

ĆWICZENIE III

OTRZYMYWANIE KOMPLEKSU MIEDZI(I) i MIEDZI(II) – MODELU HEMOCYJANINY

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU:

Wiązanie tlenu cząsteczkowego przez metaloproteiny – proces oddychania. Właściwości fizykochemiczne miedzi. Biologiczna rola jonów miedzi. Miedzioproteiny: typy centrów aktywnych, funkcje miedzioprotein, miedzioproteiny niebieskie, oksydazy, hemocyjanina, dysmutaza ponadtlenkowa. Hemocyjanina i hemoglobina – podobieństwa i różnice. Syntetyczne kompleksy miedzi jako układy modelowe – analogi miejsca aktywnego miedzioprotein. Analiza widm masowych wykonana techniką ESI.

Sprzęt:

Naczynka wagowe
Mieszadło magnetyczne
Kolbki gruszkowe 100ml
Elementy mieszające
Tryskawka
Łopatka metalowa
Pipety Pasteura

Odczynniki:

2,6-diacetylopirydyna
Histamina
Alkohol metylowy
Eter dietylowy
dimetylosulfotlenek (DMSO)
 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

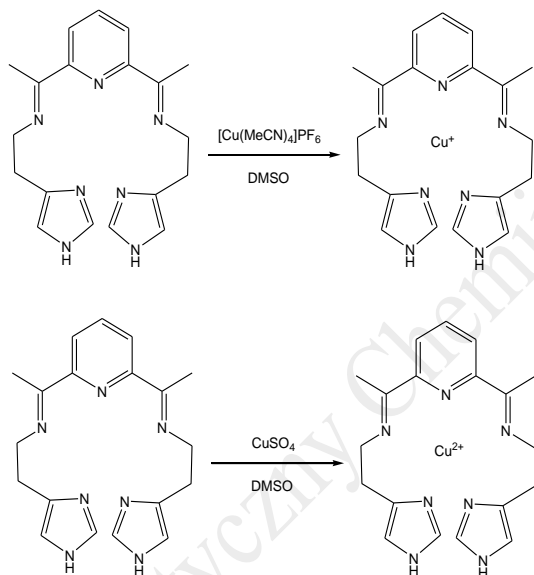
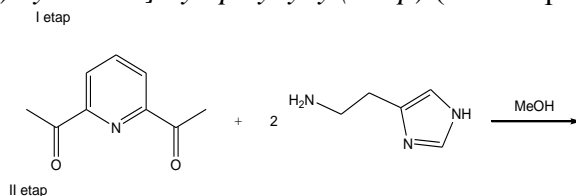
Badanie zależności pomiędzy strukturą i funkcją metaloprotein ułatwiają układy modelowe. Są to odpowiednio zaprojektowane związki o stosunkowo małym ciężarze cząsteczkowym, które naśladują budowę i reaktywność chemiczną miejsc aktywnych metaloprotein.

PRZED PRZYSTĄPIENIEM DO PREPARATYKI PRZYGOTOWAĆ SZKŁO:
DOKŁADNIE UMYTE PRZEMYĆ ACETONEM, SUSZYĆ W SUSZARCE 30 MIN. W TEMP.
130° C

Wykonanie ćwiczenia:

I Etap

Kondensacja 2,6-diacetylopirydyny z dwiema cząsteczkami histaminy prowadzi do utworzenia 2,6-di-[2-(4-imidazolilo)etyloimino]etylopirydyny (*bimp*) (student pobiera ligand od prowadzącego).



II Etap

Otrzymywanie kompleksów w reakcji liganda *bimp* z jonami Cu^+ i Cu^{2+} .

Zad. 1

Kolbę gruszkową (100 ml) umieszczamy w łapie na statywie. Do kolby wkładamy element mieszający, wsypujemy naważkę *bimp* (liganda) (0,1 mmola) i dodajemy 5 cm³ DMSO. Włączamy mieszadło magnetyczne i ustawiamy na dość szybkie obroty. Następnie odważamy 0,1 mmola soli miedzi w postaci $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Odważoną sól $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dodajemy do roztworu liganda w DMSO. Obserwujemy barwę powstałego roztworu.

Zastosowanie do reakcji jonu miedzi na drugim stopniu utlenienia prowadzi do powstania zielonego kompleksu o wzorze $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bimp})]^{2+}$. W reakcji jonu miedzi na pierwszym stopniu utlenienia powstaje czerwony kompleks $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bimp})]^+$.

Jeżeli roztwór czerwonego kompleksu kompleksu miedzi(I) zostanie wystawiony na działanie tlenu (1000 hPa, temperatura pokojowa), to gwałtownie zmienia barwę na zieloną, absorbując 1 mol O_2 na 2 mole jonów miedzi(I). Reakcja zostaje zakończona w czasie ok. 2 min.

Proces wiązania tlenu cząsteczkowego jest odwracalny. Czerwone zabarwienie roztworu może powrócić po odtlenieniu roztworu przez przepuszczenie azotu. Miedź powraca na pierwszy stopień utlenienia i kompleks jest zdolny do absorbowania O_2 .

Zad. 2

Kolbę gruszkową (100 ml) umieszczamy w łapie na statywie. Do kolby wkładamy element mieszający, wsypujemy naważkę bimp (liganda) (0,1 mmola) i dodajemy 5 cm³ DMSO. Włączamy mieszadło magnetyczne i ustawiamy na dość szybkie obroty. Następnie szybko odważamy 0,1 mmola soli miedzi na pierwszym stopniu utlenienia w postaci $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ (Cu^+ narażona na długotrwały kontakt z powietrzem zostanie utleniona tlenem z powietrza do Cu^{2+}). W kolejnym etapie wsypujemy odważoną sól $Cu(CH_3CN)_4PF_6$ do roztworu liganda. Otrzymujemy czerwony kompleks $[Cu^I(bimp)]^+$. Obserwujemy zmianę barwy kompleksu $[Cu^I(bimp)]^+$ poddanego działaniu tlenu atmosferycznego. Zmiana barwy kompleksu świadczy o zaabsorbowaniu cząsteczki tlenu, zmianie stopnia utlenienia kompleksu i liczby koordynacyjnej.

Proces wiązania tlenu cząsteczkowego jest odwracalny. Czerwone zabarwienie roztworu może powrócić po odtlenieniu roztworu przez przepuszczenie azotu. Miedź przechodzi wówczas na pierwszy stopień utlenienia i kompleks jest zdolny do absorbowania O_2 .

LITERATURA:

1. „Wykłady z chemii bionieorganicznej”
2. S.J. Lippard, J.M. Berg „Podstawy chemii bionieorganicznej”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998
3. W. Zieliński, A. Rajcy, „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000
4. J.M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, „Biochemia”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007
5. J.D. Lee, „Zwięzła chemia nieorganiczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999
6. F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, „Chemia nieorganiczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002
7. R.M. Roat-Malone, „Chemia bionieorganiczna”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010

SYNTEZA LIGANDA 2,6-DAP + histamina
1 2

