

УДК 547.82+547.83

ПРИНЦИП НЕСОХРАНЕНИЯ ЧЕТНОСТИ СИММЕТРИИ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
ЦИС-ПЛОСКОКВАДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn^{2+}

Лохова С.С.¹, Лохов Р.Е.²¹Горский аграрный университет²Северо-Осетинский государственный университет

Владикавказ, Россия

Экспериментально обосновывается концепция, что при операции электрохимического восстановления ахирального цис–плоскоквadratного комплекса цинка происходит распад на составляющие эту суперпозицию молекулы по закону несохранения четности.

В течение длительного времени внимание многих исследователей приковано к проблеме возникновения жизни и к эволюционной теории [1]. Принято считать, что одним из важных элементов для понимания процессов зарождения и развития жизни на Земле является тщательное изучение взаимодействия молекулы с инертными материалами [2].

Обычно биометаллы локализованы в активном центре ферментных систем и, по-видимому, одним из факторов зарождения жизни около 3,5 млрд. лет назад (начало биологической эволюции) было образование хиральной молекулы при взаимодействии биометалла неперменной валентности с относительно инертным ионом из активного центра с ахиральным субстратом. В качестве модели изучения субстрата с ионом инертного металла нами изучено электрохимическое поведение цис-плоскоквadratного комплекса цинка (Zn^{2+}) с хинолином (qu). Комплексы этого типа $2qu * ZnCl_2$, $2qu * Zn(OH)_2$ и $qu * ZnCl_2$ получены по методике [3].

Механизм стереоспецифического действия ионов металлов из активного центра металлоферментов с субстратом недостаточно тщательно изучены, хотя это направление является одним из важнейших в современной биоорганической химии и химии координационных соединений.

Материалы и методы

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимали на потенциометре П-5827 М с источником треугольных импульсов и

самописцем ПДП-4 [4,5-7]. Отчистку растворителей (диметилформамид и ацетонитрил) проводили по стандартным методикам. Фоновым электролитом служил перхлорат тетрабутиламмоний, электродом сравнения – водный насыщенный каломельный электрод с асбестовой перегородкой, содержащий гидроксид алюминия. Концентрация диполяризатора в ЦВА 5×10^{-3} моль/л, фона – 0,1 моль/л и соединений I-V при записи вольтамперограмм составила 5×10^{-4} М. ЦВА снимали в атмосфере аргона.

Число электронов элементарных стадий определяли по принципу соотношения величин предельных токов (I) веществ I и II с таковыми для III и для стандартных исходных соединений, механизм электровосстановления которых хорошо изучен и число электронов для которых равно $n^1 = 1$ и $n^1 = 2$ [5-7].

Исходную навеску комплекса нагревали при 120° до постоянного веса. Одну часть навески сухого остатка подщелачивали 10%-ным водным NaOH до pH 10 и экстрагировали эфиром (5x20), эфирные вытяжки высушивали, отгоняли растворитель и далее остаток анализировали количественно на содержание хинолина газожидкостной хроматографией. Содержание цинка анализировали весовым методом. На основании этих данных исследуемые комплексы I- III отвечали составу $ZnCl_2 \cdot 2qu$ (I), $Zn(OH)_2 \cdot 2qu$ (II) и $ZnCl_2 \cdot qu$ (III). Исследуемые комплексные соединения инертны до 180° , выше которого цис-комплексы изомер-

ризируются в транс-комформацию ($> 2500 \text{ C}$ $\Delta H \sim 10 \text{ кДЖ/моль}$) [8].

Другую часть сухого остатка весом $0,2445 \text{ г}$ (мол.вес $394,3$), подвергали термогравиметрическому анализу на приборе ДТА системы Ф. Паули при непрерывном нагревании по стандартной методике [3]. Характеристика прибора: $t=200$, гелий 20 л/ч , напряжении 80 В , программа II ряда, $T=500^\circ$, ДТА $-1/5$ и DTG $-1/10$.

Результаты и обсуждение

Комплексы состава I и II, электрохимически восстанавливаются в пределах чувствительности прибора (патенциостата и самописца) в две стадии: первая и вторая формально в одну двухэлектронные ($2e$). В этих же условиях комплекс состава $qu \text{ ZnCl}_2$ (II) восстанавливается в одноэлектронную стадию ($1e$).

Первые $2e$ -потенциалы для I и II частично обратимы ($-\Delta E_{\text{пк}}=0,68 \text{ В}$ и $-\Delta E_{\text{пк}}=0,58 \text{ В}$ соответственно), а $1e$ -потенциал (III) практически необратим ($-\Delta E_{\text{пк}}=0,50 \text{ В}$) и, по-видимому, относятся к заряженным формам хинолина, так как этот показатель почти совпадает с потенциалом соли бромистого N этилхинолина (V) - $\Delta E_{\text{пк}}=0,56 \text{ В}$ ($i_{\text{пк}}=1,5 \text{ мкА}$).

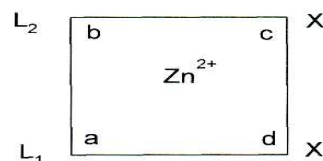
Вторые $2e$ -стадии восстановления соответствуют нейтральной форме хинолина в комплексах I и II, что следует из совпадения экспериментального значения $\Delta E_{\text{пк}}=2,2 \text{ В}$ с литературными: хинолин в ДМФА дает две последовательные $1e$ -ступени в интервале $\Delta E_{\text{пк}}=2,0-2,6 \text{ В}$ [4]. При этом для комплекса III выявлено малое значение предельного тока этой полностью необратимой величины, что свидетельствует о малой устойчивости восстановленных незаряженных форм (табл. и рис. 1).

Потенциал $\Delta E_{\text{пк}}=1,74 \text{ В}$ (табл.) относится к хлориду цинка, что предварительно доказано из отнесения $\Delta E_{\text{пк}}=0,94 \text{ В}$ для хлорида цинка от концентрации qu

Методом рентгеновской дифракции ранее было показано [9], что лиганды [L] в комплексе упаковываются в плоскости

скользящего отражения на расстоянии в $3,48 \text{ \AA}$, достаточного для проявления сильного электростатического напряжения, так и через $3,84 \text{ \AA}$, для которого это действие проявляется незначительно. При термическом воздействии на комплексы I и II от 260 до 350° происходит полное отщепление одного из 2-х лиганд [3]. В тех же условиях лиганд (qu) из комплекса состава $qu \text{ ZnCl}_2$ (III) не отщепляется, что указывает на не эквивалентный характер связи $2qu$ с ионом цинка в I и II.

Из приведенных выше экспериментальных результатов (табл. 1 и рис. 1), можно было заключить, что 2-х электронные потенциалы восстановления относятся к каждой ионизированной лиганде в комплексах состава I и II (например, L_1). Тогда вторые 2-е стадии восстановления должны соответствовать нейтральной форме L_2 в этих же комплексах.

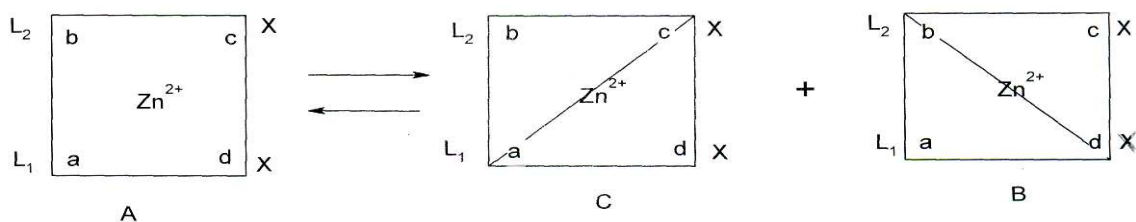


Цис-плоскоквдратный комплекс (А).
(L_1 и L_2 -хинолин (qu); $X=Cl, OH$)

Однако подобный вывод не находит экспериментального обоснования, так как хинолин в комплексе состава $qu \text{ ZnCl}_2$ (III) электрохимически восстанавливается практически только в 1-е стадию. Это касается и солей N- замещенных азинов [10].

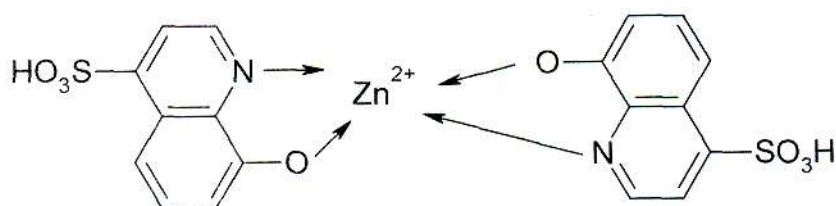
Разный характер искажения координационно-связанных двух даже одинаковых лигандов с центральным ионом металла может быть причиной образования по меньшей мере двух конформационных энантиомеров В и С.

Следовательно, цис-плоскоквдратный комплекс А представляет собой суперпозиционную (рацемическую) молекулу, состоящую из заряженного лиганда L_{1a} в конформационном изомере С и лиганда L_{2b} в В соответственно.



В качестве дополнительного доказательства расщепления рацемической молекулы А на энантиомеры С и В можно

привести асимметричный синтез хирального цинкового комплекса из ахирального 4-сульфо-8-оксихинолина



и многочисленные другие факторы оптической активности координационных соединений [8].

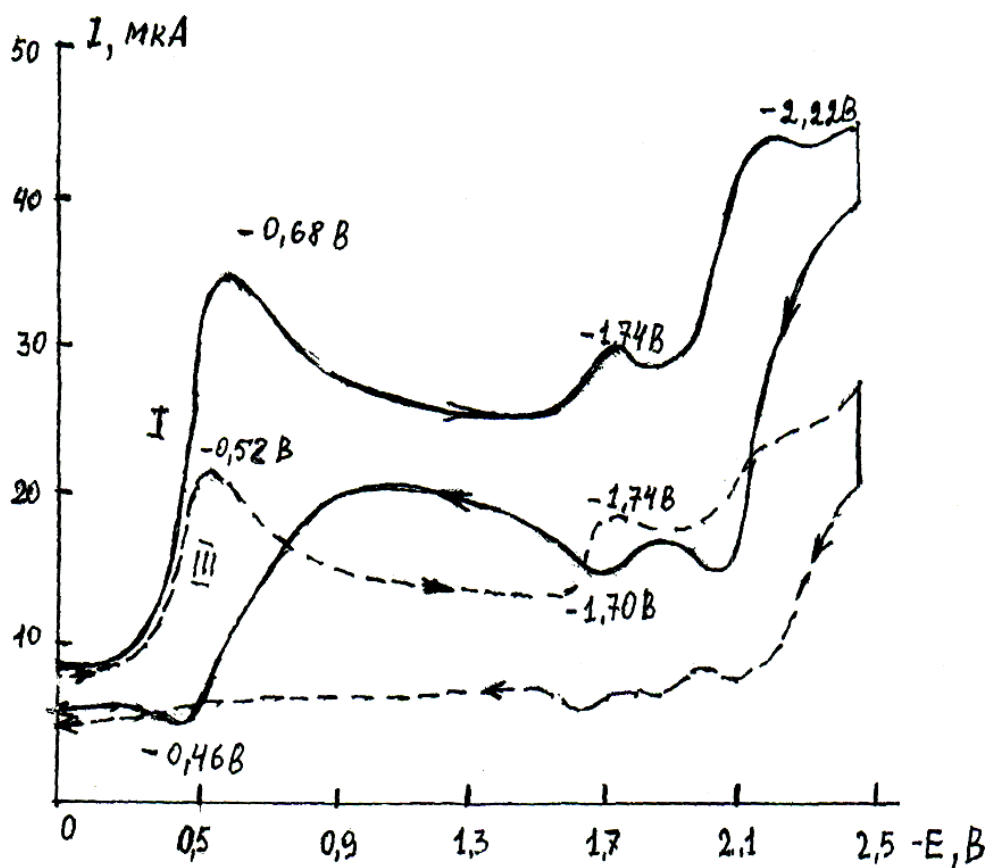


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма восстановления комплексов хинолина с хлоридом цинка состава $2qu \cdot ZnCl_2$ (I) - сплошная линия и состава $qu \cdot ZnCl_2$ (III) - пунктирная линия

Таблица 1

Электрохимическое восстановление соединений (I— V) методом ЦВА на платиновом дисковом электроде (n-результаты расчета числа электронов, $E_{пк}$ - потенциал восстановления, $E_{па}$ - потенциал окисления, i - предельный ток)

Соединения №№	n	Катодная кривая		Анодная кривая		$\Delta E_{пак}, В$
		$-E_{пк}, В$	$i_{пк}, мкА$	$-E_{па}, В$	$i_{па}, мкА$	
I	2,6	0,68	25,0	0,46	4,0	0,22
		1,74	3,5	1,70	1,5	0,04
	1,65	2,22	16,0	-	1,5	-
II	2,2	0,58 1,74	21,5 3,0	0,5 1,72	12,5 4,0	0,08 0,02
	1,9	2,20	18,5	-	-	-
III	1,2			-	-	-
		0,52 1,74	13,0 6,0	-	-	-
	0,5	2,16	5,5	-	-	-
IV	0,3	0,94	3,8	-	7,7	-
V	0,97	0,56	15,0	-	-	-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галимов Э.М. Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. – М., Едиториал УРСС, 2001.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко. – М.: Мир, 2002.
3. Лохова С.С. Дисерт. канд. хим. наук. – Институт химии АН СССР, 1991.
4. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии – Л.: Химия, 1975.
5. Шейнкман А.К., Скоробогатова З.М., Лукьяненко Л.В. Химия гетероциклических соединений. №3, 367-370 (1982).
6. Сосонкин И.И., Шейнкман А.К., Скоробогатова З.М., Строгов Г.Н., Ихтер Т.П. Химия гетероциклических соединений. №3, 361-366 (1982).
7. Субботка В.А., Сосонкин И.М., Федяинов Н.В., Куманцов В.И. Химия гетероциклических соединений №4, 516 (1978).
8. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Л.: Химия, 1975.
9. Соколова Ю.А., Атомян Л.О., Порай-Кошиц М.А. Журнал структурной химии. Т.7, №6, 856-859 (1966).
10. Страдынь Я.П., Кадыш В.П., Гиллер С.А. Химия гетероциклических соединений. №12, 1587-1603 (1973).

**PARITY NONCONSERVATION PRINCIPLE UNDER ELECTROCHEMICAL
REDUCTION OF CIS-FLAT-AND-SQUARE COMPLEXES Zn^{2+}**

Lokhova S.S.¹, Lokhov R.Ye.²

¹Gorsky agrarian University,

²North Ossetia state university, International academy of technological sciences,
Vladikavkaz, Russia

Superposition components parity nonconservation at operation, for example electrochemical reduction of cis-flat-and-square complexes, has been experimentally proved.