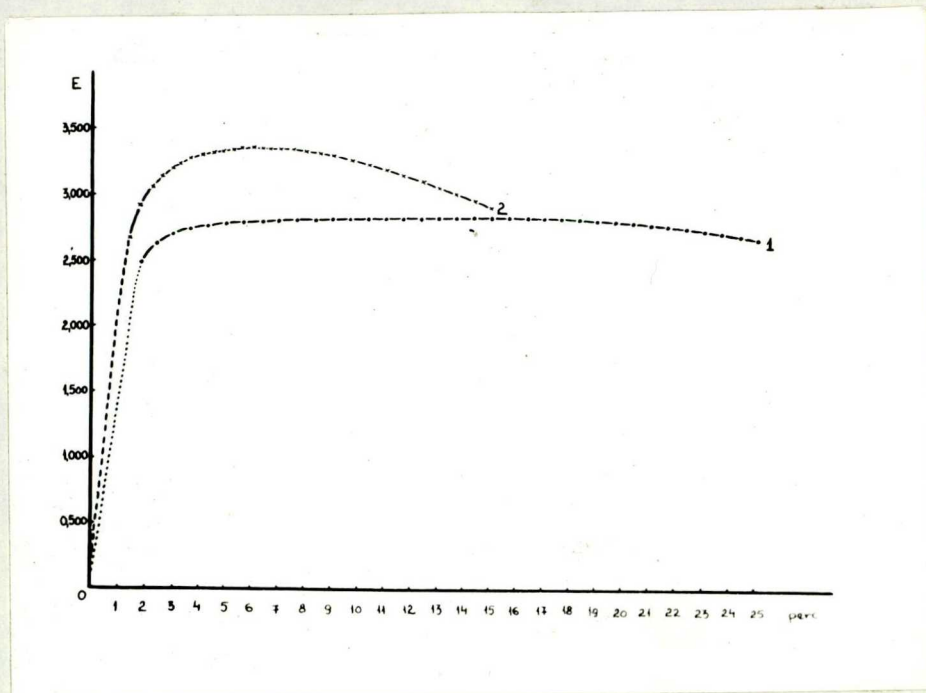


5. ábra

Az ábrán látható, hogy a katalizátorkoncentráció növekedésével nem egyenes arányban nő a katalizált reakció sebessége; a kapott pontokat összekötve egy telítési görbét kaptunk. Ha egyenes arányban növekedne a reakció sebessége a katalizátorkoncentrációval, akkor egy egyenest kellett volna kapni a telítési görbe helyett.

Vizsgálatokat folytattunk, hogy miként változik az oxigénhordozó fényelnyelése a Co(II) változásával. Az extinkciómérést 380 mμ hullámhossznál mértük, mert az oxigénhordozó komplex fényelnyelése ezen a hullámhosszon maximális. A méréseket háromszoros és ötvenszeres hisztidin felesleggel végeztük. A reakcióelegyet 25 ml-es mérőlombikban állítottuk össze és a Co(II) hozzáadásától mértük az időt. A lombikot jelíggel töltöttük, majd az oldatot küvettába töltöttük és oxigént buborékolattunk keresztül. Bizonyos időközönként mértük az extinkciót. Erre az időre a mérés zavartalan biztosítására a buborékolatást leállítottuk. A mérést addig folytattuk, míg a maximális extinkciót elértük. Nagy hisztidin koncentráció esetén a maximumot mindig gyorsabban értük el, mint kicsi esetében. Ezt a 6. ábrán láthatjuk, ahol az extinkciót az idő változásában kis és nagy hisztidin koncentráció esetében ábrázoltuk.

Az 1. görbe esetén az oldat pH-ja 7,12, a 2. görbe esetén pedig $\text{pH} = 5,76$. Erre azért volt szükség, - mint a 9. és 44. ábrán láthatjuk - mert nagy hisztidin koncentráció esetében az oxigénhordozó komplex kialakulása kisebb pH-n indul meg. A 9. ábrából látszik, hogy nagy hisztidin kon-



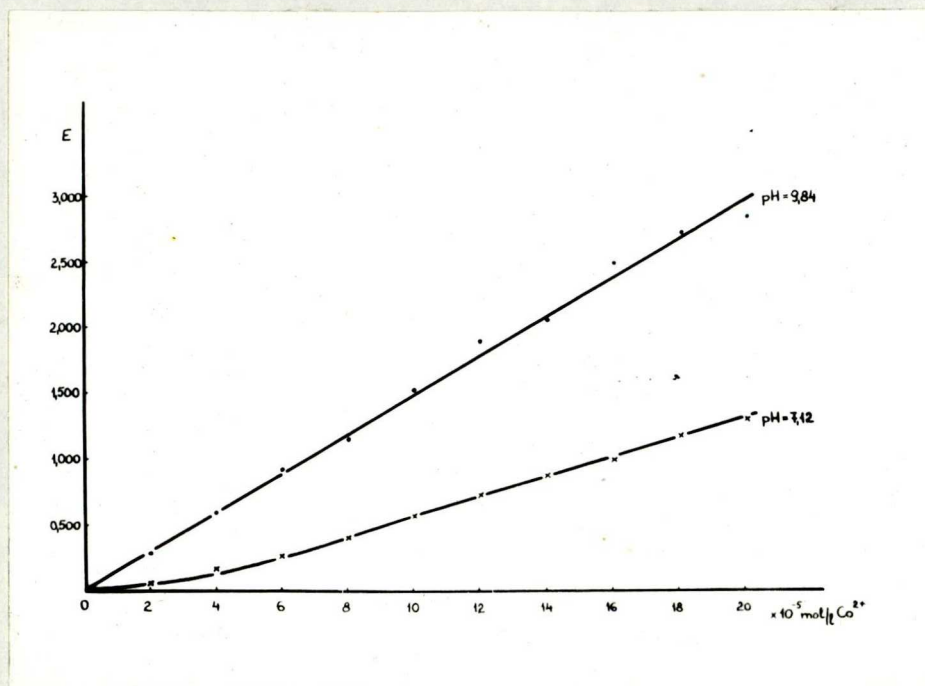
6. ábra

NaOH - piridin - HClO_4 puffer $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ $d = 5 \text{ cm}$ $t = 25^\circ\text{C}$

1: $C_{\text{Co}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$ 2: $C_{\text{Co}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$
 $C_{\text{hisztidin}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$ $C_{\text{hisztidin}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

centráció esetén az időben is hamarabb kialakul az oxigén-hordozó. Az extinkció változása élesebb maximumot ad. Kis hisztidin koncentráció esetén a maximum lassan alakul ki és utána lassabb az extinkció csökkenése is, mint nagy hisztidin feleslegnél.

Megmértük ilyen módon az extinkció változását az időben, más és más Co(II) koncentrációk mellett két pH-n.



7. ábra

NaOH - piridin - HClO_4 puffer $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ $d = 5 \text{ cm}$ $t = 22^\circ\text{C}$

$\Pi_{\text{hisztidin}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$

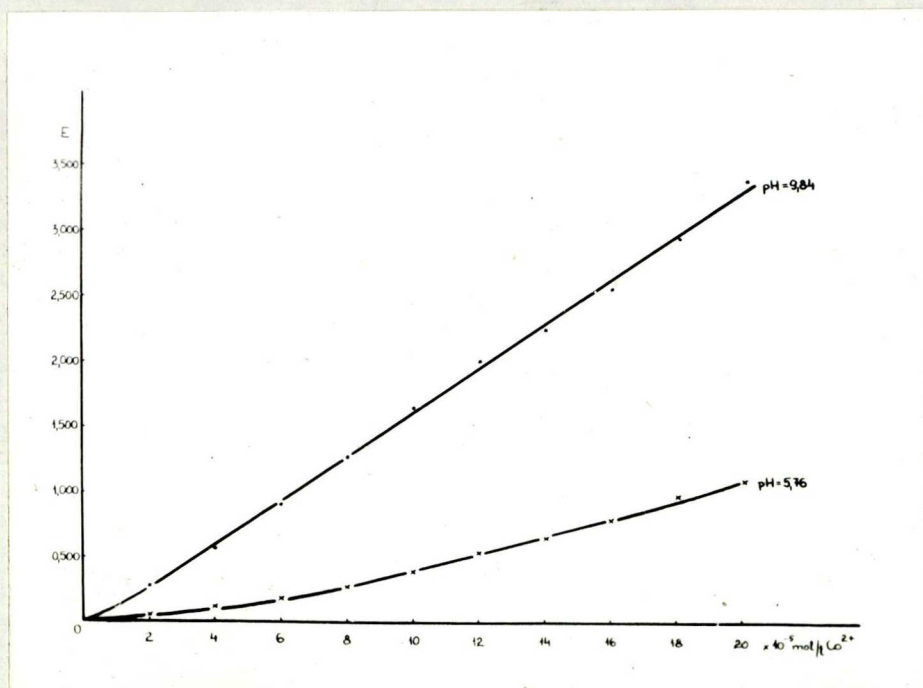
$C_{\text{Co}} = 0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 \times 10^{-5} \text{ mól/l}$

A kisebb pH-nál a még nem teljesen kialakult oxigénhordozó extinkcióját, a nagyobb pH-n a már teljesen kialakultat mértük. (Összehasonlítva a 9. és 44. ábrával) A kis hisztidin koncentráció esetében mért maximális extinkciókat ábrázoltuk a Co(II) koncentráció függvényében a 7. ábrán.

A 7. ábrából látszik, hogy kisebb pH-n mért extinkció értékek nem követik a Beer törvényt, míg nagyobb pH-n már

extinkció értékek nem követik a Beer törvényt, míg nagyobb pH-n már igen. Ez is mutatja, hogy kisebb pH-n más viszonyok uralkodnak, mint magas pH értéknél.

Ezt a kísérletet elvégeztük nagy hisztidin koncentráció mellett is. A kapott eredményeket a 8. ábrán ábrázoltuk.



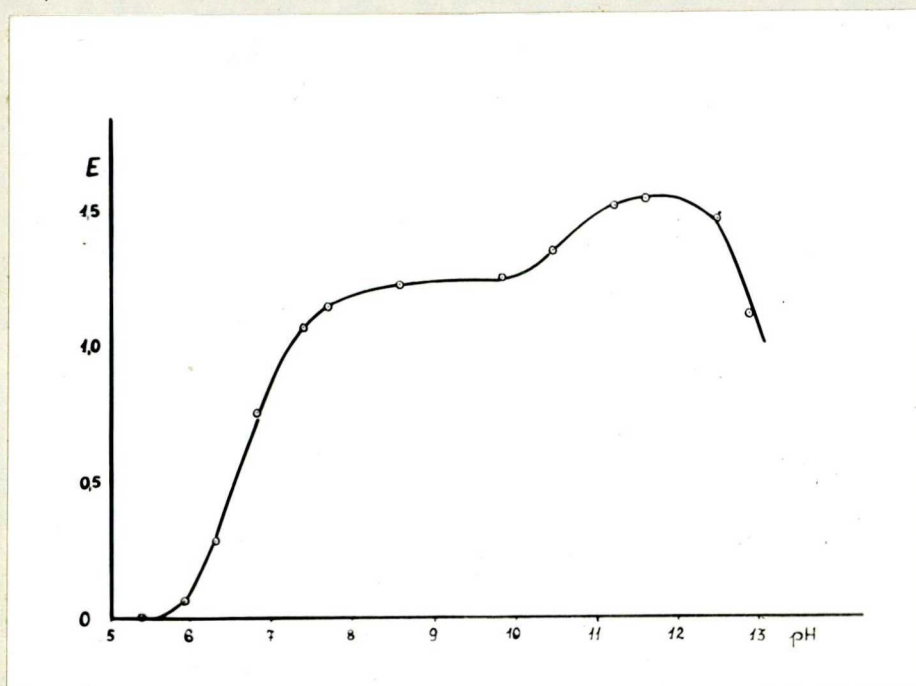
8. ábra

NaOH - piridin - HClO_4 $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ $d = 5 \text{ cm}$ $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{Co}} = 0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

$C_{\text{hisztidin}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

A 8. ábrából látszik, hogy nagy hisztidin felesleg esetén ugyanazt az eredményt kapjuk, mint kis hisztidin koncentrációval (lásd 7. ábra).



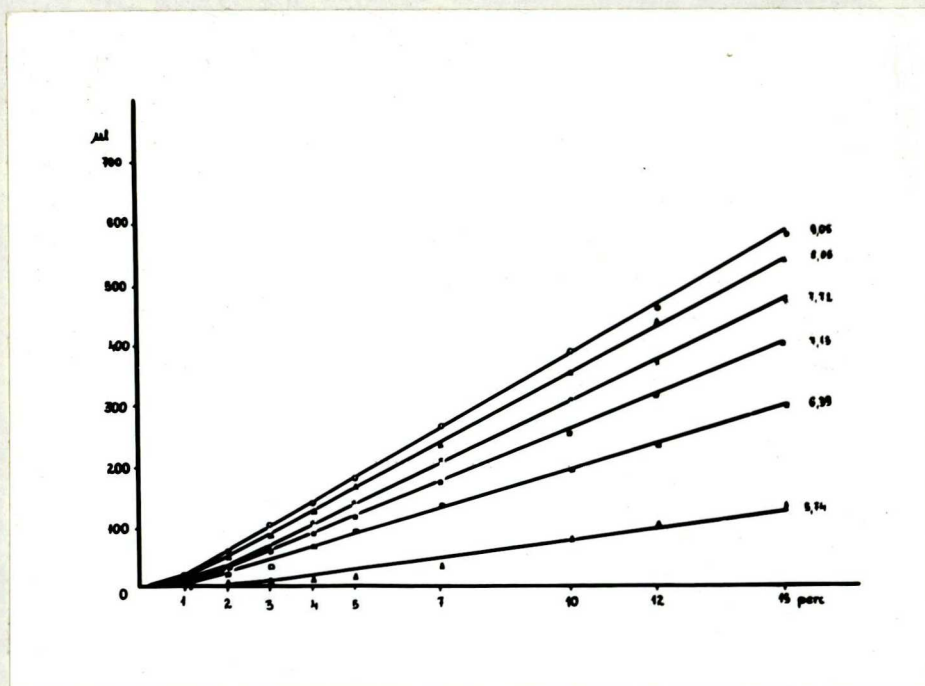
9. ábra

HClO_4 - Borát puffer $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ $d = 1 \text{ cm}$ $t = 22^\circ\text{C}$
 $C_{\text{Co}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$ $C_{\text{hisztidin}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

Az extinkció változása azt mutatja, hogy az oxigén-hordozó komplex a semleges és a lúgos pH tartományban alakul ki. A 9. ábrán látható görbe három részre osztható fel. 5 - 10 pH-nál egy telítési szakasz van, ahol kialakul az oxo-bisz-(hisztidin)-Co(II) oxigénhordozó komplex. pH=10 után azért van egy újabb emelkedés, mert itt egy másik - valószínűleg oxigénhordozó komplex - alakul ki. pH=12 után az extinkció nagymértékben csökken, amely azzal ma-

gyarázható, hogy a hidroxid ionok hidroxo-komplex képződése közben lebontják a komplexet.

Mivel a H^+ ion koncentráció változása befolyásolja a katalizátor képződését, ily módon közvetve befolyásolja az oxidáció sebességét. Megmértük különböző pH-k mellett az oxigén fogyását az idő változásában. A mérést Warburg-féle készülékben végeztük. A reakcióedénybe bemértük a puffer elegyet, a hisztidint és az aszkorbinsavat, az oldalcsőbe pedig a $Co(NO_3)_2$ -t. A mérést a fémion hozzáadásával kezdtük meg. Közvetlenül a mérés után lemértük az elegy pH-ját.



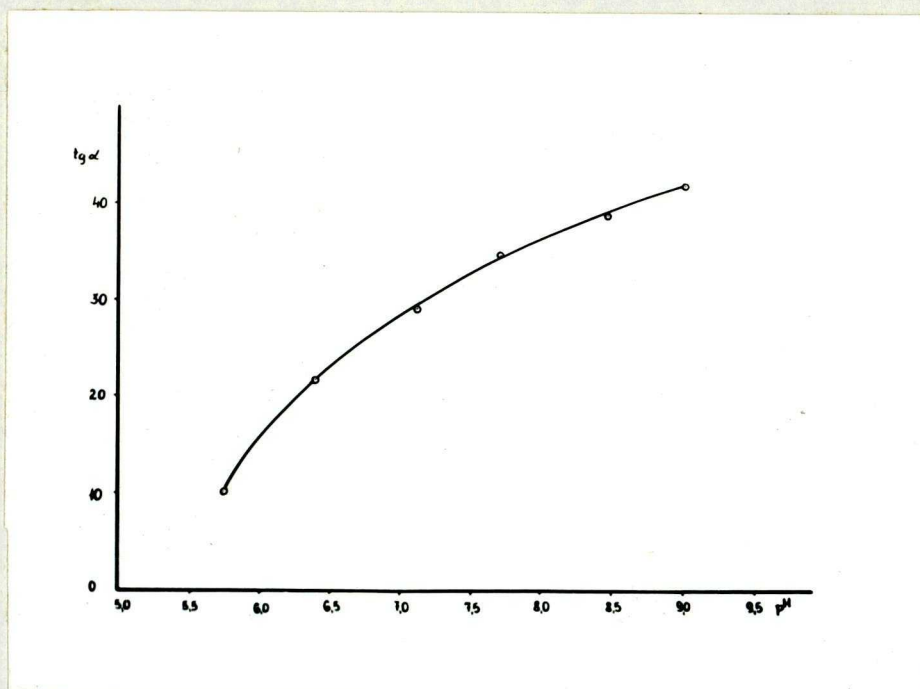
10. ábra

Borát - $HClO_4$ puffer $t = 25^\circ C$
 $C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$
 $C_{Co} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

A 10. ábrán, a kapott oxigénfogyásokat (μl -ben) ábrázoltuk az idő(perc) függvényében. Azért végeztünk csak $\text{pH} = 9$ -ig mérést, mert mint a 9. ábrán látszik, $\text{pH} = 10$ felett a katalizátor komplex összetétele nem felel meg az oxi-bisz-(hisztidin)-Co(II)-nek.

Mint várható volt a Co(II)-hisztidin katalitikus hatása nő a pH növekedésével. Azonban a növekedés tulajdonságára a 10. ábrából nem kaptunk választ, ezért kiszámítottuk az egyes pH -nál kapott görbék iránytangenseit, és ábrázoltuk a pH függvényében. Az iránytangens $\mu\text{l}/\text{perc}$ dimenzióban határoztuk meg. Az abszcisszára mértük a $\text{tg } \alpha$ -t, az ordinátára a pH -t.

Az iránytangens a pH függvényében telítési görbét ad.



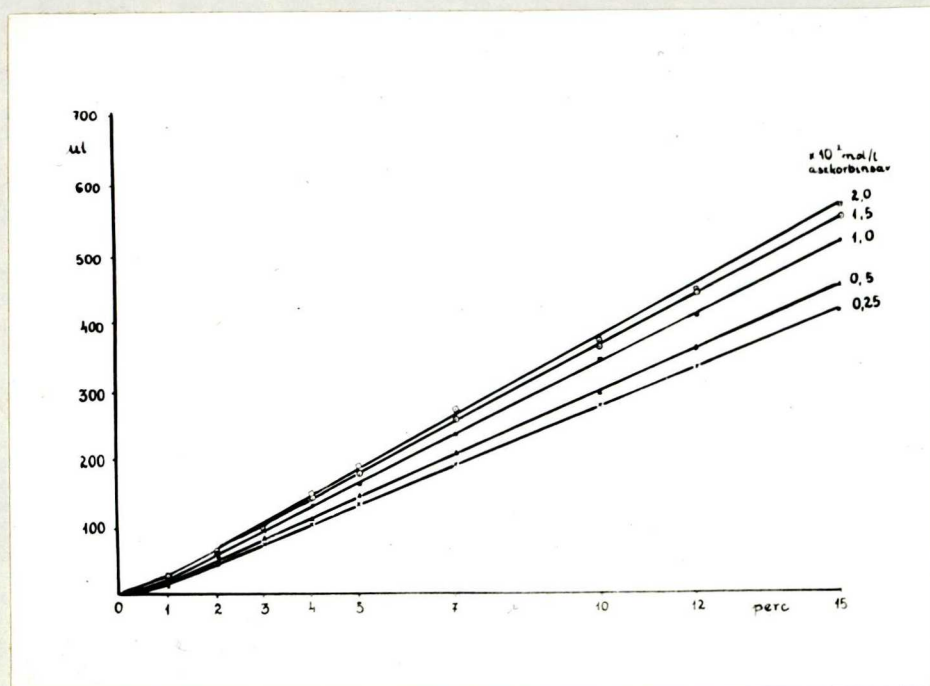
11. ábra

A pH = 5,74-nél mért reakciónak a sebessége kétszeresével nagyobb, mint a katalizálatlan reakció sebessége. Viszont a 9. ábrán látható, hogy ezen a pH-n a katalizátor koncentrációja is kicsi. A pH növekedtével a reakciósebesség is a telítési görbe szerint nő.

Kísérleteket végeztünk azzal kapcsolatban, hogy milyen hatással van a reakciósebességre az aszkorbinsav kezdeti koncentrációjának változása állandó pH-án és konstans katalizátor koncentráció mellett. A reakció-edénybe mértük a puffert, a hisztidint és az aszkorbinsavat, az oldalcsőbe a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -t. A bemérésnél ügyeltünk arra, hogy az összterfogot ne változzon. A kapott eredményeket ábrázoltuk a 12. ábrán úgy, hogy a koordinátákra az oxigénfogyást μl -ben és az időt percben mértük fel.

Mint várható volt az aszkorbinsav koncentráció csökkenésével csökkent a reakció sebessége is. Hogy a csökkenés arányára feleletet kapjunk, felvettük az egyes aszkorbinsav koncentrációknál kapott görbék iránytangenseit és ábrázoltuk a kezdeti aszkorbinsav koncentrációk függvényében a 13. ábrán. Az iránytangenst $\mu\text{l}/\text{perc}$ -ben számoltuk ki és ábrázoltuk, az aszkorbinsav koncentrációit pedig mol/l -ben mértük fel.

Az iránytangensek az aszkorbinsav-koncentráció függvényében egy egyenest adnak. Az egyenes enyhén emelkedő tendenciát mutat, az aszkorbinsav-koncentráció növekedtével. A sebesség növekedése egyenes arányban van az aszkorbinsav mennyiségének növekedtével.



12. ábra

Borát puffer

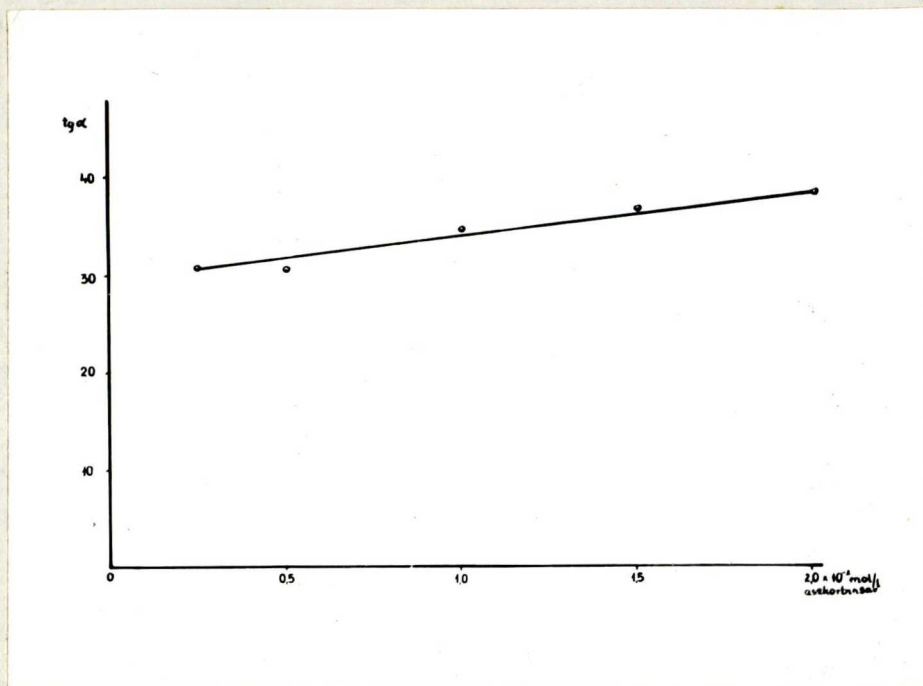
pH = 7,1

t = 25°C

$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{aszorbinsav}} = 2,5 \cdot 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 1,5 \cdot 10^{-2}; 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Felmerült a kérdés, hogy van-e különbség az optikailag aktív hisztidin módosulatokkal képzett oxigénhordozó komplexek katalitikus hatásában optikailag aktív szubsztrátum esetén. Ezért megmértük az oxigénfogyást külön-külön d- és l-hisztidinnel képzett bisz-(d- vagy l-hisztidin)-Co(II) komplex jelenlétében. Aszorbinsavból is optikailag aktív l-aszorbinsavat használtunk. A reakcióedénybe szintén a puffert, az optikailag aktív hisztidint és aszorbinsavat, az ol-

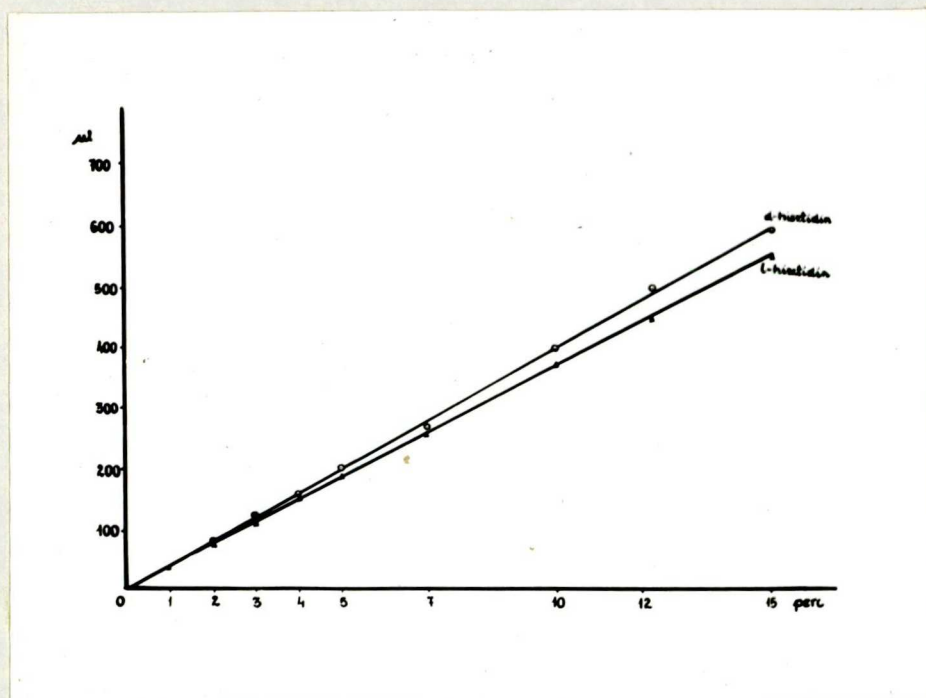


13. ábra

dalcsőbe pedig a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -t mértük. A kapott mérési eredményeket a 14. ábrán ábrázoltuk. Az O_2 fogyás μl -ben az idő percben van felmérve.

Az ábrából kitűnik, hogy a d- és l-optikai módosulatokkal képzett $\text{Co}(\text{II})$ komplex katalitikus hatása között a kísérleti hibát meghaladó eltérés van. A nagyobb sebesség mindig a d-módosulat által képzett komplex katalizisénél van.

Olyan kísérletet végeztünk, hogy a mérést csak akkor hagytuk abba, amikor a reakció oxigénfelvétele megállt. Így mértük a reakcióra fogyott összes oxigén mennyiségét.



14. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

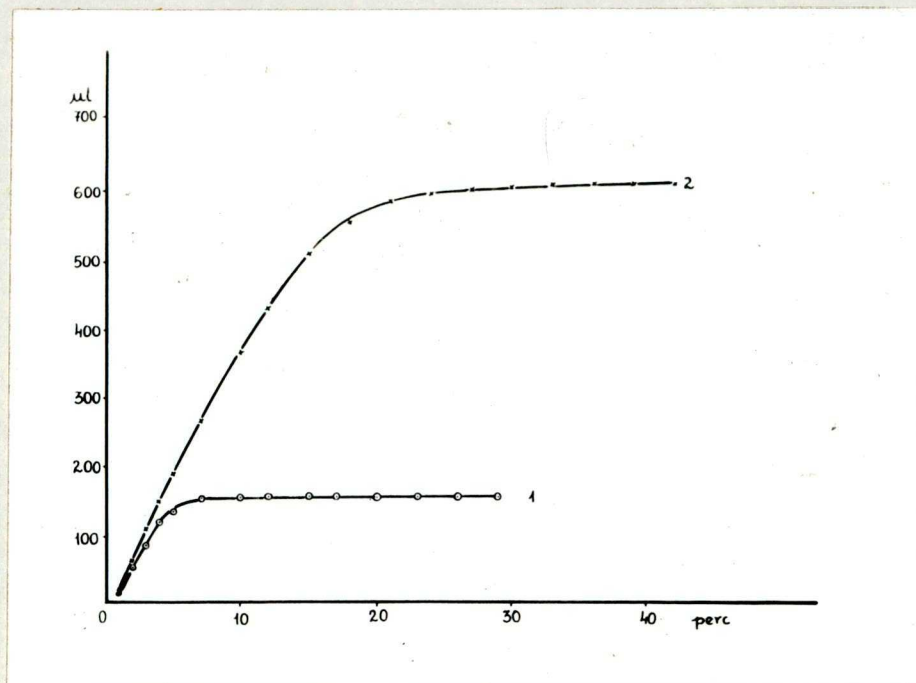
C_d és l-hisztidin = $1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

C_{Co} = $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l

C_l-aszkorbinsav = $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

A mérést az eddigiekhez hasonlóan végeztük. A fogyott oxigént μ l-ben az abszcisszára, az időt percben az ordinátára mértük fel.

Az aszkorbinsav-koncentráció azért kisebb, mint amit az előző méréseknél használtunk, hogy az oxigénfogyás túl ne nőjön a manométer mérési határán. Az 1. görbe az oxigénhordozó komplex oxigénfelvételére és az aszkorbinsav autooxidációjára fogyott oxigén-mennyiséget adja meg.



15. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

1: $C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

2: $C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

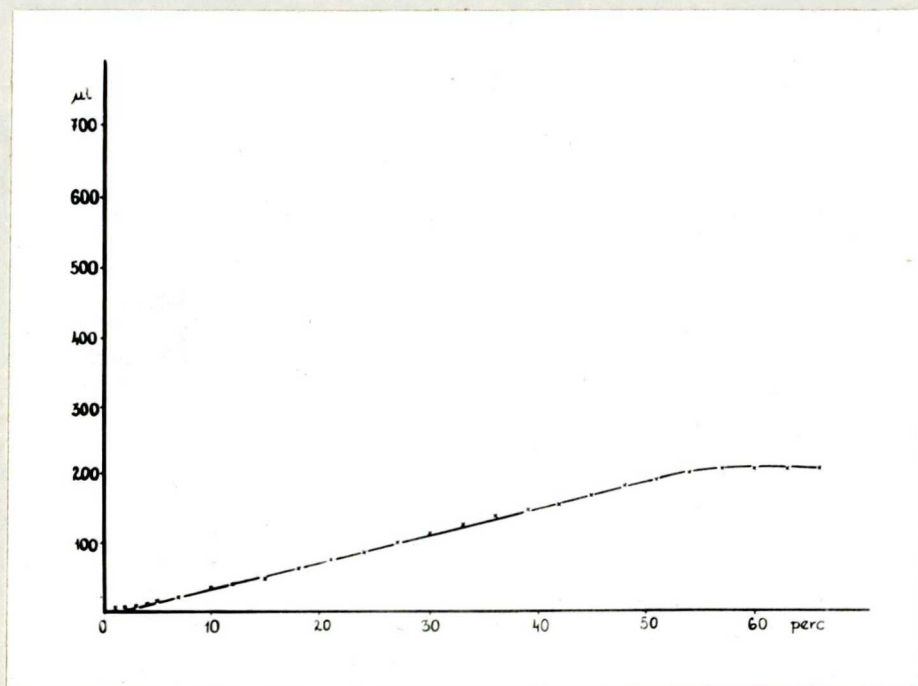
Hogy mennyi oxigén fogyott az aszkorbinsav autooxidációjára, azt úgy kapjuk meg, ha kivonjuk a 2. görbe határértékéből az 1. görbe határértékét. A kapott oxigénmennyiséget átszámoltuk molokra és megkaptuk, hogy $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ aszkorbinsav oxidációjára $1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol O}_2$ fogyott. Vagyis a kísérleti hibát figyelembe véve a Co(II)-hisztidin oxigén-

hordozó komplex által katalizált aszkorbinsav autooxidáció-nál 1 mól aszkorbinsavra 1 mól O_2 fogy. Tehát az itt vizsgált katalizált aszkorbinsav oxidáció tovább megy a dehidroaszkorbinsav képződésnél.

Meghatároztuk a katalizálatlan reakció oxigénfogyását is. A kísérletet úgy végeztük, hogy a reakcióedénybe bemértük a puffert, a hisztidint és 1 ml vizet, hogy az osztérfogatban ne történjen változás az 1 ml $Co(NO_3)_2$ elhagyása miatt. Az oldalcsőbe tettük az aszkorbinsavat és hozzáadásától kezdtük mérni az oxigénfogyást, az idő változásával. A kapott mérési eredményt a 16. ábrán ábrázoltuk olyan módon, mint az előző ábrán.

Az aszkorbinsav-koncentráció ugyanannyi, mint az előző ábra esetében, hogy összehasonlítási alapul szolgáljon. A 15. és 16. ábra összevetésénél rögtön kitűnik, hogy a katalizált reakció esetében (beszámít az oxigénhordozóra fogyott oxigén) jóval nagyobb a fogyott oxigén mennyisége, mint a nem katalizált esetben. A felvett oxigént mólokban átszámítva azt kaptuk, hogy $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra $8,3 \cdot 10^{-6}$ mól O_2 fogyott. Vagyis, a kísérleti hibát is figyelembe véve ez azt jelenti, hogy 1 mól aszkorbinsavra $1/2$ mól O_2 fogy. Ez az arány pedig megfelel a dehidroaszkorbinsav képződésének.

Igy megállapíthatjuk, hogy a katalizált reakció esetében az oxidáció tovább megy, mint a katalizálatlan reakció esetében.



16. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

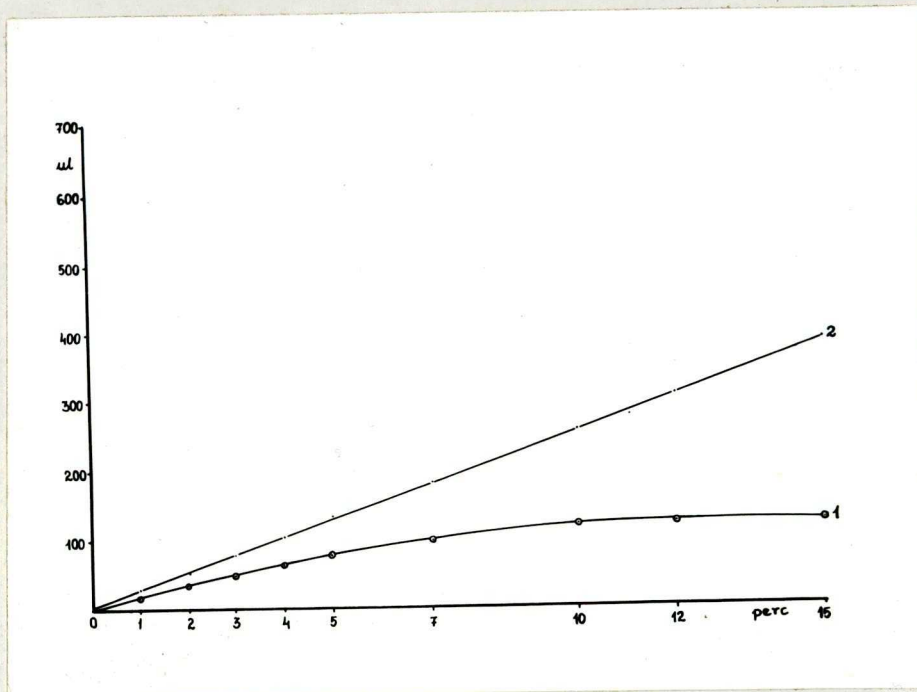
$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

A bisz-(glicil-glicin)-Co(II) katalizátorral végzett kísérletek

Mint az előző részben a Co(II)-hisztidin esetében, úgy a glicil-glicinnek a Co(II)-vel alkotott komplexének is mértük az oxigénfelvételt és az általa katalizált aszkorbinsav oxidáció oxigén fogyasztását. Az egyik esetben a reakcióedénybe a puffert és a hisztidint, a másik esetben a hisztidint és az aszkorbinsavat tettük, az oldalcsőbe pe-

dig $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -t mértük. Az oldat össztérfogata mindkét esetben 5 ml volt. A mért értékeket a 17. ábrán tüntettük fel. A koordinátákon az O_2 fogyás szintén μl -ben, az idő pedig percben van megadva.



17. ábra

pH = 7,91

t = 25°C

1: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

2: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

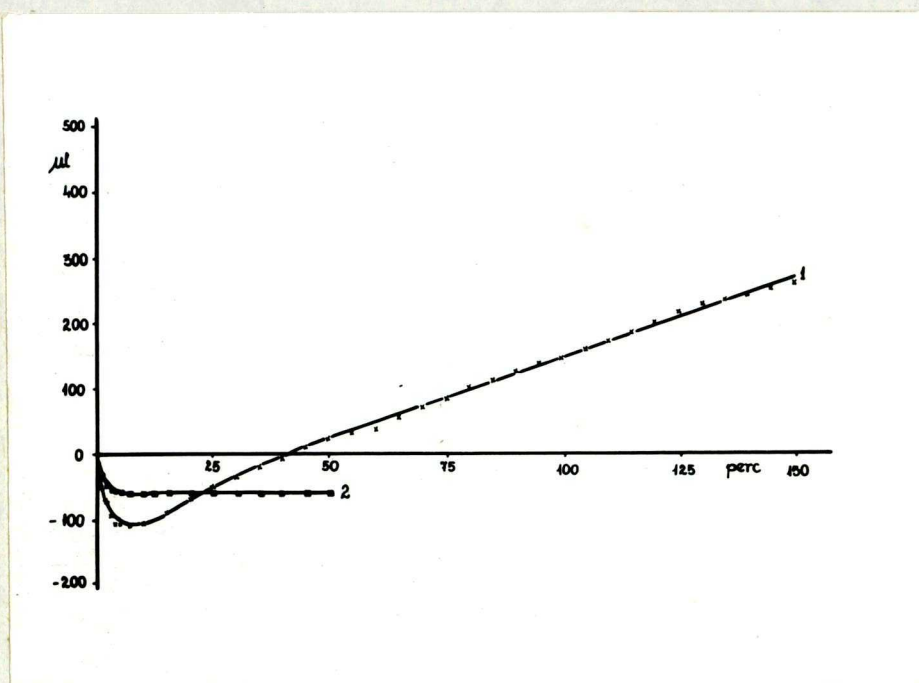
$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

A pH-t glicil-glicin-NaOH puffereleggyel állítottuk be, ezért nem háromszoros a glicil-glicin feleslege a fémiónnal szemben, mint a hisztidin esetében, ahol borát puffert használtunk. Az 1. görbe az oxigénhordozó komplex oxigénfelvételét ábrázolja, mivel itt nincs jelen aszkorbinsav. Ez akércsak a hisztidin esetében itt is telítési görbét ad. Az oxigénfogyás mennyisége a kísérleti hibát figyelembe véve meg egyezést mutat mindkét oxigénhordozó esetében. A két komplex azonos koncentrációban szerepelt, a felépítésük is azonos. A 2. görbe már nem telítési görbe, ebben az oxigénfogyásban benne van az oxigénhordozó és aszkorbinsav oxidációjának oxigénfelvétele is. A görbe alacsonyabban fut mint a hisztidin esetében, azonban nem szolgálhat összehasonlítási alapul, mert más pH-n történt a két mérés.

Összehasonlítást majd a 41. ábrán végzünk, ahol a körülmények egyformák lesznek.

A bisz-(hisztidin)-Co(II) komplex irreverzibilisen oxidált formájának katalitikus hatása jóval kisebb, mint a reverzibilisen oxidálté. Ezért kísérletet végeztünk azért, hogy megállapítsuk a bisz-(glicil-glicin)-Co(II) irreverzibilisen oxidált alakjának katalitikus hatása-mennyiben tér el a reverzibilisen oxidáltétól. Oxigén buborékolattással oxidáltuk a pufferba bemért Co(II)-glicil-glicint. Az oxidálást több napig végeztük, az oldat teljesen piros színű lett. Ezt az oldatot beleöntöttük a Warburg-féle készülék reakcióedényébe, az oldalcsőbe az aszkorbinsavat mértük be. A termosztálás után az oldalcsőből beöntöttük a

reakcióedénybe az aszkorbinsavat, és mértük az oxigénfogyást a manométeren. A kapott O_2 fogyást a 18. ábrán tüntettük fel. A fogyás szintén μ l-ben van felmérve, az idő pedig perc-ben, csak nagyobb léptékben, mint eddig, mert hosszú volt a mérési idő.



18. ábra

pH = 7,91

t = 25°C

1: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{aszorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

2: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

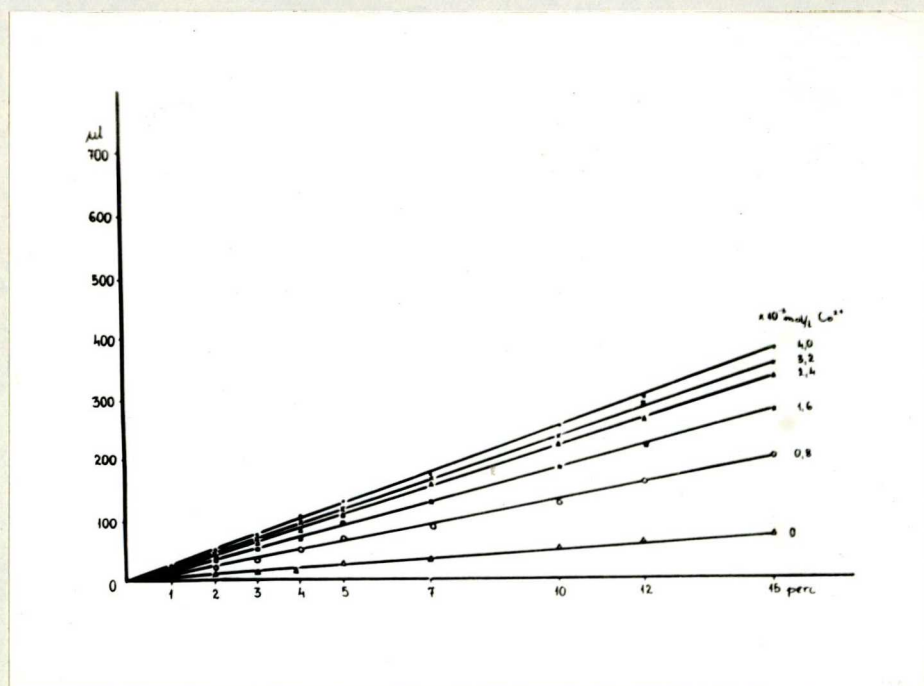
$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Az 1. görbe azt a reakciót írja le, amikor a piros színű Co(III) -glicil-glicin sav hozzáadása után, a vért O_2 fogyás helyett gázfejlődést tapasztaltam, ez a 10. percig tartott. 10 perc után megindult az oxigénfelvétel, amely azonban sokkal lassúbb, mint a reverzibilisen oxidált forma által katalizált reakció esetében (17. ábra). Hogy kezdeti gázfejlődést a pH változása (savanyítás) okozza-e, ennek eldöntésére az aszkorbinsav helyett kénsavat használtunk. Ezt látjuk a 2. görbén. A reakcióedénybe szintén bevittük az irreverzibilisen oxidált Co(II) -glicil-glicint, az oldalcsőbe pedig 1 ml olyan töménységű H_2SO_4 -t, amely olyan pH változást okoz a reakcióelegyben, mint az 1. görbével leírt kísérletnél az aszkorbinsav. Azt tapasztaltuk, - mint ahogy ez a 2. görbén látszik is - hogy a már irreverzibilisen oxidált komplex oldatából savanyításra oxigén fejlődik. Az oxigénfejlődés itt is a 10. perc körül áll meg. A továbbiakban O_2 fogyás nem lép fel, ami természetes is, mivel itt nincs jelen oxidálandó aszkorbinsav.

A glicil-glicin esetében is megvizsgáltuk, hogy a katalizátor koncentrációjának változása milyen hatással van az oxidáció sebességére. Megmértük az oxigénfogyás változását az időben, más és más Co(II) koncentráció mellett. A Co(II) koncentráció a katalizátor-koncentrációt jelenti. A mérési eredményeket a 19. ábrán ábrázoltuk. A koordinátákra az O_2 fogyást μl -ben és az időt percben mértük fel.

A pH beállítására a glicil-glicin- NaOH rendszert használtuk. Az ábrán látható, hogy a Co(II) koncentrációval nö-



19. ábra

pH = 7,91

t = 25°C

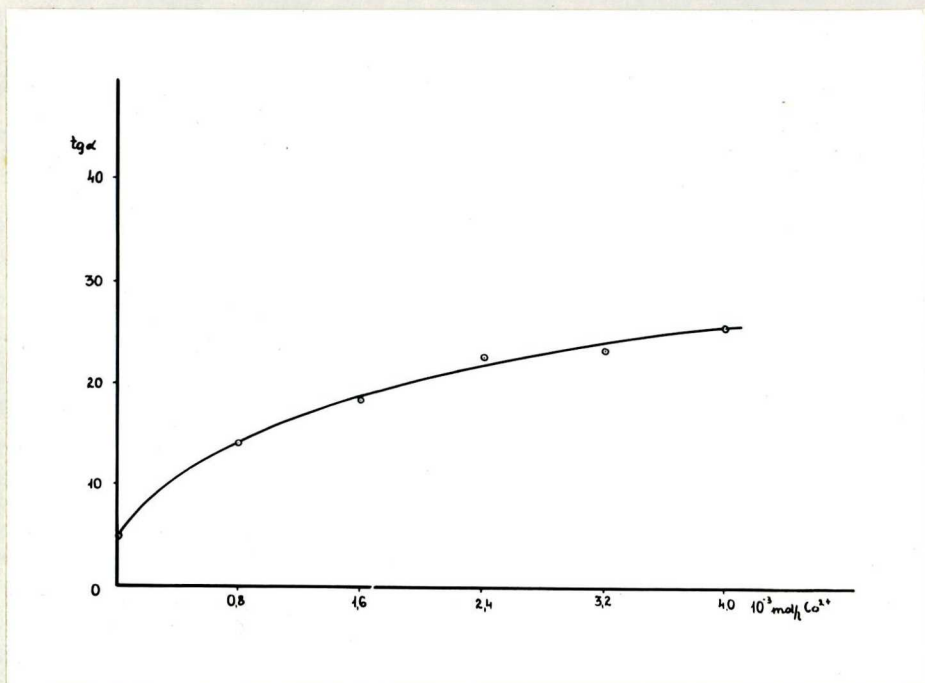
$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

$C_{\text{Co}} = P; 8 \cdot 10^{-4}; 1,6 \cdot 10^{-3}; 2,4 \cdot 10^{-3}; 3,2 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}; \text{mol/l}$

vekszik a reakciósebesség. Szembetűnő azonban itt is, hogy a katalizátor-koncentrációval nem egyenes arányban nő a reakciósebesség. Hogy következtetéseket tudjunk levonni a katalizátor-koncentráció hatására, fel kellett venni az egyes Co(II)-glicil-glicin koncentrációk esetében mért O_2 fogyások görbéinek iránytangenseit a Co(II) koncentráció függvényében. Az iránytangens $\mu\text{l/perc}$ dimenzióban számoltuk ki. A kapott $\text{tg } \alpha$ -t a Co(II) koncentráció függvé-

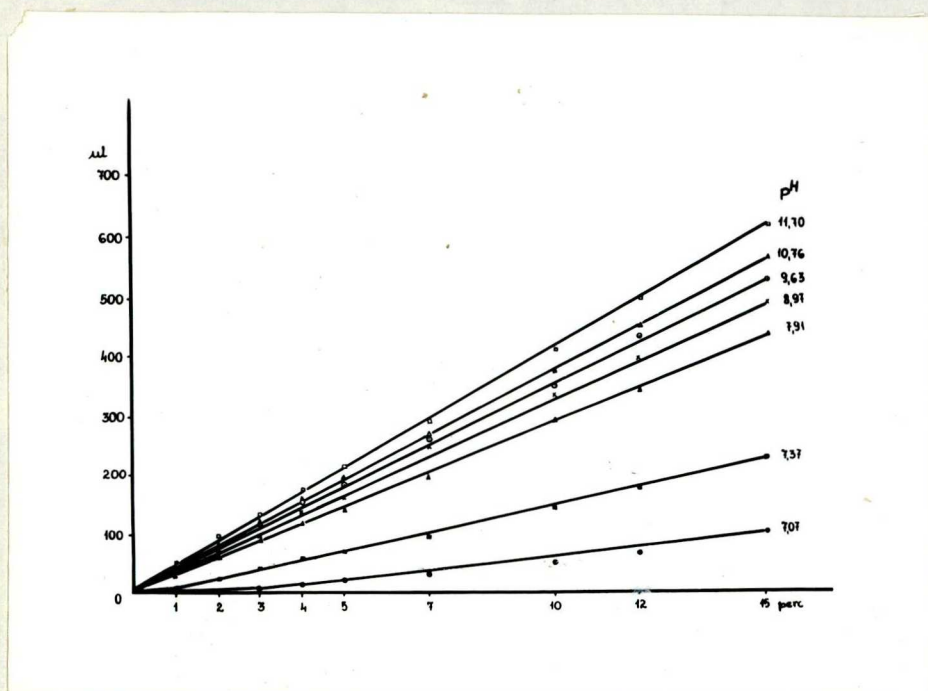
nyében a 20. ábrán tüntettük fel.



20. ábra

Az ábrából látszik, hogy a reakciósebesség növekedése itt sem egyenletes, mivel a $\text{tg } \alpha$ nem egyenest ad. A görbe telítési görbéhez hasonlítható, mint a hisztidin esetében.

Vizsgáltuk, hogy milyen mértékben változik a katalitikus hatás a pH növekedésével. A kísérletet úgy hajtottuk végre, hogy összeállítottuk a reakcióelegyet, megmértük a Warburg-féle készülékben az O_2 fogyasztást az idő változásában. A gázvolumetriás mérés után azonnal mértük a reakcióelegy pH-ját. Különböző pH-kon az alábbi görbéket kaptuk. Az abszcisszára az oxigénfogyasztást μl -ben, az ordinátára pedig az időt mértük fel percben.

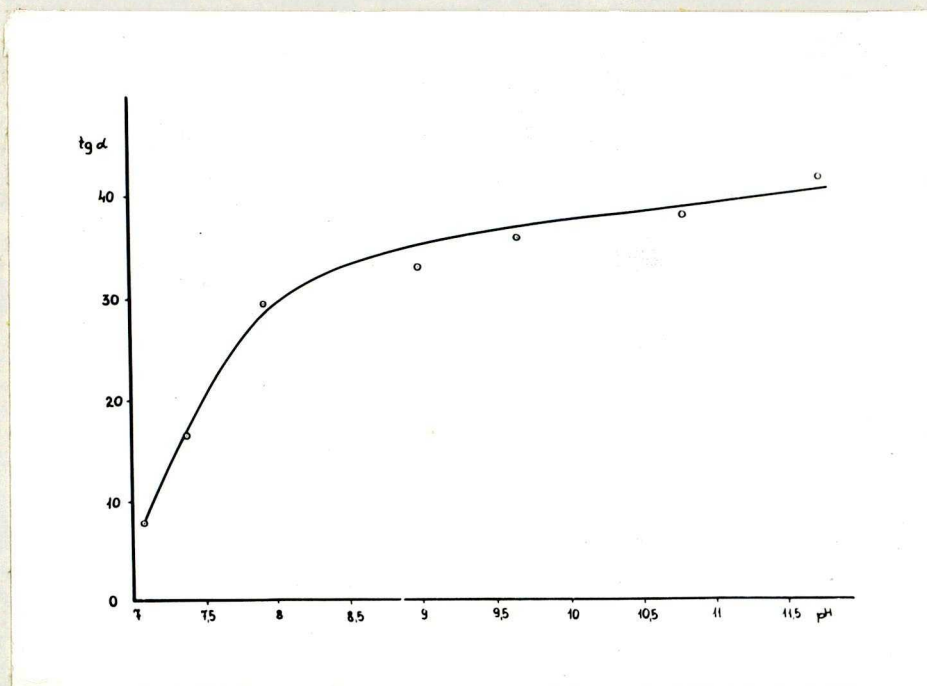


21. ábra

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

A pH-kat a glicil-glicin-NaOH pufferrendszer segítségével állítottuk be. Az ábrán látható, hogy a pH növekedésével nő a katalizált reakció sebessége. Hogy a növekedés milyen mértékű, azt az iránytangens-pH görbe mutatja. Ezért a 21. ábrán kiszámoltuk az egyes pH értékeknél kapott egyenesek iránytangenseit, és ábrázoltuk a pH függvényében a 22. ábrán.



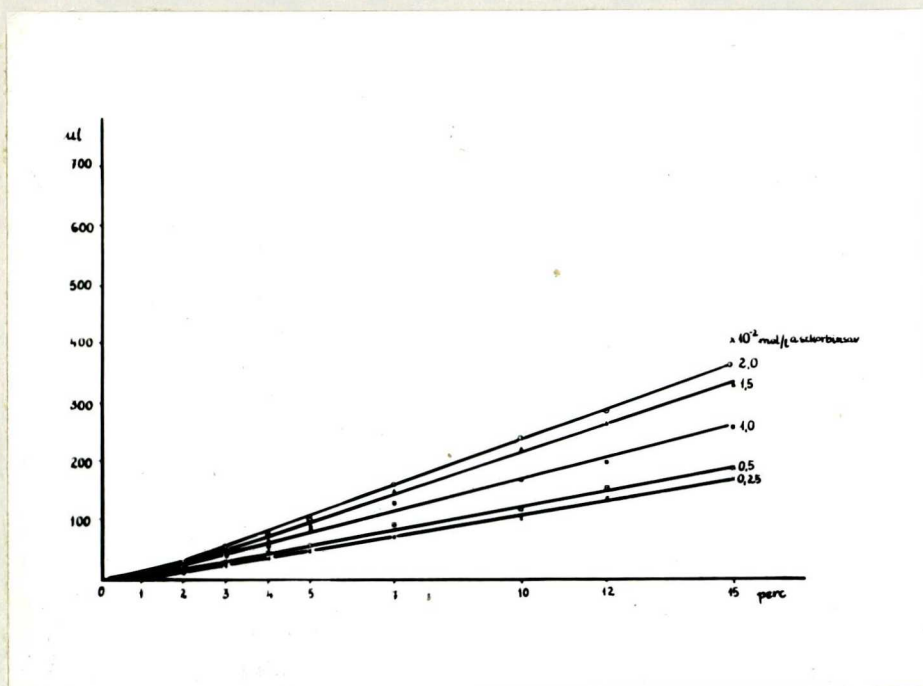
22. ábra

A reakciósebesség növekedése a Co(II) -glicil-glicin oxigénhordozó jelenlétében sem egyenletes. Az iránytangensek telítési görbét adnak.

A pH hatása hasonló a két oxigénhordozó komplex, Co(II) -hisztidin és a Co(II) -glicil-glicin esetében.

Kísérletet végeztünk annak megállapítására, hogy az aszkorbinsav-koncentráció változása milyen hatással van a reakciósebességre. Ezért megmértük az O_2 fogyását az idő változásával, különböző aszkorbinsavkoncentráció mellett. A kapott mérési eredményeket a 23. ábrán ábrázoltuk.

A pH-t glicil-glicin és NaOH pufferrendszerrel állítottuk be. Látszik, hogy a reakciósebesség nő az aszkorbin-



23. ábra

$$\text{pH} = 7,91$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

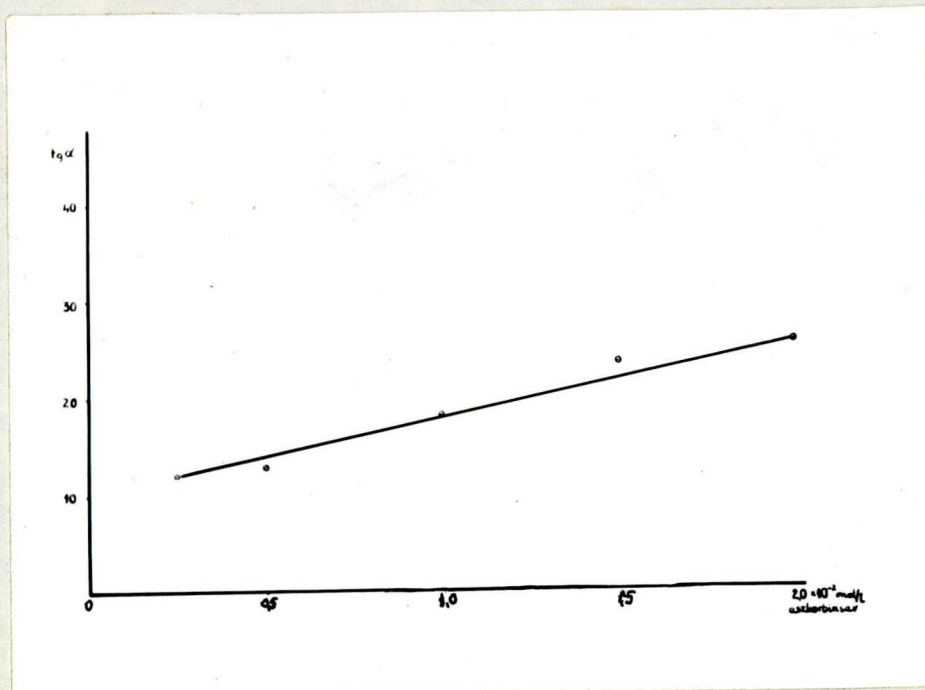
$$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2,5 \cdot 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 1,5 \cdot 10^{-2}; 2 \cdot 10^{-2}$$

savkoncentráció növekedésével. Hogy a változás mértékére feleletet kapjunk, kiszámoltuk az iránytangenseket, és a kapott értékeket ábráztuk az aszkorbinsav-koncentráció függvényében a 24. ábrán.

Mint a Co(II)-hisztidin esetében, a Co(II)-glicil-glicin katalizátor jelenlétében is egyenletes a reakció-

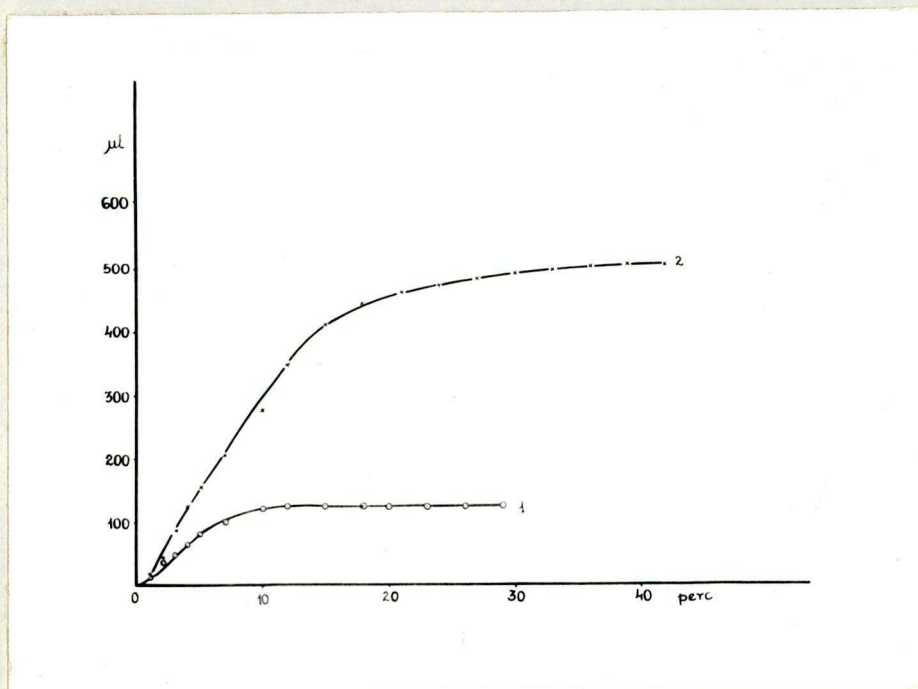


24. ábra

sebesség növekedése az aszkorbinsav-koncentrációval.

A Co(II)-glicil-glicin esetében is végeztünk olyan kísérletet, amelyben a teljes O_2 felvételt megmértük. Célunk az volt, hogy a kapott mérési eredményekből kiszámoljuk, hogy 1 mól aszkorbinsavra hány mól oxigén jut. A teljes oxigénfogyásnál korrekcióba kell venni az oxigénhordozóra fogyott oxigént, ezért ezt is megmértük. A kapott mérési eredményeket a 25. ábrán tüntettük fel. Az ordinátára az oxigénfogyást μl -ben, az abszcisszára az időt percben mértük fel.

Az 1. görbe a bisz-(szalicil-glicin)-Co(II) oxigénfelvételét ábrázolja. Az oxigénfelvétel telítési görbét ad.



25. ábra

pH = 7,91

t = 25°C

1: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$
 $C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

2: $C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$
 $C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

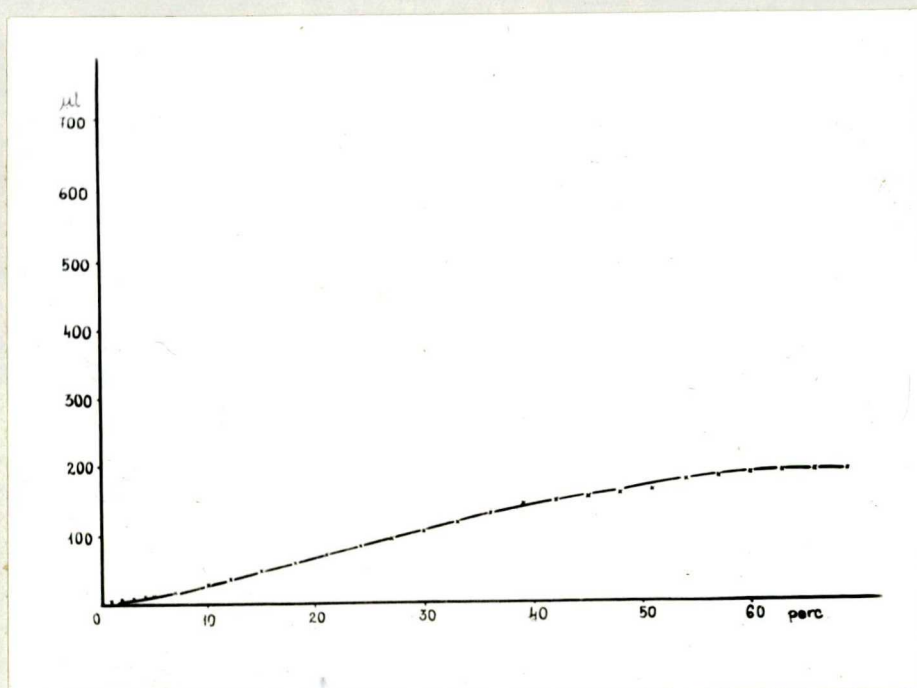
$C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

A 2. görbe az aszkorbinsav oxidációjára és az oxigénhordozóra fogyott oxigén mennyiségét mutatja meg, amely szintén telítési görbét ad. A 2. görbe által elért maximális értékéből kivonva az 1. görbe maximumát, megkapjuk az aszkorbinsavra fogyott O_2 mennyiségét. Ezt átszámolva mólokra, megkaptuk, hogy $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra $1,55 \cdot 10^{-5}$ mól O_2

fogyott. Itt már nagyobb az eltérés, mint a bisz-(hisztidin)-Co(II) katalizátor esetében.

A mérési adatokból látszik, hogy 1 mól aszkorbinsavra több mint 0,5 mól oxigén jut a katalizált oxidációban. Tehát az oxidáció a Co(II)-glicil-glicin katalizátor jelenlétében is tovább megy a dehidroaszkorbinsavnál.



26. ábra

pH = 7,91

t = 25°C

$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

Megvizsgáltuk a katalizálatlan reakciót glicil-glicin jelenlétében is. Felvettük a teljes oxigénfogyást a Co(II)

jelenléte nélkül. A koncentrációk ugyanazok, mint a 25. ábrán látható mérési eredmények esetében, tehát összehasonlítási alapul szolgálhat. A kapott mérési eredményeket a 26. ábrán ábrázoltuk.

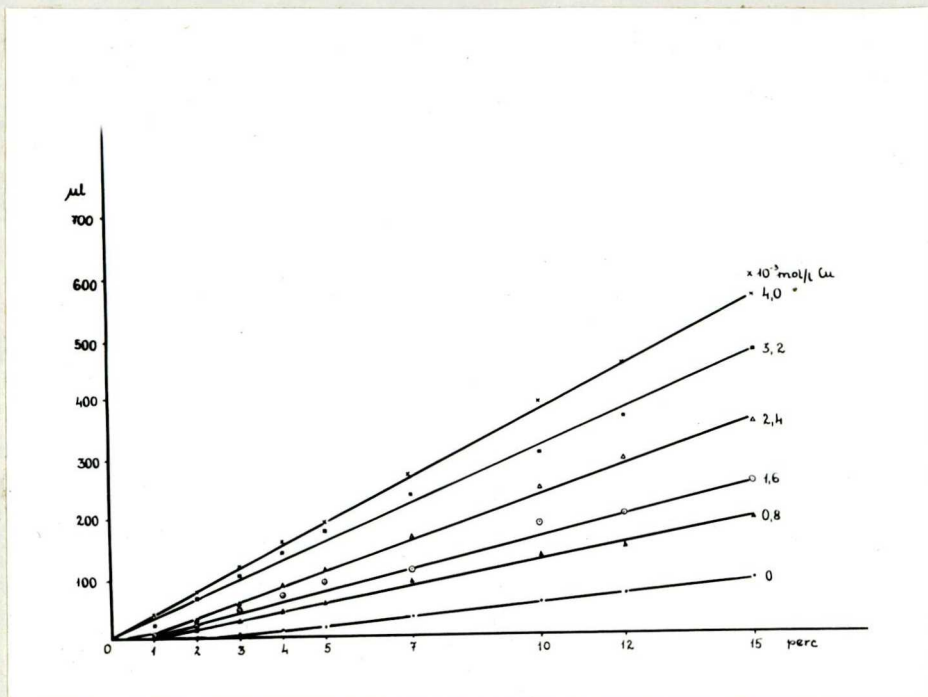
A pH-t a glicil-glicin és a NaOH puffereleggyel állítottuk be. A katalizálatlan reakció oxigénfelvétele is egy telítési görbét ír le. A teljes oxigénfogyásból kiszámítottuk, hogy az hány mólnak felel meg. Számításaink alapján $7,64 \cdot 10^{-6}$ mól O_2 fogyott $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra. A kísérleti hibát figyelembe véve láthatjuk, 1 mól aszkorbinsavra majdnem $1/2$ mól O_2 fogy. Ez majdnem megfelel az aszkorbinsavnak dehidroaszkorbinsavvá történő oxidációjához szükséges O_2 mennyiségnek.

A Cu(II)-hisztidin katalizátorral végzett kísérletek

A Cu(II)-hisztidin komplex nem oxigénhordozó komplex. A katalizisért az oxidációs állapot megváltozása a felelős.

Megvizsgáltuk, hogy a Cu(II)-hisztidin koncentrációjának változása milyen hatással van a reakciósebességre. Megmértük az oxigénfogyást az idő változásával egyes koncentrációk esetében. A kapott mérési eredményeket a 27. ábrán ábrázoltuk. Az O_2 fogyást μl -ben az ordinátára, az időt percben az abszcisszára mértük fel.

A kísérleti hibákat figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a katalizátor-koncentrációval egyenletesen nő a



27. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

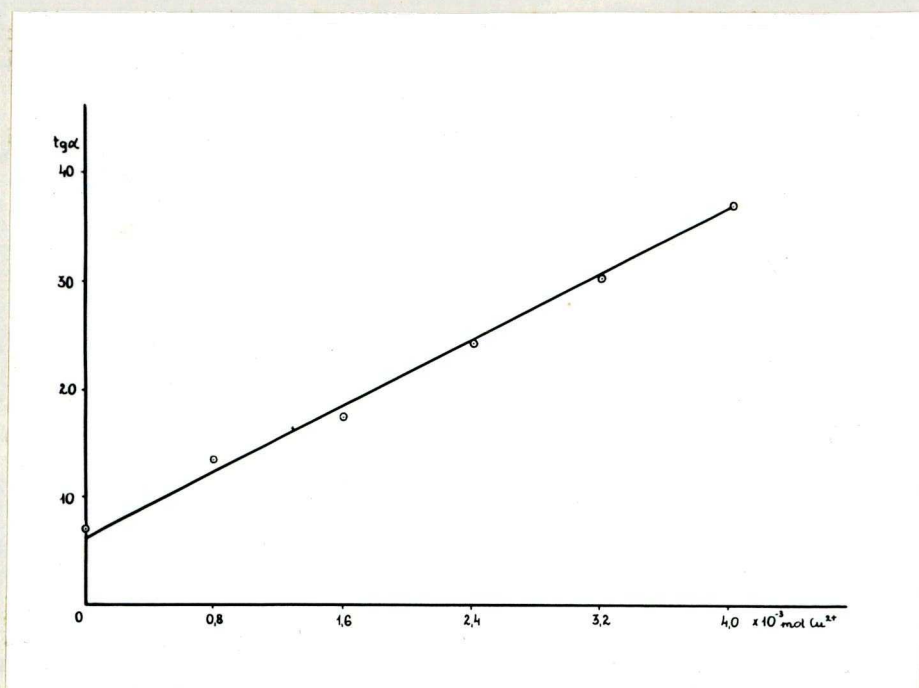
$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mól/l $C_{\text{aszskorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{Cu}} = 0; 8 \cdot 10^{-4}; 1,6 \cdot 10^{-3}; 2,4 \cdot 10^{-3}; 3,2 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

reakciósebesség. A Cu(II) koncentráció, a katalizátor-koncentrációját jelenti. Hogy a növekedés mértékére feleletet kapjunk, kiszámítottuk az egyes Cu(II) koncentrációknál tapasztalt oxigénfogyás görbéjének iránytangenseit, és ezeket ábrázoltuk a Cu(II) koncentráció függvényében (24. ábra). Az iránytangens $\mu\text{l/perc}$ dimenzióban számítottuk ki.

A 28. ábrán az iránytangensek egy egyenest irnak le. A katalizátor-koncentrációval egyenes arányban nő a reak-

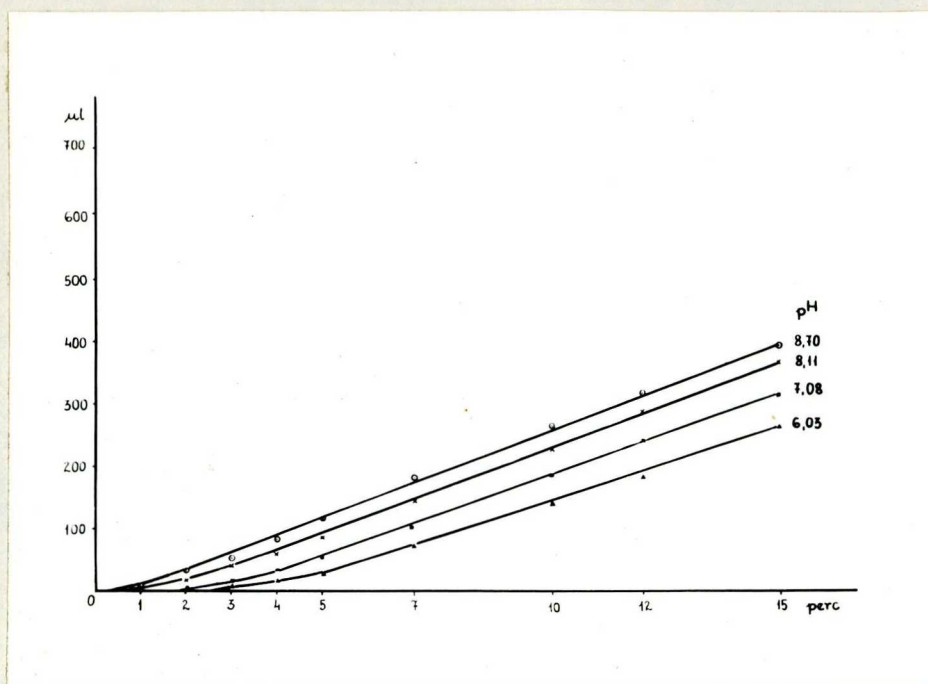




28. ábra

ciósebesség. Itt különbséget találunk a megfelelő Co(II) központi iónnal rendelkező katalizátor hatásánál tapasztalttal. Co(II) esetében telítési görbét, Cu(II) esetében emelkedő egyenest adnak az iránytangensek, a katalizátor koncentrációjának változásával. Tehát más katalizisról van szó.

Kísérleteket végeztünk, hogy a Cu(II) -hisztidin által katalizált reakciónak a sebességére milyen hatással van a pH változása. Megmértük az oxigénfogyást az idő változásával Warburg-féle készülékben különböző pufferarányok mellett. A gázvolumetriás mérés után, azonnal megmértük a reakcióelegy pH-ját. A kapott mérési eredményeket a 29. ábrán tüntettük fel.



29. ábra

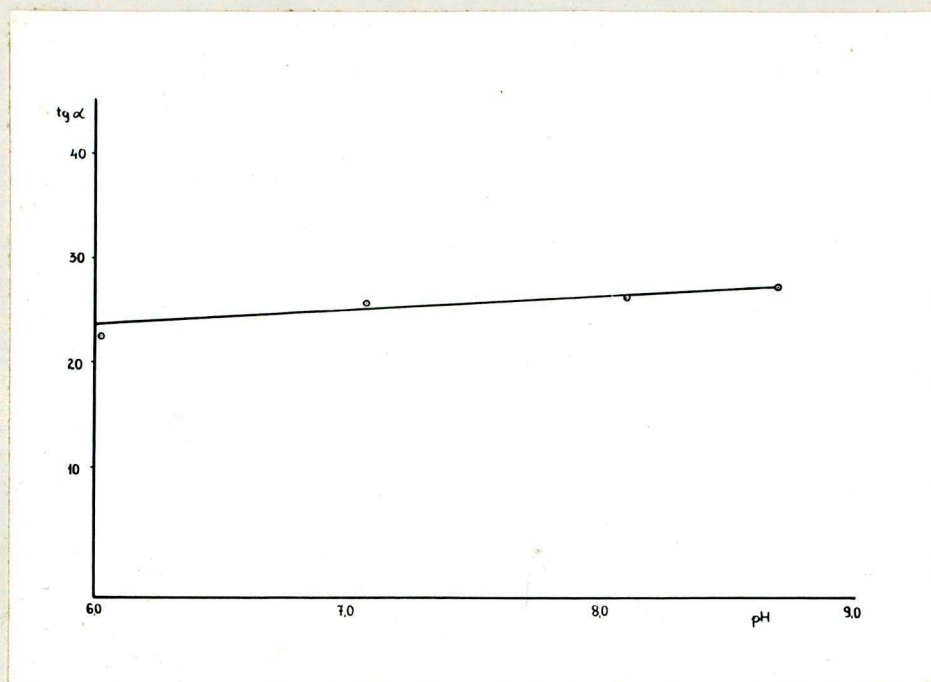
Borát puffer

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$
 $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

A pH változását a cc HClO_4 adagolásával biztosítottuk. Az ábrából látszik, hogy a pH-val növekszik a reakció sebessége. A tapasztalt sebességnövekedés mértékének megvizsgálására kiszámoltuk a mért pH-k esetében a 29. ábrából az iránytangenseket és ábráztuk a pH függvényében.

Mint az ábrán látszik, az iránytangensek a pH függvényében egy emelkedő egyenest adnak. A pH növekedtével egyenletesen emelkedik a $\text{tg } \alpha$ értéke, vagyis a reakció

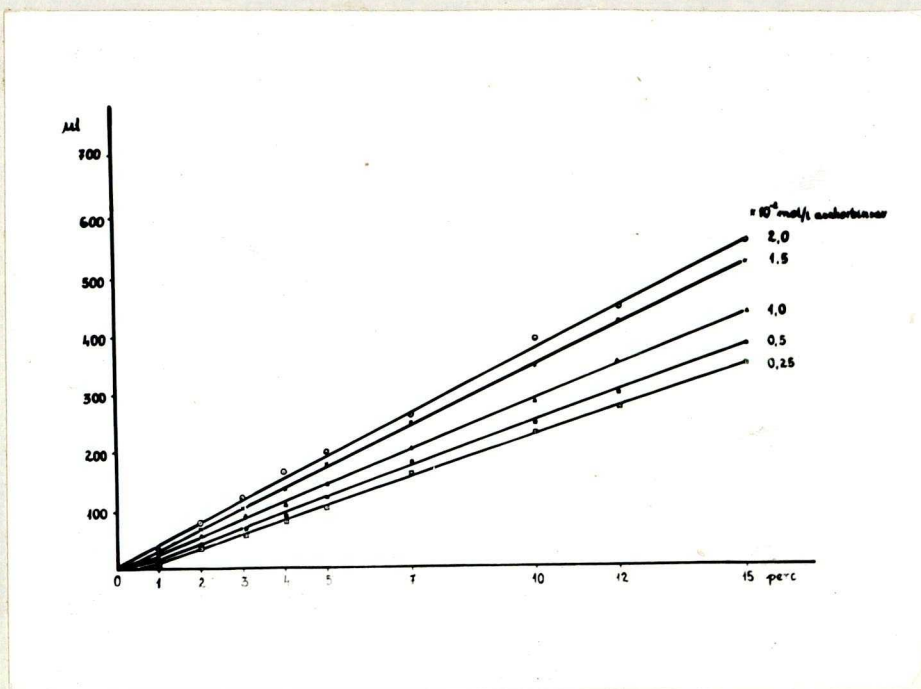


30. ábra

sebessége. Itt megint különbséget találtunk a Co(II) -hisztidin oxigénhordozó komplex, és a Cu(II) -hisztidin komplex által katalizált reakció pH hatásában.

Megvizsgáltuk, hogy az aszkorbinsav kezdeti koncentrációjának változása befolyásolja-e a reakció-sebességet. A különböző aszkorbinsav-koncentráció mellett mért oxigénfogyásokat mértük az időben és ábrázoltuk a 31. ábrán. A koordináta-rendszerben az oxigénfogyás μl -ben, az idő percben van felmérve.

A kapott oxigénfogyások azt mutatják, hogy nő a sebesség az aszkorbinsav-koncentráció emelkedésével. Itt is kiszámoltuk az iránytangenseket és ábrázoltuk az asz-



31. ábra

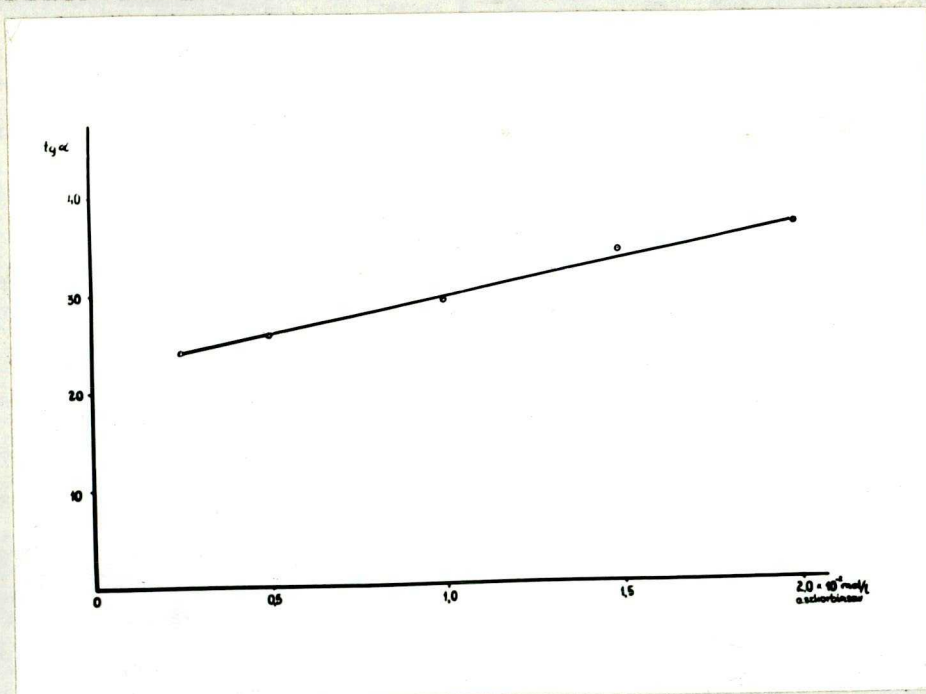
Borát puffer

pH = 7,1

t = 25°C

$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2,5 \cdot 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 1,5 \cdot 10^{-2}; 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

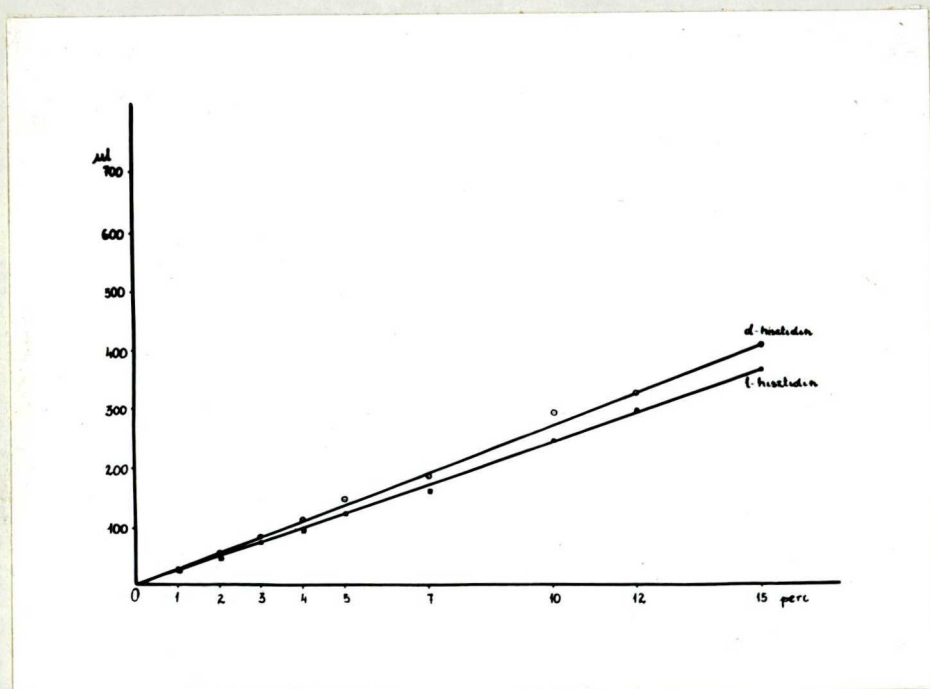


32. ábra

korbinsav-koncentráció függvényében. Az iránytangenst $\mu\text{l}/\text{perc}$ dimenzióban számoltuk ki.

Az iránytangesek egyenest adnak. Tehát nincs különbség a Co(II) és a Cu(II) központi ionnal rendelkező hisztidin komplexek által katalizált reakcióra az aszkorbinsav hatásában.

Megvizsgáltuk a Cu(II) központi ion esetében is a hisztidin különböző optikai módosulataival képzett komplexek katalitikus hatását. Külön mértem, hogy d- és l-



33. ábra

Borát puffer

$\text{pH} = 7,1$

$t = 25^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{d- és l-hisz.}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

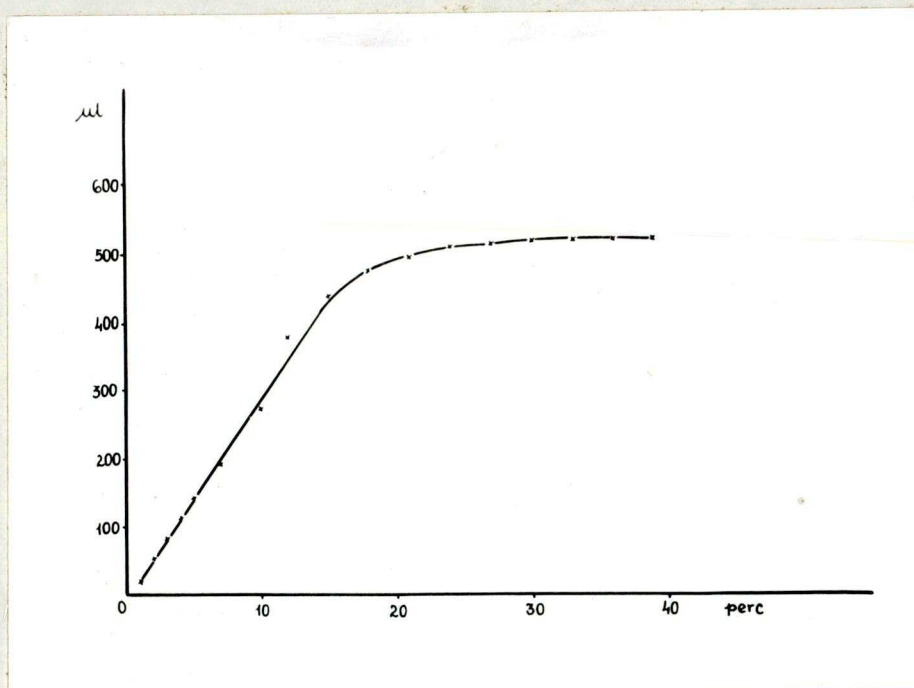
$C_{\text{l-aszk.}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

$C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

hisztidinnel képzett komplexek katalitikus hatását. Külön megmértem, hogy d- és l-hisztidinnel képzett Cu(II) komplexek jelenlétében az l-aszkorbinsav oxigénfogyása milyen. A kapott eredményeket a 33. ábrán ábrázoltam.

Cu(II) központi ion esetében is, akárcsak Co(II) központi ionnal, a d-módosulat hatása a nagyobb. Az eltérés a kísérleti hibát meghaladó értékkel jelentkezik itt is.

Megmértük a Co(II)-hisztidin által katalizált reakció esetében is a teljes oxigénfogyasztást. A mérést azért



34. ábra

Borát puffer

pH = 7,1

t = 25° C

$C_{\text{hisztidin}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

végeztük, hogy meghatározzuk, mennyi a fogyott oxigén és az aszkorbinsav molaránya. A Cu(II) hisztidin nem oxigén-hordozó komplex, vagyis nem képes reverzibilis oxigénfelvételt. Így a katalizált reakcióra kapott oxigénfogyás mind az aszkorbinsav számlájára írható. A kapott mérési eredményeket a 34. ábrán tüntettük fel.

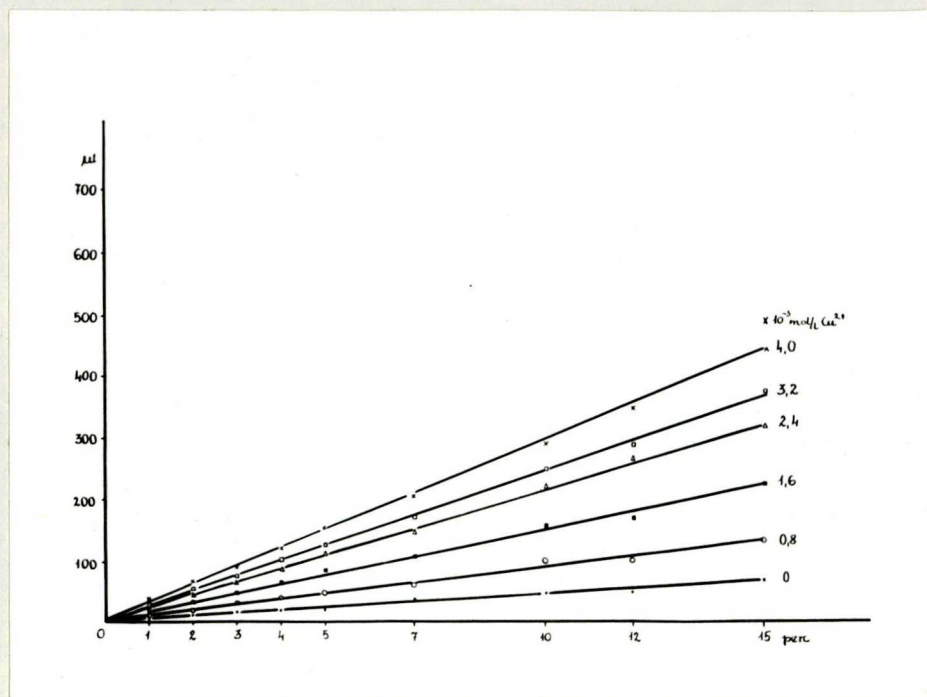
A kapott O_2 mennyiséget átszámoltuk mól-ra és megállapítottuk, hogy $2,125 \cdot 10^{-5}$ mól O_2 fogyott $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra. Ez azt jelenti, hogyha figyelembe vesszük a kísérleti hibát, akkor megállapíthatjuk, hogy 1 mól aszkorbinsav 1 mól O_2 fogyaszt a Cu(II)-hisztidin által katalizált reakcióban. Ez is tovább megy dehidroaszkorbinsavvá történő oxidációnál. Az oxidáció mértéke megegyezést mutat a Co(II)-hisztidin által katalizált reakcióval.

A Cu(II)-glicil-glicin katalizátorral végzett kísérletek

Összehasonlítható kísérleteket végeztünk a Cu(II)-glicil-glicin katalizátorral is. Ugyanazzal a módszerrel dolgoztunk, mint az előzőekben vizsgált katalizátorok esetében.

Megvizsgáltuk, hogy a katalizátor koncentrációjának változása milyen hatással van a reakciósebességre. Megmertük a szokott módon Warburg-féle készülékben az oxigén fogyását az idő változásával, különböző Cu(II)-glicil-glicin mellett. A kapott értékeket a 35. ábrán mértük fel. Az egy-

ségek ugyanazok, mint az előzőek voltak.



35. ábra

$$\text{pH} = 7,91$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

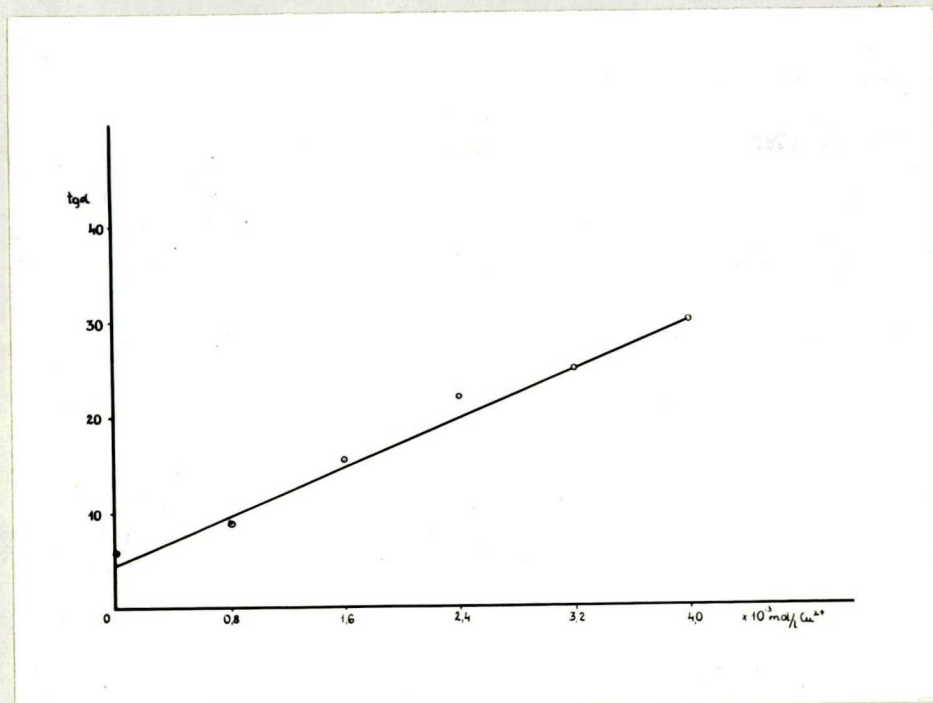
$$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l} \quad C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{Cu}} = 0; 8 \cdot 10^{-4}; 1,6 \cdot 10^{-3}; 2,4 \cdot 10^{-3}; 3,2 \cdot 10^{-3}; 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

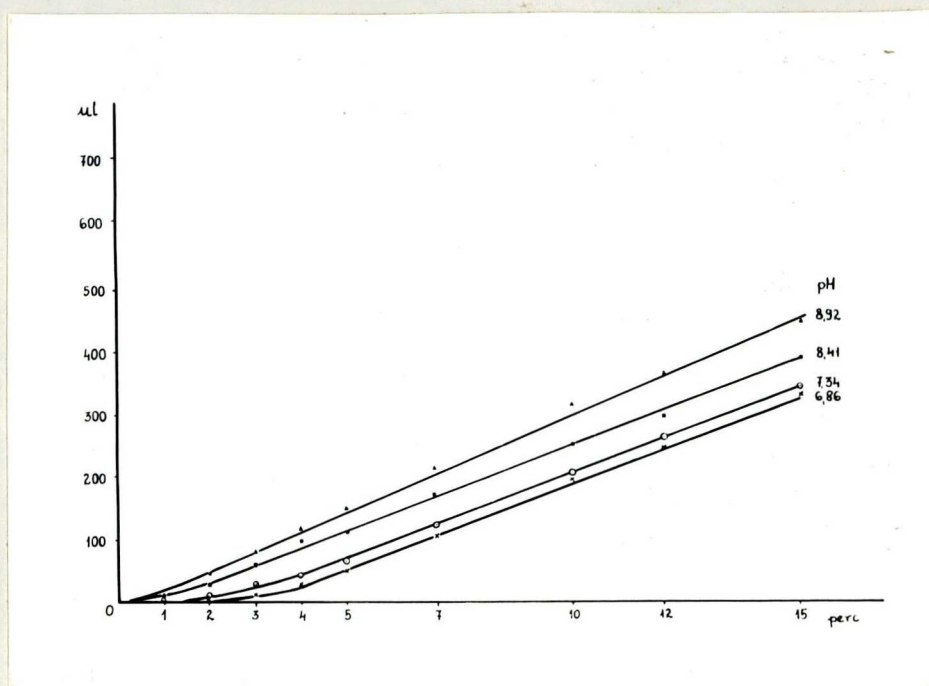
A pH-t a glicil-glicin és NaOH pufferrendszerrel állítottam be. Az ábrából leolvasható, hogy nő a reakciósebesség a katalizátor-koncentrációval. A sebességváltozás, ha a kísérleti hibától eltekintünk, egyenletesebbnek mondható, mint a Co(II)-glicil-glicin oxigénhordozó komplex esetében. A katalitikus hatás változásának mértéke megmutatja

az iránytangens - Cu(II) koncentráció görbéje. A Cu(II) koncentráció a katalizátor koncentrációjával egyenlő. A 35. ábrából kiszámoltuk az egyes görbék iránytangenseit és ábráztuk a Cu(II) koncentráció függvényében. Az iránytangens $\mu\text{l}/\text{perc}$ dimenzióban határoztuk meg.



36. ábra

A 36. ábrán látható, hogy az iránytangens a Cu(II) koncentráció függvényében egy emelkedő egyenest ad. Tehát egyenes arányban nő a reakciósebesség a katalizátor-koncentráció növekedésével. Ez megegyezésben van a Cu(II)-hisztidinnel és eltér a Co(II)-glicil-glicin oxigénhordozó hatásától.

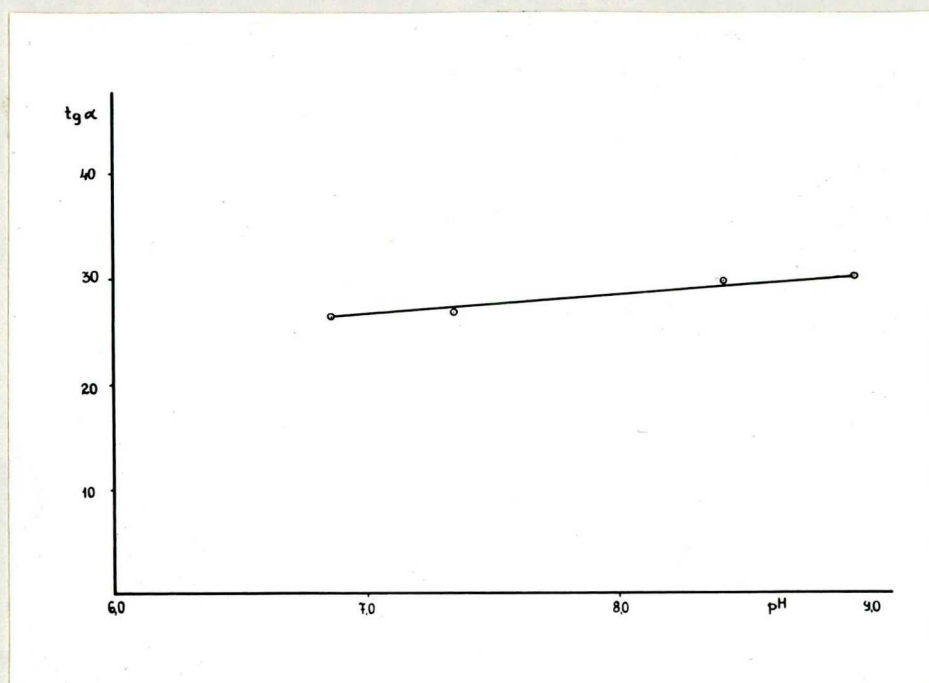


37. ábra

$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$
 $C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

Méréseket végeztünk, hogy a Cu(II)-glicil-glicin katalitikus hatására milyen hatással van a pH változása. Különböző pH mellett meghatároztuk az oxigénfogyást az idő függvényében. A gázvolumetriás mérés után közvetlenül megmértük a reakcióelegy pH-ját. A mérési eredményeket a 37. ábrán ábrázoltuk.

A különböző pH-kat a glicil-glicin és a NaOH alkotta pufferrendszer arányának változtatásával állítottuk be. Az ábrán látható, hogy a reakciósebesség növekszik a pH emelkedésével. Hogy a növekedés milyen arányban áll a pH

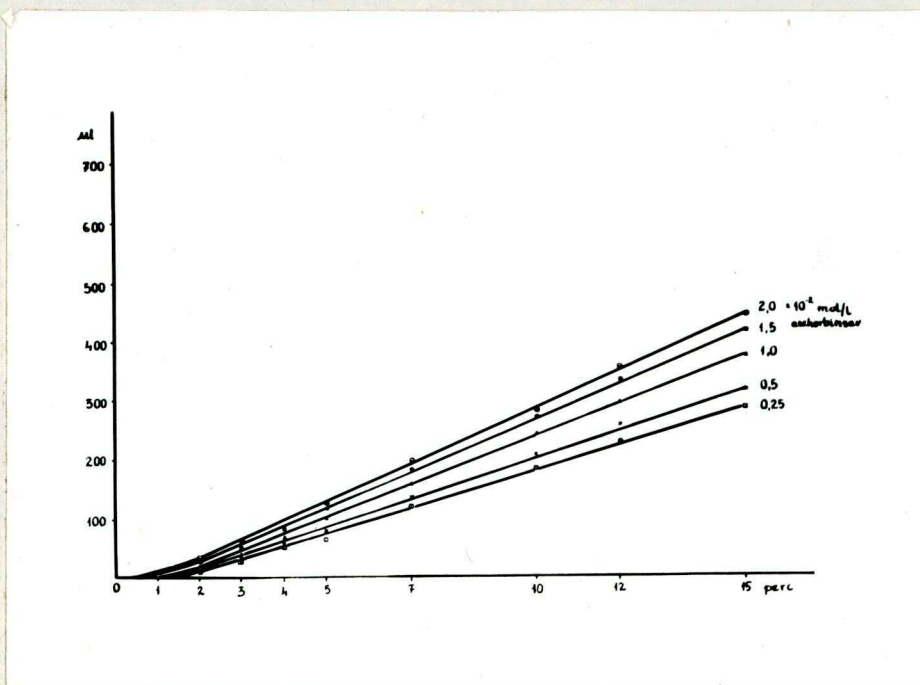


38. ábra

változással, kiszámoltuk a 37. ábrából az egyes görbék iránytangenseit és ábrázoltuk a pH függvényében (38. ábra).

Az iránytangensek a pH függvényében egy emelkedő egyenest adnak, ami azt bizonyítja, hogy a sebességnövekedés egyenes arányban áll a pH emelkedésével. Ez egyenest mutat a Cu(II)-hisztidinnel, de eltér a Co(II)-glicil-glicin esetében kapott pH hatástól.

Megvizsgáltuk, hogy a Cu(II)-glicil-glicin katalizátor esetében a kezdeti aszkorbinsav-koncentráció változás milyen hatással van az oxidáció sebessére. Megmértük az oxigénfogyást az időben, különböző kezdeti aszkorbinsav-koncentráció esetén és a kapott mérési eredményeket a 39. ábrán ábrázoltuk.



39. ábra

$$\text{pH} = 7,91$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

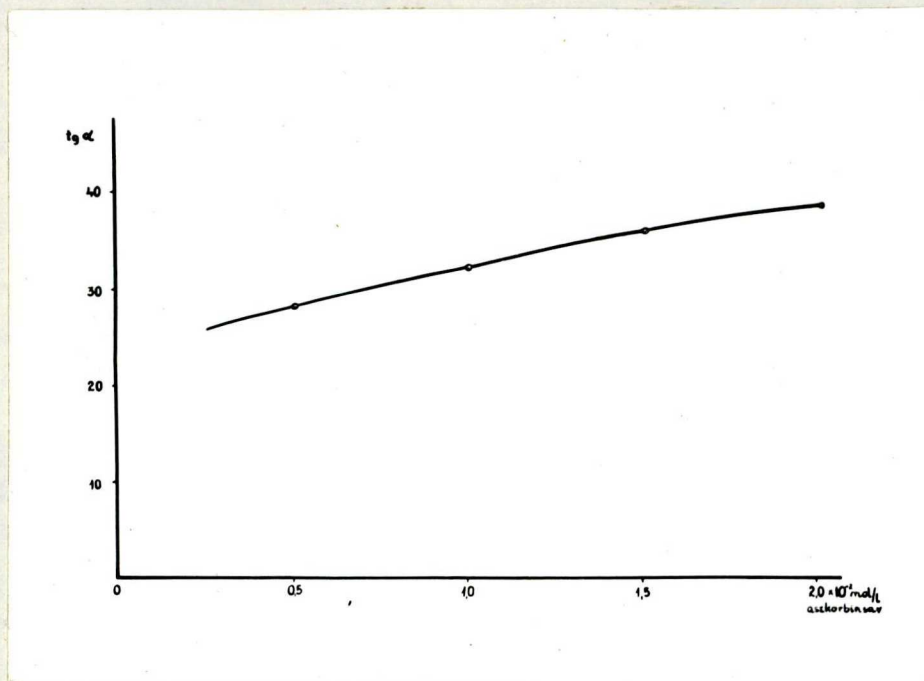
$$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2,5 \cdot 10^{-3}; 5 \cdot 10^{-3}; 1 \cdot 10^{-2}; 1,5 \cdot 10^{-2}; 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

A pH-t a glicil-glicin és a NaOH segítségével állítottuk be. Mint az eddig vizsgált katalizátoroknál, ebben az esetben is aszkorbinsav kezdeti koncentrációjának növekedésével emelkedik az oxigénfelvétel sebessége. Meghatározva a 39. ábrából a görbék iránytangenseit és ábrázolva a kezdeti aszkorbinsav-koncentráció függvényében, kaptuk a 40. ábrán látható egyenest.

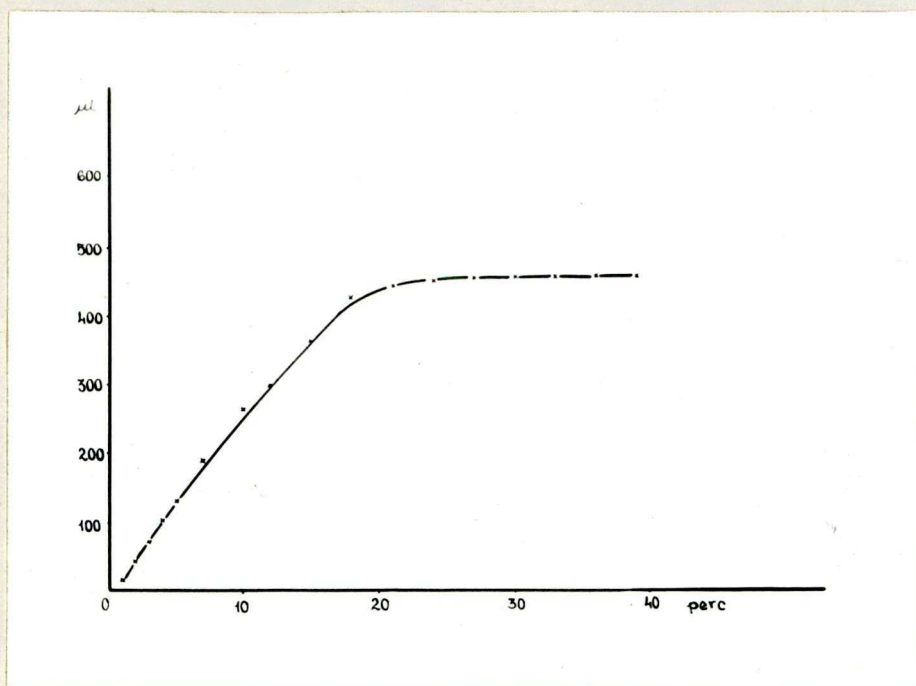


40. ábra

Az iránytangensek egyenest adnak, tehát a sebességnövekedés egyenes arányban áll a kezdeti aszkorbinsav-koncentráció növekedésével.

Méréseket végeztünk azért, hogy meghatározzuk a Cu(II) glicil-glicin jelenlétében az oxidációhoz mennyi oxigén szükséges. Ezért a Warburg-féle készülékben a gázvolumetriás mérést addig folytattuk, amíg a manométeren oxigénfogyást észleltünk. A mérési eredményeket a 41. ábrán láthatjuk.

A pH-t a glicil-glicin és NaOH pufferrendszerrel állítottuk be. A Cu(II)-glicil-glicin nem oxigénhordozó komplex. Nem vesz fel oxigént, tehát nincs mit kivonni a



41. ábra

$$\text{pH} = 7,91$$

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$C_{\text{glicil-glicin}} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

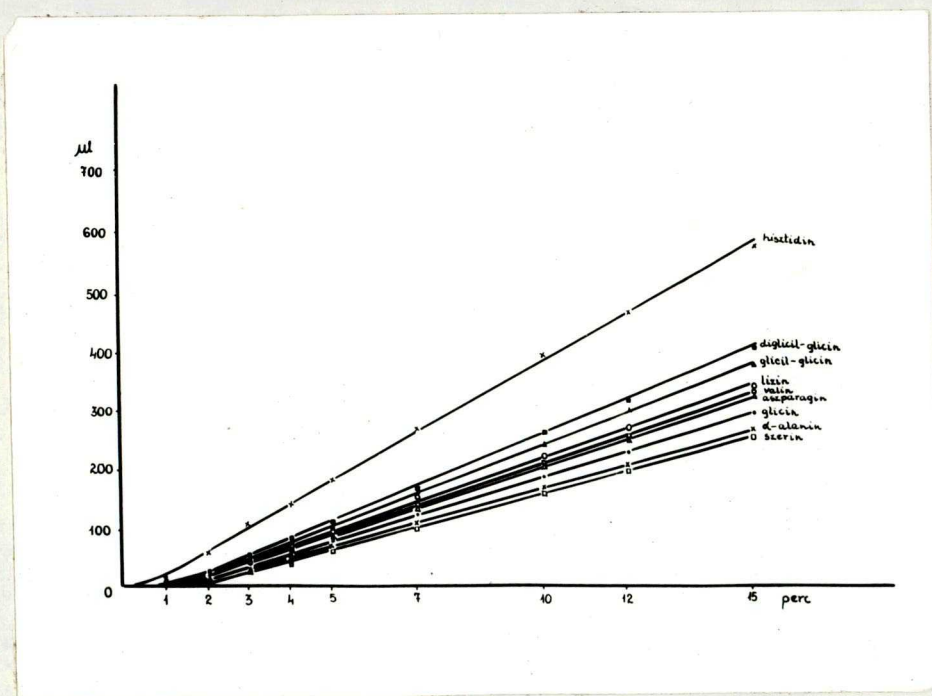
$$C_{\text{NaOH}} = 4 \cdot 10^{-2}$$

$$C_{\text{aszkorbinsav}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$$

kapott oxigénfogyásból. Ez mind aszkorbinsav autooxidációjára fogyott. A kapott O_2 mennyiséget átszámoltuk mólokba és azt kaptuk, hogy $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra $1,864 \cdot 10^{-5}$ mól O_2 fogyott. Tehát 1 mól O_2 jut egy mól aszkorbinsavra. Ez azt jelenti, hogy Cu(II) -glicil-glicin katalizátor jelenlétében is tovább megy az oxidáció a dehidroaszkorbinsavnál.

Különböző aminosavak Co(II)-vel és Cu(II)-vel alkotott
komplexeinek katalitikus hatása

Felvetődött a kérdés, hogy a többi aminosav Co(II)-vel alkotott komplexe mutat-e katalitikus hatást az aszkorbinsav autooxidációjára. Megvizsgáltuk a hisztidinen és a glicil-glicinen kívül a glicin, szerin, lizin, glicil-glicin, valin, aszparagin, α -alanin aminosavaknak a Co(II)-vel alkotott kelátjainak hatását. Az egyes aminosavaknak a Co(II)-vel alkotott komplexeinek jelenlétében megmértük az oxigénfogyást az időben. A mérési eredményeket a 42. ábrán ábrázoltuk. Mint az előző ábrákon, itt



42. ábra

Borát puffer $\text{pH} = 7,1$ $t = 25^{\circ}\text{C}$

$C_{\text{aminosav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{Co}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

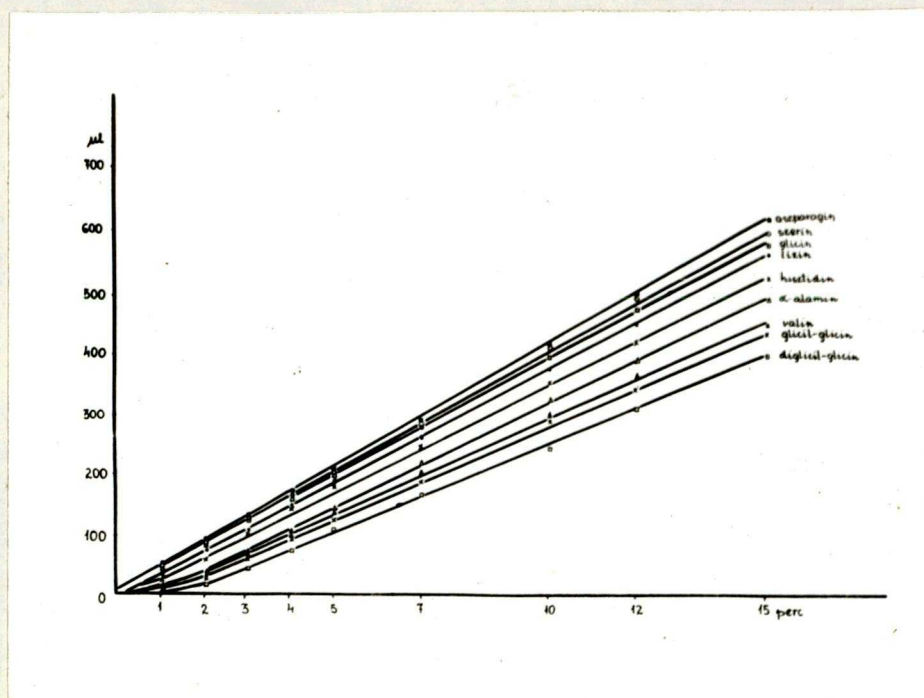
$C_{\text{aszskorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

is a koordinátákra az oxigénfogyást μl -ben, az időt percben mértük fel.

Ezen aminosavak esetében is találtunk a katalizálatlan reakció oxigénfogyásánál nagyobb oxigénfogyást. Így a többi aminosav Co(II) -vel alkotott komplexe is mutatja a katalitikus hatást az aszkorbinsav autooxidációjára. Azonban az ezek által katalizált reakció oxigénfelvételének sebessége, mint az ábrán látható, kisebb, mint a hisztidin esetében. Mivel az oxigénfogyás arányos a katalizált reakció sebességével, így a legnagyobb katalitikus hatása a bisz-(hisztidin)- Co(II) komplexnek van, majd a diglicil-glicin, glicil-glicin, lizin, valin, aszpargin, glicin, α -alanin, szerin sorrendjében csökken.

Megnéztük, hogy az itt vizsgált aminosavak ugyanazon körülmények között csak Cu(II) -vel alkotott komplexeik katalizálják-e az aszkorbinsav autooxidációját és a katalitikus hatás nagyságában van-e megegyezés a Co(II) központi ion esetében tapasztaltakkal. Ugyanazokkal az aminosav ligandumokkal képzett Cu(II) komplexekkel végeztünk méréseket, mint a 42. ábrán látható kísérlet esetében. Ezt a 43. ábrán tüntettük fel úgy, hogy az ordinátára az O_2 fogyást μl -ben, az abszcisszára pedig az időt mértük fel percben.

A 43. ábrából látszik, hogy a Cu(II) -vel alkotott komplexek esetében is van katalitikus hatás, mivel az oxigénfogyás nagyobb, mint a nem katalizált esetben. Azonban az egyes Cu(II) komplexek katalitikus hatásainak mértéke



43. ábra

Borát puffer

pH = 7.1

t = 25°C

$C_{\text{aminosav}} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

$C_{\text{Cu}} = 4 \cdot 10^{-3}$ mól/l

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2}$ mól/l

különbözik az ugyanazon aminosavak Co(II)-vel képzett komplexek katalitikus hatásának nagyságától. A Cu(II) komplexek által katalizált reakciók sebességének sorrendje más, mint a Co(II)-vel alkotott komplexeké. A hisztidinnel a Cu(II)-vel alkotott komplexek nem mutat olyan kiugróan nagyobb katalitikus hatást, mint a bisz-(hisztidin)-Co(II). A Cu(II) komplexek katalitikus hatásának nagysága a következő sorrendben csökken: aszparagin, szerin, glicin, lizin, hisztidin, α -alanin, valin, glicil-glicin és diglicil-

cil-glicin.

Vannak olyan aminosavak, amelyeknek a Cu(II)-vel alkotott komplexének nagyobb a katalitikus hatása, mint a Co(II)-vel alkotott kelátjának és vannak aminosavak, amelyeknél fordított a helyzet.

A 42. és 43. ábrát összehasonlítva a következőket állapíthatjuk meg. A Cu(II)-nek az aszparaginnal, a szerinnel a glicinnel, a lizinnel, α -alaninnal, valinnal, valamint a glicil-glicinnel alkotott komplexe nagyobb katalitikus hatást fejt ki az aszkorbinsav autooxidációjára, mint ezeknek az aminosavaknak Co(II)-vel alkotott komplexe. A hisztidin és a diglicil-glicin esetében fordított a hatás nagysága, vagyis Co(II) esetén nagyobb, mint a Cu(II) központi ion jelenlétében. Ezek a különbségek lépnek fel az oxigénhordozó és nemoxigénhordozó komplexek katalitikus hatásában az aszkorbinsav autooxidációjára.

A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Vizsgálataink célja az volt, hogy megállapítsuk a különbségeket és azonosságokat az oxigénhordozó komplexek és ugyanazon ligandummal képzett nemoxigénhordozó komplexek katalitikus hatása között, az aszkorbinsav autooxidációjára.

Kinetikai kísérleteink bizonyítják, hogy az oxigénhordozó komplex katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját. Oxigénhordozó jelenlétében az oxidációs reakció sebessége nagyobb, mint oxigénhordozó komplex távollétében. Ezt a katalitikus hatást azonban nem a Co(II) oxidációs állapotának megváltozása okozza, mert az általunk vizsgált reakcióidő alatt a Co(II) oxidációja nem következik be. Az aszkorbinsav autooxidációjának katalizise Co(II) -hisztidinnel és Co(II) -glicil-glicinnel az oxigén aktiválásának útján történik.

GÖRÖG /9/ a Co(II) -glicil-glicin katalizálta aszkorbinsav oxidáció esetében kölcsönös katalizist mutatott ki. Spektrofotometriás méréseink bizonyítják, hogy a Co(II) -hisztidin által katalizált aszkorbinsav oxidációnál is kölcsönös katalizis lép fel. Az oxigénhordozó kialakulásának sebességét az aszkorbinsav meggyorsítja (2. ábra). A katalizist GÖRÖG /9/ nyomán a következőképpen magyarázzuk. Az O_2 molekula az aszkorbinsavval egy labilis adduktot képez. Az így kis mértékben aktivált oxigén molekula

könnyebben lép be a bisz-(hisztidin)-Co(II) komplexbe, mint a nemaktivált oxigén molekula és képezi az oxi-bisz-(hisztidin)-Co(II) oxigénhordozó komplexet. A komplexben még jobban fellazul az O_2 elektronszerkezete, és így már könnyen lép reakcióba az aszkorbinsavval. A kölcsönös katalízis folyamán az O_2 molekula mintegy lépcsőzetesen aktiválódott.

A Co(II)-hisztidin oxigénhordozó komplex kialakulásának sebességére hatással van a hisztidin koncentrációja is, mint ahogy kísérleteinkből kitűnik (6. ábra). Nagy hisztidin koncentráció esetén nagyobb sebességgel alakul ki a $Co(II)H_2O_2$ összetételű komplex, de nagyobb sebességgel is alakul át irreverzibilisen oxidált terméké, mint kis hisztidin koncentráció esetében. A sebességnövekedést valószínűleg az okozza, hogy a szabad hisztidin maga is oxidálódik, és az oxidáció termékei elősegítik a Co(II)-hisztidin reverzibilis és irreverzibilis oxigénfelvételét.

Huzamosabb oxigénezés hatására mind a Co(II)-hisztidin, mind a Co(II)-glicil-glicin irreverzibilisen oxidálódik. Ez a komplex színében is megmutatkozik. A reverzibilisen oxidált alak színe sárgásbarna, az irreverzibilisen oxidálté vörös. BECK /7/, majd később FURLANI /12/ folytattak vizsgálatokat a Co(II)-hisztidin és a Co(II)-glicil-glicin irreverzibilis oxidációjával kapcsolatban. Vizsgálataik eredménye a következő: a Co(II)-glicil-glicinből az irreverzibilis oxidáció folyamán a megfelelő Co(III)-

-glicil-glicin képződik, a Co(II)-hisztidin esetében pedig nemcsak a központi ion oxidálódik, hanem a ligandum is.

A Co(II)-hisztidin irreverzibilisen oxidált alakja jelenlétében az aszkorbinsav autooxidációjára több oxigén fogy, mint a katalizálatlan reakcióra, de kevesebb, mint a reverzibilisen oxidált alak által katalizált reakcióra. A nagyobb reakciósebesség okának felvehetjük, hogy a hisztidin oxidációs termékei kismértékben katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját. Azért a hisztidin oxidációs termékei, mert a Co(III)-glicil-glicin esetében láttuk, hogy a Co(III) katalitikusan hatástalan. Legvalószínűbb azonban, hogy csak látszólag kapunk nagyobb reakciósebességet a Co(II)-hisztidin irreverzibilisen oxidált alakja jelenlétében végbemenő aszkorbinsav autooxidációra, szemben a katalizálatlan reakcióval, mert valószínű, hogy a hisztidin tovább oxidálódik erre fogy a tapasztalt oxigénfelesleg.

A Co(III)-glicil-glicin által katalizált aszkorbinsav oxidációnál kezdeti gázfejlődést tapasztaltunk. A mérést tovább folytatva olyan O_2 fogyást észleltünk, amelynek sebessége megegyezett a katalizálatlan reakció oxigénfogyasztásának sebességével. Tehát a Co(III)-glicil-glicin az aszkorbinsav oxidációjára katalitikusan hatástalan. A gázfejlődésre úgy próbáltunk magyarázatot kapni, hogy a rendszerhez nem aszkorbinsavat, hanem H_2SO_4 -t (olyan mennyiségben, hogy akkora pH változást okozzon, mint az aszkorbinsav) adtunk (18. ábra). Ebben az esetben is megin-

dult a gázfejlődés. Valószínű, hogy a gázfejlődést a pH változása okozza, vagyis a pH csökkenésével csökken az oldott oxigén mennyisége. Lehetséges az is, hogy az oldatban kis mennyiségű peroxo komplex is van, amely savanyításakor elbomlik.

A Cu(II) ionok a hisztidinnel és glicil-glicinnel képzett komplexei is katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját. Az oxidáció katalizise ezen Cu(II) komplexekkel nem olyan mechanizmus alapján történik, mint az oxigénhordozó komplexek esetében, hanem a Cu(II) oxidációs állapotának megváltozásával. Ha összehasonlítjuk a reakciósebesség változását a katalizátorkoncentráció változásával, eltérést kapunk a Cu(II) komplexek és az oxigénhordozó Co(II) komplexek között (5., 20., 28., 36. ábrák).

Az oxigénhordozó komplexek által katalizált aszkorbinsav autooxidáció sebessége telítési görbe szerint változik a katalizátorkoncentráció változásával. Spektrofotometriás méréseinkből kitűnik, hogy az oxigénhordozó komplex extinkcióváltozása a koncentráció növekedtével nem követi a Beer törvényt (7., 8. ábra) kinetikai kísérleteink pH tartományában, amely arra enged következtetni, hogy a rendszerben egymagvú komplexek is képződnek a kétmagvúak mellett. A kinetikai kísérleteink során azért nem nőtt a reakciósebesség a Co(II) koncentrációval arányosan, mert a Co(II) koncentrációjának növekedtével mind több és több kétmagvú oxigénhordozó komplex képződött az az egymagvúval szemben és a kétmagvú komplexek katalitikus hatása

kisebb, mint az egymagvúaké.

A Cu(II)-hisztidin és a Cu(II)-glicil-glicin koncentrációjának növekedtével egyenes arányban nő az aszkorbinsav autooxidációjának sebessége. Ebben az esetben a reakciót a Cu(II) — Cu(I) oxidációs állapot megváltozása okozza, ezért a Cu(II) koncentráció növekedése egyenes arányban növeli a reakciósebességet.

CSÜRÖS és PETRÓ /13/ megvizsgálták az aszkorbinsav autooxidációját a pH függvényében. Megállapították, hogy az aszkorbinsav autooxidációjának sebessége nő a kezdeti pH növekedtével. Kísérleteink azt bizonyítják, hogy a katalizált aszkorbinsav oxidáció is növekszik a pH növekedtével. Különbséget észleltünk a Co(II) és Cu(II) komplexek által katalizált reakció sebességének változásában, ha a pH-t változtattuk.

A Co(II)-hisztidin és a Co(II)-glicil-glicin oxigénhordozó komplexek által katalizált aszkorbinsav oxidáció sebessége telítési görbe szerint változik a pH-val (11., 22. ábra). A reakciósebesség változása azért telítési görbe szerint változik a pH-val, mert az oxigénhordozó komplex kialakulása sem áll egyenes arányban a pH növekedtével, hanem telítési görbét ír le (9. ábra). Az oxigénhordozó komplexekkel szemben a Cu(II)-hisztidin és a Cu(II)-glicil-glicin komplexek által katalizált aszkorbinsav autooxidáció sebessége egyenes arányban nő a pH növekedtével.

Kísérleteinkből kitűnik, hogy a hisztidin és a glicil-glicin mellett más aminosavak és peptidek Co(II) és

Cu(II) komplexei is katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját. A vizsgált glicin, szerin, α -alanin, aszparagin, valin, lizin, diglicil-glicin Co(II) és Cu(II) komplexek is katalitikusan hatásosak (42., 43. ábra). Az egyes Co(II) és Cu(II) komplexek által katalizált aszkorbinsav autooxidáció kezdeti reakciósebességeit (W_0) az 1. táblázatban foglaltuk össze. A kezdeti reakciósebességet (W_0) $\mu\text{l}/\text{perc}$ dimenzióban adtuk meg. A táblázatban az egyes komplexek stabilitási állandóját is megadtuk.

1. táblázat

Co(II)			Cu(II)		
Aminosavak	$\lg K$	W_0	Aminosavak	$\lg K$	W_0
hisztidin	13,86	40,15	aszparagin	14,90	40,94
diglicil-glicin	5,96	29,24	szerin	14,54	39,40
glicil-glicin	6,28	26,90	glicin	15,13	37,81
lizin	6,08	24,94	lizin	13,70	37,43
valin	-	24,19	hisztidin	18,70	35,89
aszparagin	8,40	23,77	α -alanin	15,00	34,72
glicin	7,86	21,45	valin	14,76	31,96
α -alanin	8,40	19,51	glicil-glicin	11,65	30,79
szerin	8,00	18,77	diglicil-glicin	11,02	29,24

Borát puffer $\text{pH} = 7,1$ $t = 25^\circ\text{C}$

$C_{\text{aszkorbinsav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$ $C_{\text{Me}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mól/l}$

$C_{\text{aminosav}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$

Az 1. táblázatból kitűnik, hogy a Co(II) különböző aminosav ligandumokkal képzett oxigénhordozó komplexeinek katalitikus hatása és a Cu(II) ugyanazon aminosavakkal képzett komplexeinek katalitikus hatása között nem található egyértelmű összefüggés. Mint az várható volt, nincs összefüggés a komplexek katalitikus hatása és stabilitása között sem.

Kísérleteink során megmértük a katalizálatlan és a Co(II)-hisztidin, a Co(II)-glicil-glicin, a Cu(II)-hisztidin, a Cu(II)-glicil-glicin komplexek által katalizált reakciók teljes oxigénfogyasztását. Szükséges volt a katalizálatlan reakció teljes oxigénfogyasztását hisztidin és glicil-glicin mellett is megmérni, mert mint az előzőekben láttuk, valószínű, hogy a hisztidin maga is képes autooxidációra. A 2. táblázatban megadtuk, hogy $2 \cdot 10^{-5}$ mól aszkorbinsavra hány mól O_2 fogyott az egyes katalizátorok esetében.

2. táblázat

Katalizátor	Aszkorbinsav $\times 10^{-5}$ mól	Oxigén $\times 10^{-5}$ mól
hisztidin	2	0,834
glicil-glicin	2	0,764
Co(II)-hisztidin	2	1,864
Co(II)-glicil-glicin	2	1,553
Cu(II)-hisztidin	2	2,125
Cu(II)-glicil-glicin	2	1,864

A 2. táblázatból látszik, hogy a katalizálatlan reak-

cióban az aszkorbinsav nem oxidálódik el olyan mértékben, mint a katalizált reakcióban. A katalizálatlan reakcióban 1 mól aszkorbinsavra fogyott oxigén mennyisége majdnem eléri a 0,5 mól-t. A katalizált reakcióban 1 mól aszkorbinsavra majdnem 1 mól O_2 fogyott, a Cu(II)-hisztidin által katalizált reakcióban meg is haladja ezt az értéket. Figyelembe véve a kísérleti hibákat, megállapíthatjuk, hogy a katalizálatlan reakció terméke majdnem egészében dehidroaszkorbinsav, a katalizált reakció terméke majdnem egészében treonsav és oxálsav.

A 2. táblázatból látszik, hogy a katalizálatlan és a katalizált reakcióban is, ha hisztidin van jelen, nagyobb oxigénfogyást kapunk, mint glicil-glicin esetében. A nagyobb oxigénfogyás oka, hogy (BECK /7/ szerint) a hisztidin maga is oxidálódik (amit nem vettünk figyelembe az oxigénfogyásnál) szemben a glicil-glicinnel. Megállapíthatjuk, hogy a Co(II) és Cu(II) hisztidinnel és glicil-glicinnel alkotott komplexei nemcsak gyorsítják az aszkorbinsav autooxidációját, hanem a reakció iránya is más.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgáltuk a Co(II) -nek és Cu(II) -nek néhány aminosavval és peptiddel alkotott komplexe katalitikus hatását az aszkorbinsav autooxidációjára.

Mind a Co(II) ionok, mind a Cu(II) ionok aminosavval képzett komplexei katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját. A különböző ligandumokkal képzett komplexek eltérő mértékben katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját. Megmértük ugyanazon aminosavak és peptidek Co(II) -vel és Cu(II) -vel képzett komplexeinek katalitikus hatását. A katalizált reakció sebessége más sorrendben változott a ligandumokat tekintve Co(II) ionnal, mint Cu(II) ion jelenlétében. Nem találtunk összefüggést ezen komplexek katalitikus hatása és stabilitása között.

A Co(II) komplexek az O_2 aktiválással fejtik ki katalitikus hatásukat. A Cu(II) komplexek esetében pedig az oxidációs állapot megváltozása a felelős a katalizisért.

Részletesebben vizsgáltuk a Co(II) hisztidinnel és glicil-glicinnel képzett komplexének katalitikus hatását az aszkorbinsav autooxidációjára. Megállapítottuk, hogy a katalizátor koncentrációjának növekedtével nem egyenes arányban nő a katalizált reakció sebessége. Ennek oka az, hogy a Co(II) koncentráció növekedtével az egymagvú komplexek mellett mind több és több kétmagvú komplex keletkezik, amelyek katalitikus hatása kisebb, mint az egymagvúaké. Az egymagvú és kétmagvú komplexek létezését spektrofotomet-

riás méréseink is bizonyítják.

Az 5 - 10 pH tartományban a pH emelkedésével nő a katalizált reakció sebessége. A Cu(II) komplexek esetében a reakció sebessége arányosan nő a pH-val. A Co(II) komplexek esetében a reakciósebesség telítési görbe szerint változik a pH-val, mert az oxigénhordozó komplex (a katalizátor) kialakulása is telítési görbe szerint történik ebben a pH tartományban.

A bisz-(glicil-glicin)-Co(II) irreverzibilisen oxidált alakja nem katalizálja az aszkorbinsav autooxidációját. Valószínű, hogy a bisz-(hisztidin)-Co(II) irreverzibilisen oxidált alakja csak látszólag katalizált, mert a katalizálatlan reakció oxigénfogyasztásánál nagyobb oxigénfogyást a hisztidin oxidációja okozza.

Kísérleteinkből kitűnik, hogy a vizsgált komplexek nemcsak katalizálják az aszkorbinsav autooxidációját, hanem a reakció irányát is befolyásolják. Kísérleteink alapján a katalizálatlan reakció terméke majdnem teljes mértékben dehidroaszkorbinsav, a katalizált reakció terméke pedig majdnem teljes egészében treonsav és oxálsav.

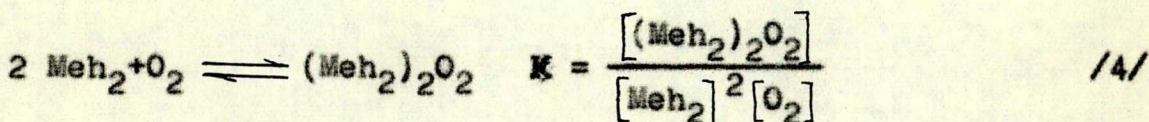
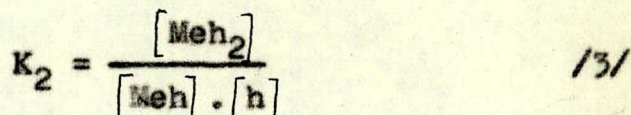
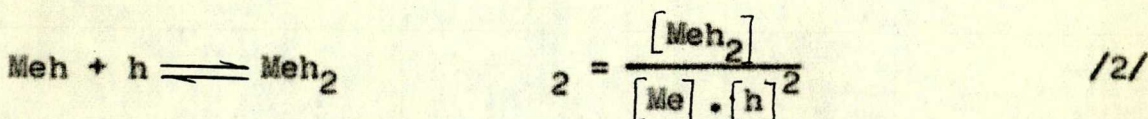
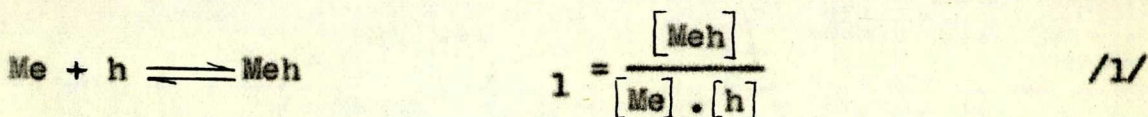
FÜGGELÉK

Stabilitási állandó meghatározása

Munkánk folyamán úgy tűnt, hogy a bisz-(hisztidin)-Co(II) komplex stabilitási állandóját eddig még nem ismert módon meghatározhatjuk. Hearon és Burk valamint Leberman és Rabin ezeket az állandókat már korábban pH-metrikus módszerrel meghatározták, azonban eltérő eredményt kaptak. Számításainkhoz három egyensúlyt vettünk fel, a Co(II)-hisztidin képződését két lépésben és az oxigénhordozó kialakulását.

h = hisztidin

Me = fém



A teljes fémkoncentráció

$$C_M = [\text{Me}] + [\text{Meh}] + [\text{Meh}_2] + 2[(\text{Meh}_2)_2\text{O}_2] \quad /5/$$

A /3/-ből és a /4/-ből kifejezve a $[Meh_2]$

$$[Meh_2] = \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot [O_2]}} \quad /6/$$

$$[Meh_2] = K_2 \cdot [Meh] \cdot [h] \quad /7/$$

A /4/-be behelyettesítve a /7/-t és kifejezve belőle az $[Meh]$ -t

$$K = \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K_2^2 \cdot [Meh]^2 \cdot [h]^2 \cdot [O_2]^2}} \quad /8/$$

$$[Meh] = \frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot K_2^2 \cdot [h]^2 \cdot [O_2]} \quad /8/$$

A /2/-ből kifejezve $[Meh_2]$ -t és behelyettesítve a /4/-be

$$[Meh_2] = \beta_2 \cdot [Me] \cdot [h]^2$$

$$K = \frac{[(Meh_2)_2O_2]}{\beta_2^2 \cdot [Me]^2 \cdot [h]^4 \cdot [O_2]} \quad /9/$$

A /9/-ből kifejezve a $[Me]$ -t

$$[Me] = \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot \beta_2^2 \cdot [h]^4 \cdot [O_2]}} \quad /10/$$

A /6/-t, a /8/-t, a /10/-t behelyettesítve az /5/-be

$$C_M = 2[(Meh_2)_2O_2] + \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot [O_2]}} + \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot K_2^2 \cdot [h]^2 \cdot [O_2]}} +$$

$$+ \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot \beta_2^2 \cdot [h]^4 \cdot [O_2]}}$$

/11/

Átrendezve az egyenletet

$$C_M - 2[(Meh_2)_2O_2] = \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot [O_2]}} + \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot K_2^2 \cdot [h]^2 \cdot [O_2]}} +$$

$$+ \sqrt{\frac{[(Meh_2)_2O_2]}{K \cdot \beta_2^2 \cdot [h]^4 \cdot [O_2]}}$$

/12/

Az egyenlet végig osztva $[(Meh_2)_2O_2]$ -val és végig szorozva $\sqrt{[O_2]}$ -vel

$$\frac{\{C_M - 2[(Meh_2)_2O_2]\} \sqrt{[O_2]}}{\sqrt{[(Meh_2)_2O_2]}} = \frac{1}{\sqrt{K}} + \frac{1}{\sqrt{K \cdot K_2^2 \cdot [h]^2}} + \frac{1}{\sqrt{K \cdot \beta_2^2 \cdot [h]^4}} \quad /13/$$

A következő jelölést bevezetve:

$$\frac{\{C_M - 2[(Meh_2)_2O_2]\} \sqrt{[O_2]}}{\sqrt{[(Meh_2)_2O_2]}} = \Phi$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{K}} + \frac{1}{\sqrt{K \cdot K_2^2 \cdot [h]^2}} + \frac{1}{\sqrt{K \cdot \beta_2^2 \cdot [h]^4}}$$

/14/

Az egyenletet végigszorozva $[h]^2$ -vel

$$[h]^2 \bar{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{K}} [h]^2 + \frac{1}{\sqrt{K} \cdot K_2} [h] + \frac{1}{\sqrt{K} \cdot \beta_2} \quad /15/$$

A következő jelölést bevezetve:

$$\bar{\Phi}' = \bar{\Phi} \cdot [h]^2 \quad /16/$$

A $\bar{\Phi}'$ -t ábrázolva a $[h]$ függvényében a kapott görbének a tengelymetszete:

$$\frac{1}{\sqrt{K} \cdot \beta_2}$$

az iránytangense:

$$\frac{1}{\sqrt{K} \cdot K_2} \text{ -vel.}$$

A $\bar{\Phi}''$ -t bevezetve

$$\bar{\Phi}'' = \frac{[h]^2 \bar{\Phi} - \frac{1}{\sqrt{K} \cdot \beta_2}}{[h]}$$

A $\bar{\Phi}''$ -t ábrázolva a $[h]$ függvényében, a kapott görbének a tengelymetszete:

$$\frac{1}{\sqrt{K} \cdot K_2}$$

az iránytangense:

$$\frac{1}{\sqrt{K}}$$

Igy kiszámítható a K és K_2 .

A C_h és a C_{Me} ismert

$$C_h \gg C_{Me}$$

A C_h -t megadja a /17/-es egyenlet

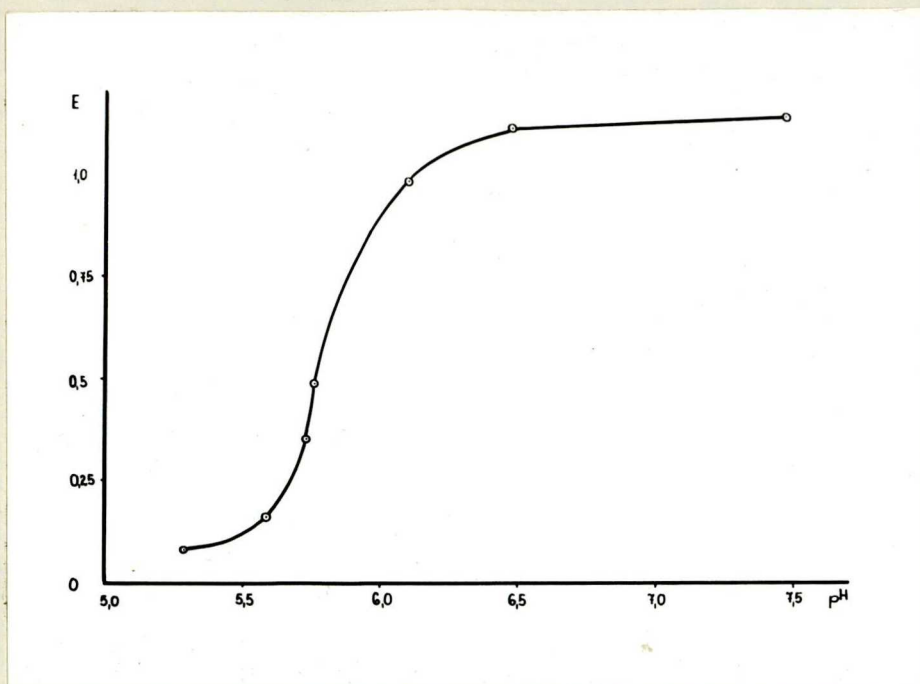
$$C_h = [H_2h] \cdot [Hh^-] + [h^{2-}] + [Meh] + 2[Meh_2] + 4[(Meh_2)_2O_2] \quad /17/$$

A szabad hisztidin-koncentráció

$$C'_h = C_h - 4[(Meh_2)_2O_2]$$

A C_h ismert, az oxigénhordozó komplex koncentrációját, vagyis az $[(Meh_2)_2O_2]$ -t extinkcióméréssel határoztuk meg.

A mérést 380 mμ-nál végeztük, mivel ennél a hullámhossznál mutat maximumot a barna színű reverzibilisen oxidálódott Co(II)-hisztidin komplex spektruma. A mérést a következő módon végeztük: egy mérőlombikba bevittük az adott pH-hoz szükséges puffert és hisztidint, majd hozzáadtuk a $Co(NO_3)_2$ -t és ettől kezdve mértük az időt. A mérőlombikot jelig töltöttük, az oldatot 5 cm-es küvetába öntöttük és oxigént buborékolattunk rajta keresztül. Az oxigén áramlását a mérés időtartamára leállítottuk és mértük az extinkciót az idő változásával. Miután a maximumot kimértük az időben, mindjárt lemértük az oldat pH-ját. A maximális extinkció-értékeket a pH-függvényében ábrázoltuk (44. ábra).



44. ábra

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

$$d = 5 \text{ cm}$$

$$C_{\text{Co}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$$

$$C_{\text{hisztidin}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mól/l}$$

A pH-t piridin - HClO_4 és piridin - NaOH pufferrendszerrel állítottam be. Az ábrán látszik, hogy az oxigénhordozó komplex pH= 5,5 felett kezd kialakulni. Az $[(\text{Meh}_2)_2\text{O}_2]$ -t ebből a mérésből számoltuk ki a Lambert-Beer törvény segítségével a következő módon:

$$[(\text{Meh}_2)_2\text{O}_2] = \frac{E - E'}{\epsilon \cdot d}$$

$$\epsilon = \frac{E_{\infty} - E'}{d \cdot C_{\text{Co}}}$$

E = az adott pH-nál az extinkció értéke

E_{∞} = a görbe határértékénél lévő extinkció értéke

E' = korrekciós tag

d = rétegvastagság

C_{Co} = a fém-koncentráció

A levezetésben szereplő $[h]$ kiszámításához a következő kifejezést használtuk:

$$[h] = C'_h$$

$$[h] = C'_h = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2}$$

A K_1 és K_2 a hisztidin disszociációs állandói.

Sajnos a módszer ily módon nem vezetett eredményre. A sikertelenségnek oka az, amelyet a 7., 8. ábrával kapcsolatban tapasztaltunk, hogy $pH = 7$ alatt a kétmagvú komplexek mellett egymagvú komplexek is vannak jelen. Ezen egymagvú komplexekkel kapcsolatos egyensúlyokat nem vettük figyelembe és így nem kaptunk elfogadható eredményt.

IRODALOM

- /1/ P.Pfeiffer, E.Breith, E.Lubbe, T.Tsumaki:
Ann.Chem.Liebigs, 503, 84 (1933)
- /2/ A.E.Martell, M.Calvin:
"Chemistry of the Metal Chelate Compounds"
Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, M.J., (1952) 336
- /3/ J.L.Hearon: J.Nat.Canc.Inst., 2, 1 (1948)
- /4/ J.L.Hearon, D.Burk: J.Nat.Canc.Inst., 2, 337 (1949)
- /5/ B.Caglioti, P.Silvestroni, C.Furlani:
J.Inorg.Nucl.Chem., 13, 95 (1960)
- /6/ Beck M., Görög S.: M.K.F., 69, 56 (1963)
- /7/ M.T.Beck: Naturwiss., 45, 162 (1958)
- /8/ L.H.Vogt, Jr., H.M.Faigenbaum, S.E.Wiberley:
Chem.Rev., 63, 269 (1963)
- /9/ Görög S.: Doktori ért. 1959
- /10/ I.Onishi, T.Hara: Bull.Chem.Soc., Japan, 37, 1314 (1964)
- /11/ R.Flitman, E.Frieden: J.Am.Chem.Soc., 79, 5198 (1957)
- /12/ A.Ciana, C.Furlani: Ricerca Scientifica, 30, 109 (1960)
- /13/ Csűrös Z. és Petró J.; M.T.A.Oszt.Közl., 6, 135 (1955)

Köszönetem fejezem ki Dr. Szabó Zoltán egyetemi tanár úrnak, akadémikusnak és dr. Márta Ferenc tanszékvezető docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának, akik lehetővé tették, hogy dolgozatomat intézetükben készítsem el. Köszönetet mondok továbbá Dr. Beck Mihály c. egyetemi tanár úrnak, a kémiai tudományok doktorának, hogy e témára figyelmemet felhívta és munkámat irányította.

