

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.128.7

**ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ГОМОГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИСТЕИНА
В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
КОБАЛЬТА(II) С *o*-ДИСАЛИЦИЛИДЕН-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ
И ЦИТОЗИНОМ В РЕАКТОРЕ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ**

Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков¹, Умукусум Гусейновна Гасангаджиева²,
София Сейпуллаевна Етмишева³

¹⁻³ Дагестанский государственный университет», кафедра неорганической химии

Автор, ответственный за переписку: Ухумаали Гаджиевич Магомедбеков,
ukhgmag@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены результаты изучения гомогенного процесса окисления цистеина в реакторе с перемешиванием. Установлено, что в системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта(II) при определенных экспериментальных условиях может реализоваться колебательный режим. Применение различных подходов для интерпретации полученных экспериментальных данных указывает на детерминированный характер протекающих процессов.

Ключевые слова: цистеин, комплексы кобальта(II), оксигенация, динамика, Фурье-анализ, фазовое пространство, аттрактор, показатели Ляпунова, энтропия Колмогорова–Синяя, динамический хаос

Финансирование. Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», химический факультет.

Для цитирования: Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Етмишева С.С. Изучение динамики гомогенного окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта(II) с *o*-дисалицилиден-фенилендиамином и цитозином в реакторе с перемешиванием // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 4. С. 269–276.

ORIGINAL ARTICLE

**STUDY OF THE DYNAMICS OF HOMOGENEOUS OXIDATION
OF CYSTEINE IN THE PRESENCE OF OXYGENATED COMPLEXES
OF COBALT (II) WITH *o*-DISALICYLIDENE-PHENYLENDIAMINE
AND CYTOSINE IN THE REACTOR WITH MIXING**

Uhumaali G. Magomedbekov¹, Umukusum G. Gasangadzhieva², Sofia S. Etmisheva³

¹⁻³ Dagestan State University; Division of Inorganic chemistry

Corresponding author: Uhumaali G. Magomedbekov, ukhgmag@mail.ru

Abstract. There were considered the results of the study of homogeneous process of cysteine oxidation in the reactor with mixing. It was found that an oscillatory mode can be realized in the system of cysteine – oxygenated complexes of cobalt(II) under certain experimental conditions. The use of various approaches for interpretation of the obtained experimental data indicates the deterministic nature of the ongoing processes.

Keywords: cysteine, cobalt (II) complexes, oxygenation, dynamics, Fourier analysis, phase space, attractor, Lyapunov exponents, entropy of Kolmogorov–Sinai, dynamic chaos

Financial Support. The study was carried out within the framework of the budget financing of the FSBEI HE “Dagestan State University”, Faculty of Chemistry.

For citation: Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Etmisheva S.S. Study of the Dynamics of Homogeneous Oxidation of Cysteine in the Presence of Oxygenated Complexes of Cobalt(II) with *o*-Disalicylidene-Phenylendiamine and Cytosine in the Reactor with Mixing // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 4. P. 269–276.

Процессы, протекающие в гомогенных системах с участием простейших биосубстратов и оксигенированных комплексов переходных металлов, как правило, относятся к типу окислительно-восстановительных реакций, для которых характерны периодические изменения концентрации реагирующих веществ во времени. Применение существующих физико-математических подходов к анализу такого рода динамических систем важно для понимания многообразия наблюдаемых временных и пространственных явлений.

Проводимые в области колебательных химических реакций исследования связаны не только с обнаружением и интерпретацией экспериментально полученных результатов, но и с построением математических моделей, удовлетворительно описывающих наблюдаемые процессы [1–4].

В настоящей работе приведены данные по исследованию концентрационных колебаний, возникающих в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта(II) с

o-дисалицилиденфенилендиамином и цитозинном в реакторе с перемешиванием.

Экспериментальная часть

Исследование кинетических закономерностей гомогенного окисления цистеина (цис.) в присутствии оксигенированных комплексов кобальта(II) с ДСФДА и Cyt (кат., Co(II)–ДСФДА–Cyt–O₂) проводили путем регистрации потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного электрода в течение конечного интервала времени в реакторе с перемешиванием [5]. При проведении экспериментов варьировали положение электрода в разных точках реакционного сосуда, что не сказывалось на характере наблюдаемых зависимостей изменения потенциала точечного платинового электрода относительно хлорсеребряного от времени. Схема потенциометрической установки приведена на рис. 1.

Построена характерная кривая зависимости изменения потенциала точечного платинового

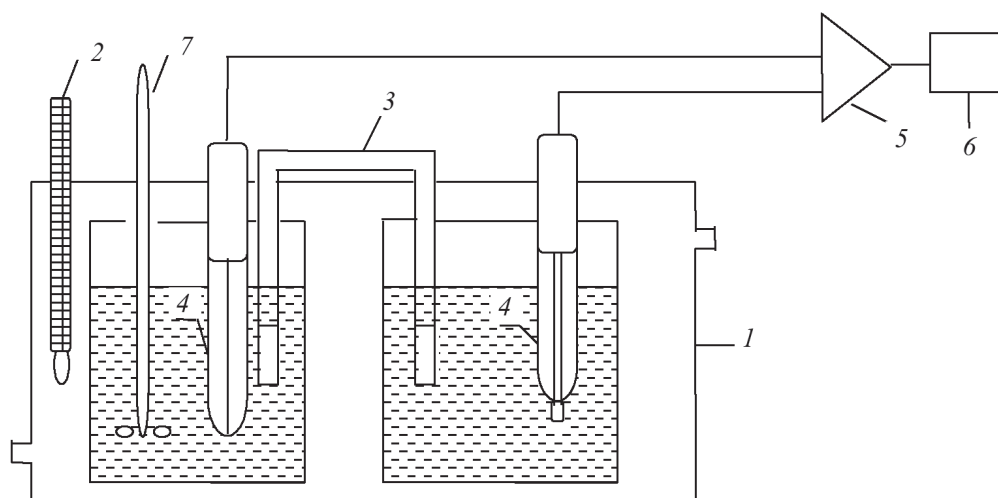


Рис. 1. Схема потенциометрической установки: 1 – жидкостный термостат, 2 – термометр, 3 – электролитический ключ, 4 – электроды, 5 – иономер, 6 – компьютер, 7 – мешалка

электрода относительно хлорсеребряного от времени для условий: $C_{\text{цис.}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{кат.}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T = 50$ °С; рН 7,96, где $C_{\text{цис.}}$ – концентрация цистеина, $C_{\text{кат.}}$ – концентрация катализатора (Co(II)–ДСФДА–Cyt–O₂) (рис. 2). Вид полученной кривой свидетельствует о том, что окисление цистеина в присутствии окси-

генированных комплексов кобальта(II) с *o*-ДСФДА и Cyt носит слабо выраженный колебательный характер (рис. 2, а). За пределами обнаруженных в [6] границ ($C_{\text{цис.}} = (4,0\text{--}12,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{кат.}} = (2,0\text{--}7,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T = 45\text{--}55$ °С; рН 7,76–8,12) реакция протекает без проявлений немонотонности процесса (рис. 2, б).

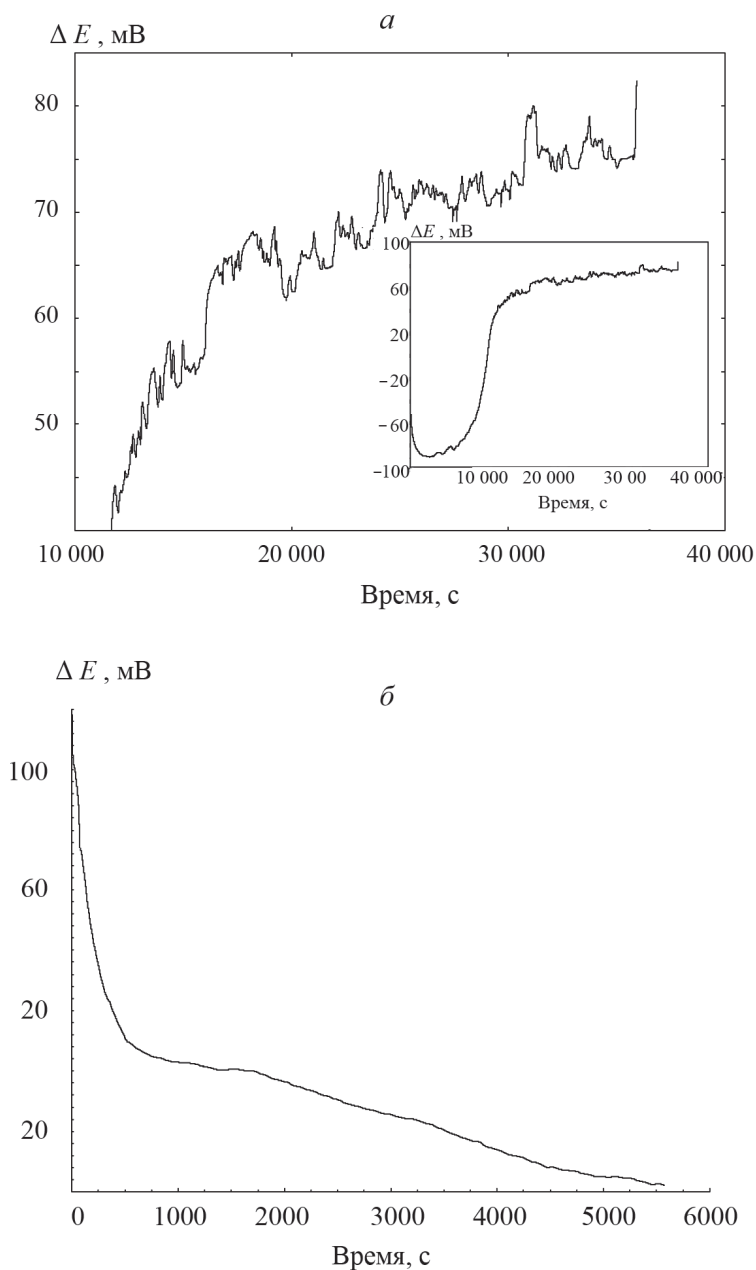


Рис. 2. Зависимость изменения относительного потенциала от времени в процессе окисления цистеина: а – $C_{\text{цис.}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{кат.}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л (Co(II)–ДСФДА–Cyt–O₂), $T = 50$ °С; рН 7,96; б – $C_{\text{цис.}} = 3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{кат.}} = 4,76 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T = 50$ °С; рН 7,96

Обсуждение результатов эксперимента

Анализ экспериментально полученных данных в виде временной последовательности проводили такими методами, как Фурье-преобразование, расчет показателя Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя, реконструкция аттрактора по временной последовательности данных. Применяя данные методы к анализу временных рядов, можно получить информацию о типах наблюдаемых осцилляций и числе переменных, необходимых для проведения дальнейшего моделирования изучаемого процесса.

Анализ Фурье-преобразования временного ряда. На основе метода Фурье-анализа [7] в варианте дискретного преобразования (ДПФ) нами получен спектр мощности, представленный на рис. 3. Полученный спектр мощности не является сплошным, следовательно, можно сделать заключение о том, что наблюдаемые флуктуации аналитического сигнала являются следствием протекания химических реакций в исследуемой системе, т.е. указывают на детерминированный характер динамики протекающих в исследуемой системе процессов. Анализ частот в спектре мощности не позволил выделить определенные частоты колебаний, поэтому можно заключить, что при гомогенном окислении цистеина в колебательном режиме возможна реализация детерминированного (динамического) хаоса.

На основе Дискретного преобразования Фурье (ДПФ) можно сделать предварительное заключение о реализации в системе динамического хаоса или случайного сигнала (шума). По этой причине нами проведена реконструкция динамики процесса по временной последовательности, которая включает построение фазовых портретов и определение корреляционной размерности аттрактора.

Построение фазового процесса. Применение метода реконструкции динамики протекающих процессов к анализу временного ряда динамической системы основано на построении фазового портрета, имеющего в своем инвариантном подмножестве определенную структуру хаотической системы – аттрактор, который может быть восстановлен через измерение одной переменной динамической системы, представленной как временной ряд [8].

В работе в качестве переменной динамической системы выступает изменение относительного потенциала от времени. Фазовые портреты при этом построены в координатах:

$$(\Delta Et + 2\tau) - (\Delta Et + \tau) - (\Delta Et),$$

где ΔEt – значение функции (величины относительного потенциала) в момент времени t , а $\Delta Et + \tau$ и $\Delta Et + 2\tau$ – значения этой же функции в момент времени $(t + \tau)$ и $(t + 2\tau)$ соответственно. Вид фазового портрета для случая, представленного на рис. 2, приведен на рис. 4,

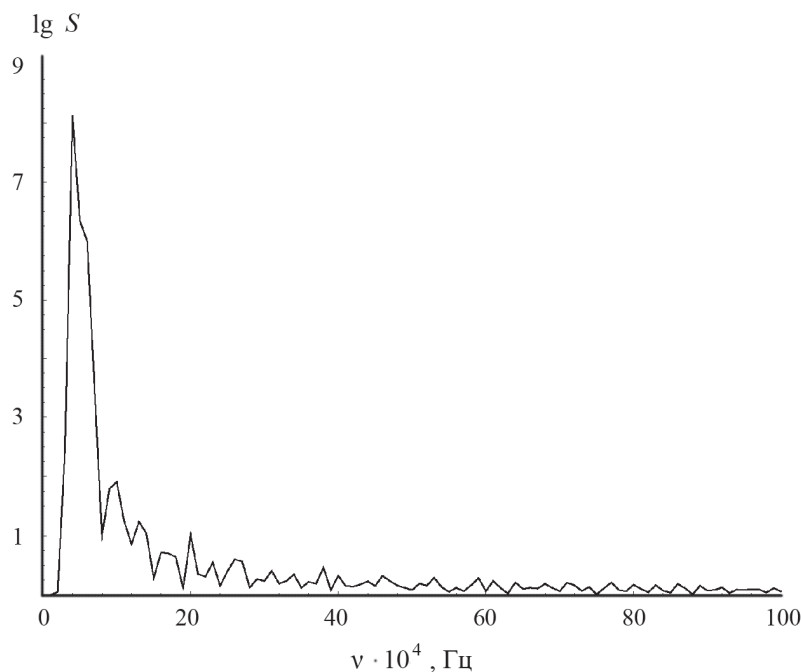


Рис. 3. Фурье-спектр временного ряда

который свидетельствует о сложной динамике окислительно-восстановительного процесса в системе цистеин – оксигенированные комплексы кобальта(II) с ДСФДА и Суt. Наличие аттрактора указывает на реализацию детерминированной хаотической динамики исследуемого процесса окисления цистеина.

Определение размерностей фазового пространства и аттрактора. Вычисление размерности аттрактора (d) в соответствии с методом реконструкции аттрактора проводили с помощью интегральной корреляционной функции аттрактора, которая представляется в виде:

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |X_i - X_j|),$$

где θ – функция Хевисайда; $\theta = 1$ при $X > 0$, $\theta = 0$ при $X \leq 0$; отклонение $C(r)$ от нуля является критерием влияния точки X_i на положение других точек) [9].

На основании проведенного анализа для последовательно возрастающих значений размерностей фазового пространства ($n = 2-8$) построена зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$ (рис. 5).

Размерность аттрактора связана с корреляционной функцией по степенному закону, поэтому размерность d определяли по углу наклона прямой на графике (рис. 6). Зависимость d от n представлена на рис. 7.

Из приведенной на рис. 6 зависимости видно, что размерность аттрактора ($d = 1,11$) достигает насыщения при размерности фазового пространства $n = 5$. Значение размерности фазового пространства позволяет установить минимальное число переменных, которое необходимо учитывать при описании кинетических закономерностей протекающих процессов. Дробное значение размерности аттрактора свидетельствует о том, что реализующийся в исследуемой системе тип колебаний относится к детерминированному хаосу.

Вычисление характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя. Характеристические показатели Ляпунова (λ_i) и энтропии Колмогорова–Синяя (КС-энтропия, h) позволяют получить информацию о характере динамики протекающих процессов.

Расчет показателей Ляпунова проводили для всех полученных экспериментальных рядов с использованием некоммерческой программы TISEAN 3.0.1 [10] в соответствии с процедурой, описанной нами ранее [11]. Результаты расчета представлены на рис. 7.

Как показывают результаты проведенного анализа, в исследуемой системе реализуется динамический хаос. На это указывает отрицательное значение суммы всех показателей Ляпунова ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$), положительное значение старшего

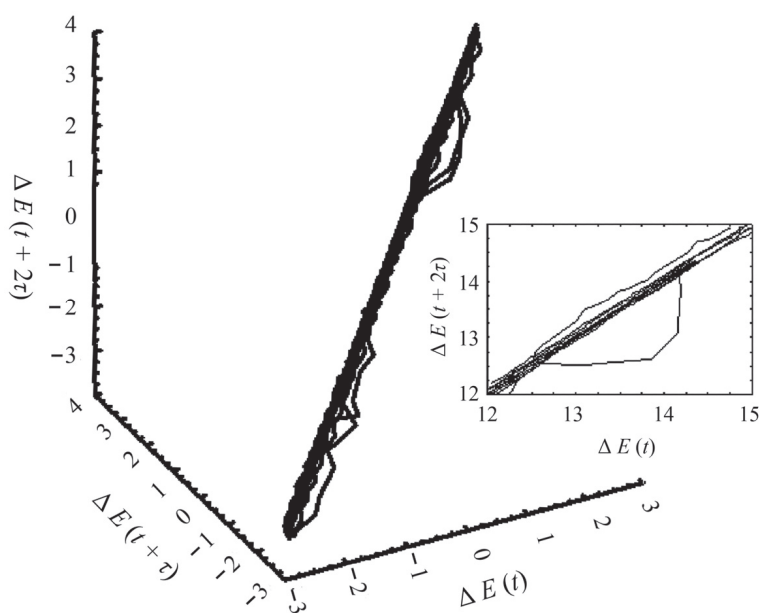


Рис. 4. Фазовый портрет в координатах $\Delta E t + 2\tau - \Delta E t + \tau - \Delta E t$ и его сечение в координатах $\Delta E t + 2\tau - \Delta E t$

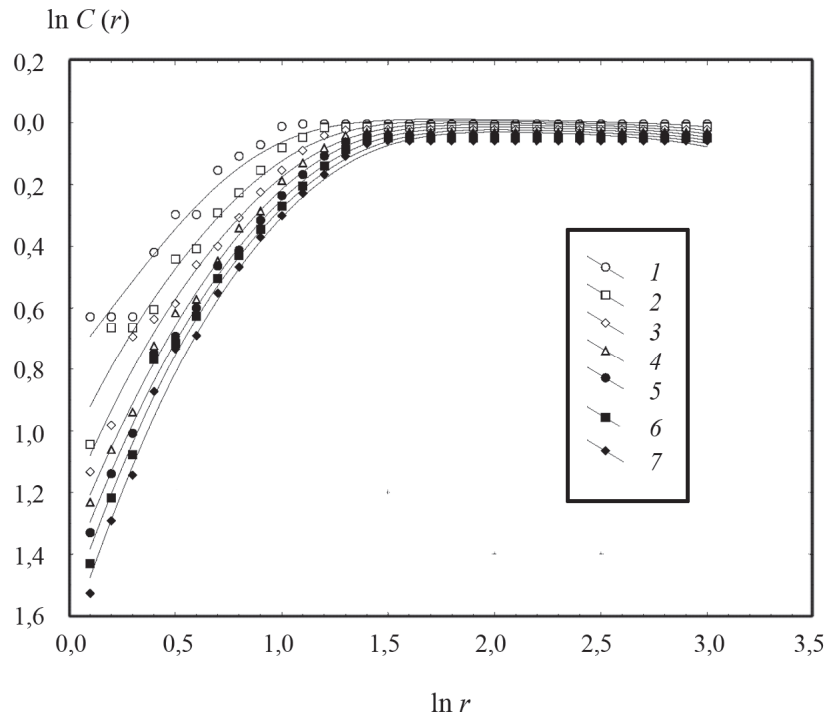


Рис. 5. Зависимость $\ln C$ от $\ln r$: 1 – ($n = 2$); 2 – ($n = 3$); 3 – ($n = 4$); 4 – ($n = 5$); 5 – ($n = 6$); 6 – ($n = 7$); 7 – ($n = 8$)

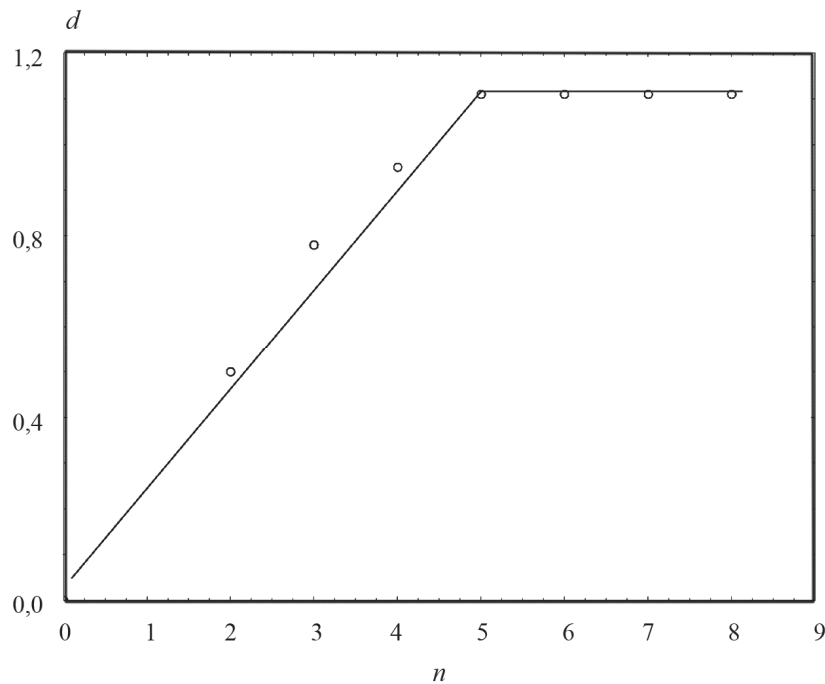


Рис. 6. Зависимость размерности аттрактора d от размерности фазового пространства n

показателя Ляпунова (λ_1, h). Положительное значение λ_1 , свидетельствует о неустойчивости фазовых траекторий к малейшим изменениям начальных условий и наличии хаотической составляющей, что характерно для динамики процессов, реализующихся только в диссипативных

системах [12]. Величина, обратная значению КС-энтропии ($t = h^{-1}$), позволяет определить время, на которое можно предсказать поведение системы, в нашем случае оно составляет 50 с.

Таким образом, сравнение результатов анализа временных рядов, полученных разными

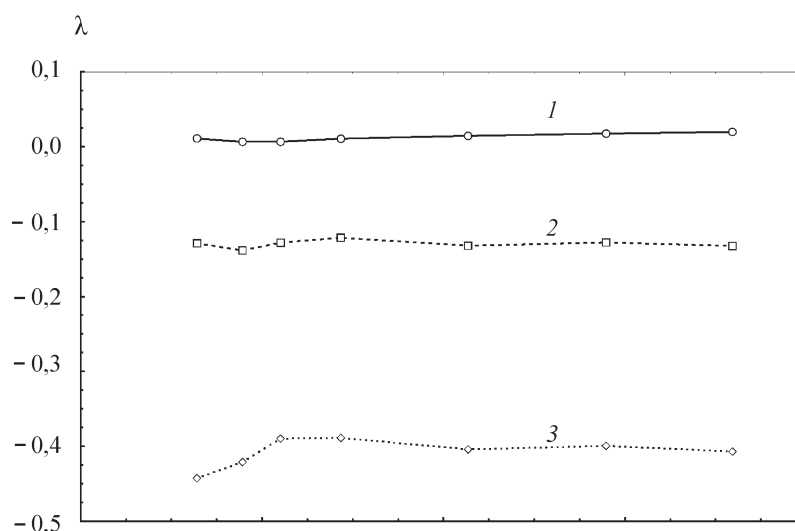


Рис. 7. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда: 1 – $\lambda_1(t)$; 2 – $\lambda_2(t)$; 3 – $\lambda_3(t)$

методами, показывает их схожесть и позволяет говорить о типе реализующейся в изучаемой системе динамики, как о детерминированном хаосе. Также следует отметить, что для проведения дальнейших исследований, связанных с построением математической модели, необходимо опираться на установленное выше значение размерности фазового пространства ($n = 5$), соответствующее минимальному числу пере-

менных, описывающих кинетические закономерности протекающих процессов.

Для подтверждения предсказательной силы проведенного анализа было бы важно провести анализ кинетических закономерностей приведенных в данной статье результатов с результатами, которые мы в дальнейшем планируем получить при изучении процессов вне области детерминированного хаоса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хакен Г. Синергетика. Принципы и основы. Перспективы и приложения. Ч. 1. Принципы и основы. Неравновесные фазовые переходы и самоорганизация в физике, химии и биологии. М.: Едиториал УРСС. 436 с.
2. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б., Подлазов А.В. Нелинейная динамика: Подходы, результаты, надежды. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2016. 280 с.
3. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. Махачкала: ИПЦ ДГУ. 2002. 130 с.
4. Magomedbekov U. G. Chemical oscillations in the oxidation of hydroquinone in homogeneous catalyst systems. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Russian Journal of Physical Chemistry]. 2002. Vol. 76. N 4. P. 676–681. (In Russian).
5. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Комплексное соединение кобальта(II) с *o*-дисалицилиденфенилендиамином, цитозином и молекулярным кислородом – новый катализатор для гомогенных колебательных реакций. Вестник Дагестанского государственного университета. Ест. науки. 2017. Т. 32. Вып. 4. С. 77–83 (DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-77-83).
6. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 40–46 (DOI: 10.6060/ivk-kt.20186108.5765) (<http://ctj.isuct.ru>).
7. Николис Т. Познание сложного. Введение. / Т. Николис, И. Пригожин М.: Мир. 1990. 334 с.
8. Takens F. On the numerical determination of dimensions of an attractor. *Lect. Notes in Math.* 1125, Springer, Heidelberg. 1985. P. 99–106.
9. Grasberger P., Procaccia I. Measuring the strangeness of strange attractor. *Physica D.* 1983. Vol. 9. N 1. P. 189–208.
10. TISEAN 3.0.1 Nonlinear Time Series Analysis The TISEAN software package (<http://www.mpi PKS-dresden.mpg.de/~tisean/> Tisean_3.0.1/index.html).
11. Kantz H., Schreiber T. *Nonlinear Time Series Analysis*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2003. 388 p.
12. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия. 2001. 408 с.

Информация об авторах

Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич – зав. кафедрой неорганической химии, советник при ректорате ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», профессор, докт. хим. наук, ukhgmag@mail.ru;

Гасангаджиева Умукусум Гусейновна – доцент кафедры неорганической химии и химической экологии, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», канд. хим. наук, ugga74@mail.ru;

Етмишева София Сейпуллаевна – ст. препод. кафедры неорганической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», sophi05@yandex.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.01.2022;
одобрена после рецензирования 25.01.2022;
принята к публикации 16.02.2022.