

УДК 541.128.7

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ЦИСТЕИН–ОКСИГЕНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА (II)

У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова

(Дагестанский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии;
e-mail: ukhgmag@mail.ru)

Проведен анализ математической модели кинетики гомогенного окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином, представленной в виде системы из трех нелинейных дифференциальных уравнений. Проведено упрощение модели при помощи стехиометрического анализа предложенной кинетической схемы. На основе качественного анализа системы дифференциальных уравнений установлено, что реализуется одно стационарное состояние с особой точкой типа «пространственное седло–фокус», из которого возможна бифуркация типа Андронова–Хопфа. При численном решении системы дифференциальных уравнений для разных начальных условий получено, что математическая модель имеет решение в виде предельного цикла, и процесс протекает в колебательном режиме при исходных концентрациях цистеина и катализатора, сопоставимых с таким их содержанием, при котором экспериментально наблюдаются химические осцилляции.

Ключевые слова: цистеин, окисление, колебательные процессы, математическое моделирование, кинетический анализ, стехиометрический анализ.

При интерпретации экспериментальных результатов по колебательным химическим реакциям наряду с привлечением методов нелинейной динамики и термодинамики открытых систем существенную роль играет математическое моделирование – установление качественных и количественных изменений в поведении нелинейных динамических систем при изменении описывающих их параметров [1]. В рамках данного подхода, как правило, проводят качественный анализ и численное решение кинетической модели, представленной в виде системы автономных нелинейных дифференциальных уравнений [2].

В настоящей статье приведены результаты по математическому моделированию кинетических закономерностей химических осцилляций, проявляющихся при гомогенном окислении цистеина (Cys, RSH₂) в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом (ДМГ) и цитозином (Cyt) (Cat). Основное внимание, наряду с анализом адекватности модели, обращено на установление возможности проявления кинетической неустойчивости при использовании в качестве управляющих параметров концентрации реагента и катализатора.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на основе методического подхода, апробированного ранее при изучении колебательных окислительно-восстановительных превращений разных биосубстратов; особенности проведения эксперимента описаны нами в [2]. Особое внимание обращалось на чистоту реагентов. Все реагенты, использованные при выполнении работы (цистеин (Cys, RSH₂), диметилглиоксим (ДМГ), цитозин (Cyt), трис-(гидроксиметил) аминометан, сульфат железа(II) (FeSO₄·7H₂O)) соответствовали квалификации «х.ч.».

Катализатор (cat) в виде комплексного соединения железа (II) с ДМГ и Cyt получали смешением растворов соли железа и соответствующих реагентов при молярном соотношении Fe(II):ДМГ:Cyt = 1:2:2. В процессе приготовления катализатора соблюдали следующий порядок смешивания реагентов:

раствор железа (II) – ДМГ – Cyt.

Для каждого опыта использовали свежеприготовленный раствор катализатора. Для приготовления реакционной смеси вносили раствор реагента (Cys) и катализатора определенной концентрации в стеклянный реактор, а затем доводили объем до 50 мл буфер-

ной смесью. В начале каждого эксперимента для насыщения раствора кислородом через реакционную среду пропускали $\sim 20 \text{ см}^3$ воздуха.

Для наблюдения за динамикой поведения системы проводили регистрацию изменения потенциала (ΔE , мВ, точность $\pm 0,01$ мВ) точечного платинового электрода ($S = 1 \text{ мм}^2$) относительно хлорсеребряного во времени (t , с) без перемешивания раствора.

Выбор метода исследования обусловлен тем, что значения потенциала определяются соотношением окисленных и восстановленных форм компонентов реакционной смеси, следовательно, по изменению концентрации реагентов во времени можно отслеживать функцию состояния системы [1, 3].

Одна из кривых зависимости изменения потенциала во времени для условий, когда $C_{\text{Cys}} = 6,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{cat}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $t = 40^\circ\text{C}$ и pH 7,65, представлена на рис. 1, а, эта же кривая после снятия тренда показана на рис. 1, б.

Результаты эксперимента показали, что гомогенное окисление цистеина в присутствии в качестве катализатора оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином протекает в колебательном режиме, причем флуктуационные явления реализуются в условиях, когда $C_{\text{Cys}} = (2,5-7,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{cat}} = (0,2-1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 40-60^\circ\text{C}$, pH 7,60-7,75. Появлению колебаний предшествует индукционный период, наличие которого

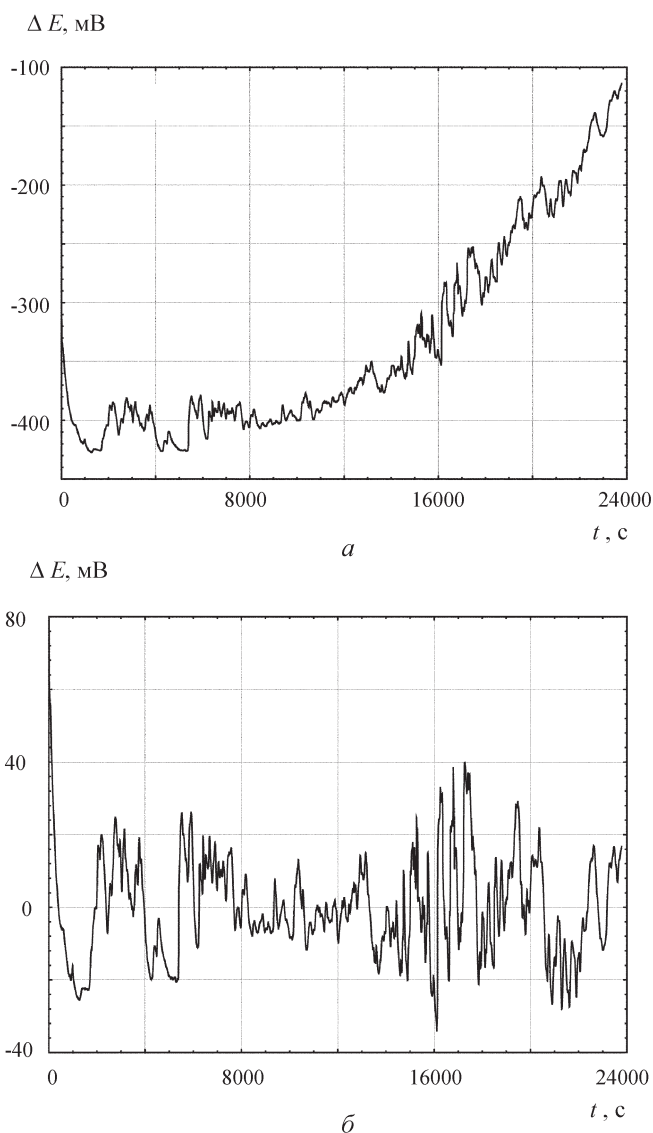


Рис. 1. Изменение потенциала (ΔE) во времени (t): а – экспериментальная кривая, б – кривая после снятия тренда

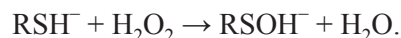
указывает на автокаталитический характер протекающих процессов.

Обсуждение результатов

Обоснование кинетической схемы процесса

Анализ литературных данных [4–6] показывает, что механизм процесса окисления молекулярным кислородом серосодержащих биосубстратов в присутствии комплексных соединений переходных металлов сложен и до конца не установлен. Поэтому при составлении кинетической схемы мы использовали данные, полученные другими авторами [4–8].

Известно [4–8], что цистеин содержит три атома водорода, способных к ионизации (по сульфгидрильной, карбоксильной и аминогруппе с pK 1,71; 8,37 и 10,70 соответственно). В условиях опыта (pH 7,60–7,75) он находится в ионизированной форме по карбоксилу в виде RSH^- и ионизированный реагент подвергается окислению молекулярным кислородом, связанным со смешаннолигандным комплексом железа (II) с диметилглиоксимом и азотистым основанием с образованием пероксида водорода и ион-радикала типа $RS^{\cdot-}$. Кроме того, согласно [7], соединения железа (II) способны активировать молекулярный кислород, восстанавливая его до $O_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , HO_2^{\cdot} или H_2O . Взаимодействие сульфгидрильных группировок цистеина с перекисью водорода в водных растворах в интервале pH 6–12 [4–8] протекает по схеме:



На основании этих предпосылок в качестве модельного процесса гомогенного окисления цистеина выбрана схема, включающая следующие стадии:

1. $RSH^- + Fe_k O_2^{2+} \xrightarrow{k_1} RS^{\cdot-} + HO_2^{\cdot} + Fe_k^{2+}$
2. $RSH^- + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_2} RS^{\cdot-} + H_2O_2$
3. $RS^{\cdot-} + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3} RSOH^- + \frac{1}{2}O_2$
4. $RSOH^- + RSH^- \xrightarrow[2]{k_4} 2RS^{\cdot-} + H_2O$
5. $RSOH^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_5} RS^{\cdot-} + f HO_2^{\cdot} + \text{др.}$
6. $HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6} H_2O_2 + O_2$
7. $Fe_k^{2+} + O_2 \xrightarrow{k_7} Fe_k O_2^{2+}$

В стадию 6 данной кинетической схемы введен коэффициент f ($f \geq 1$), который учитывает возмож-

ность автокаталитического производства частиц HO_2^{\cdot} при $f > 1$. В этой связи необходимо сделать одно пояснение. Коэффициент f по стехиометрии должен быть равен единице. Однако каждая из стадий, приведенных в рассматриваемой схеме, и стадия 6 в том числе, является сложным процессом, который может протекать по разным направлениям и с образованием разных продуктов. В определенных условиях взаимодействие между частицами $RSOH^-$ и H_2O_2 с образованием HO_2^{\cdot} может протекать в автокаталитическом режиме. Поэтому гипотеза о том, что f может быть больше 1 не лишена смысла.

При обосновании предлагаемого механизма учитываются два обстоятельства:

1) с целью упрощения модели нами отобраны те стадии из общего механизма реакции окисления исследуемого реагента, которые учитывают особенности процесса после выхода его в колебательный режим;

2) наличие автокаталитических стадий (реакции 3, 4 по отношению к частицам $RS^{\cdot-}$ и 3, 5 (при $f > 1$) по отношению к радикалам HO_2^{\cdot}), а также реализация обратных связей между отдельными стадиями процесса взаимодействия продуктов реакции с исходными веществами и интермедиатами (реакции 1, 2 и 2, 3); эти условия являются необходимыми для возникновения критических явлений.

Предложенная кинетическая схема включает девять реактантов (компонентов реакционной среды), следовательно, для объяснения особенностей кинетики протекающих процессов необходимо проанализировать систему из девяти автономных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) нелинейного типа. Проведение качественного анализа такого типа систем, их численное интегрирование, а также интерпретация получаемых результатов являются довольно трудоемкими процессами и в большинстве случаев невозможны. Поэтому проведено упрощение модели с целью уменьшения числа дифференциальных уравнений в их системах на основе стехиометрического анализа предложенной кинетической схемы.

Стехиометрический анализ кинетической схемы

Стехиометрический анализ рассматриваемой кинетической схемы проведен с использованием подходов, разработанных в [9–10] с целью выявить линейные связи между реактантами и стадиями процесса. Согласно этим подходам, при нумерации компонентов

реакционной среды и стадий механизма по порядку и при введении обозначений ($A_1 - \text{RSH}^-$; $A_2 - \text{Fe}_k\text{O}_2^{2+}$; $A_3 - \text{RS}^-$; $A_4 - \text{HO}_2^\cdot$; $A_5 - \text{Fe}_k^{2+}$; $A_6 - \text{H}_2\text{O}_2$; $A_7 - \text{RSOH}^-$; $A_8 - \text{H}_2\text{O}$; $A_9 - \text{O}_2$) для $f = 2$ система однородных стехиометрических уравнений, состоящая из восьми реакций и девяти компонентов реакционной среды, приводится к виду, представленному на схеме 1. Полученной системе уравнений соответствует стехиометрическая матрица \underline{B} (схема 2), где строки матрицы соответствуют реактантам, а столбцы – стадиям. Неравенство ранга матрицы числу стадий (матрица \underline{B} имеет неполный столбцовый ранг) свидетельствует о том, что данная матрица содержит хотя бы один на-

бор линейно независимых вектор-столбцов. В нашем случае таковыми являются вектор-столбцы \bar{b}_j ($j = 1, 2, 3, 5, 7$), система которых соответствует базисным стадиям приведенной кинетической схемы, и которые, в свою очередь, составляют базис стехиометрического пространства. Из полученного базиса выстраивается базисная матрица $\bar{\underline{B}}$ (схема 3), обладающая свойствами $rk\underline{B} = rk\bar{\underline{B}}$, причем $\det(\bar{\underline{B}} \bar{\underline{B}}) \neq 0$ [15, 16]. Данный результат показывает, что ранг матрицы \underline{B} равен пяти ($rk\underline{B} = 5$), откуда следует, что количество ключевых реактантов, которое необходимо выбрать для описания кинетики рассматриваемого процесса, соответствует также пяти. Для подтверждения данного за-

С х е м а 1

$$\begin{cases} -A_1 & -A_2 & A_3 & A_4 & A_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & = 0 \\ -A_1 & 0 & A_3 & -A_4 & 0 & A_6 & 0 & 0 & 0 & = 0 \\ 0 & 0 & -2A_3 & -2A_4 & 0 & 0 & 2A_7 & 0 & A_9 & = 0 \\ -A_1 & 0 & 2A_3 & 0 & 0 & 0 & -A_7 & A_8 & 0 & = 0 \\ 0 & 0 & A_3 & 2A_4 & 0 & -A_6 & -A_7 & 0 & 0 & = 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2A_4 & 0 & A_6 & 0 & 0 & A_9 & = 0 \\ 0 & A_2 & 0 & 0 & -A_5 & 0 & 0 & 0 & -A_9 & = 0 \end{cases}$$

С х е м а 2

$$\underline{B} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -2 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -2 & 0 & 2 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

С х е м а 3

$$\bar{\underline{B}}^T = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & -2 & 0 & 0 & 2 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

ключения необходимо проанализировать схему рассматриваемой реакции на правильность и полноту с использованием матрицы стехиометрических коэффициентов (элементной матрицы) \underline{H} , которая устанавливает связь между числами молей элементов и химических соединений.

Для описания состава реагентов в качестве первичных выбраны следующие элементы: $G_1 - \text{RS}$, $G_2 - \text{H}$, $G_3 - \text{Fe}$, $G_4 - \text{O}$ (G_i – столбик соответствующий первичному элементу). Тогда, элементная матрица \underline{H} , строки которой соответствуют компонентам, имеет вид, представленный на схеме 4.

Следует указать, что на пересечении столбца и строки матрицы \underline{H} можно получить состав вещества в целом по количеству первичных элементов.

Анализ матрицы \underline{H} с использованием ее сингулярного разложения и обращения квадратной матрицы $\underline{H}^T \underline{H}$ (\underline{H}^T – транспонированная элементная матрица) показывает, что ранг ее соответствует четырем ($rk \underline{H} = 4$).

Этот результат свидетельствует о том, что стехиометрическая и элементная матрицы представляют собой матрицы полного столбцового ранга. При этом сумма рангов этих матриц равна количеству компонентов реакционной среды, т.е. $rk \underline{B} + rk \underline{H} = 9$. Отсюда следует, что система стехиометрических уравнений (схема реакции) является полной.

При проведении стехиометрического анализа в качестве ключевых нами выбраны следующие реагенты: $\text{Fe}_k \text{O}_2^{2+}$ (A_2), RS^- (A_3), HO_2^\cdot (A_4), RSOH^- (A_7) и H_2O (A_8); тогда матрицы неключевых ($\underline{B}_{\text{нк}}$) и ключевых (\underline{B}_k) компонентов соответственно будут иметь вид, представленный на схеме 5. Ранг матрицы соответствует $rk \underline{B}_k = rk \underline{B}_{\text{нк}} = 5$, следовательно, матрица \underline{B}_k обратима.

Известно [8], что размерность подсистемы дифференциальных уравнений в полной системе кинетических уравнений можно снизить до ранга стехиометрической матрицы ключевых реагентов $rk \underline{B}_k$ (в рассматриваемом случае до пяти). Важно, что при этом дифференциальные уравнения записываются относительно концентраций только ключевых компонентов реакционной среды. В рассматриваемом случае подсистема дифференциальных уравнений еще не является замкнутой. Для преодоления данной некорректности необходимо подсистему дифференциальных уравнений относительно ключевых реагентов дополнить системой линейных связей между концентрациями ключевых и неключевых реагентов, после чего полученная система алгебро-дифференциальных уравнений становится замкнутой.

Концентрации неключевых реагентов для любого момента времени определяются выражением

$$\underline{C}_{\text{нк}} = \underline{C}_{\text{нк}}^0 + \underline{G}_{\text{нк}} (\underline{C}_k - \underline{C}_{\text{нк}}^0),$$

Схема 4

$$\underline{H} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Схема 5

$$\underline{B}_{\text{нк}} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \underline{B}_k = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -2 & 2 & 0 \\ 1 & -1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

где $\underline{G}_{\text{нк}}$ – матрица линейного преобразования вектора изменения состава ключевых реактантов $\underline{C}_{\text{к}}$ в вектор изменения состава неключевых реактантов $\underline{C}_{\text{н}}$; $\underline{C}_{\text{нк}}^0$ – вектор мольных концентраций реактантов в начальный момент времени (вектор начального состава). Матрица линейного преобразования $\underline{G}_{\text{нк}}$ представлена на схеме 6. Тогда выражение зависимости вектора концентраций неключевых реактантов от концентрации ключевых записывается соотношением, представленным на схеме 7.

На основании проведенного анализа полную систему кинетических уравнений с учетом линейных связей между ключевыми и неключевыми компонентами реакционной среды можно представить в виде системы алгебро-дифференциальных уравнений (схема 8), где $C_1 - [\text{RSH}]$; $C_2 - [\text{Fe}_k\text{O}_2^{2+}]$; $C_3 - [\text{RS}^-]$; $C_4 - [\text{HO}_2]$; $C_5 - [\text{Fe}_k^{2+}]$; $C_6 - [\text{H}_2\text{O}_2]$; $C_7 - [\text{RSOH}]$; $C_8 - [\text{H}_2\text{O}]$; $C_9 - [\text{O}_2]$. Таким образом, проведенный стехиометрический анализ обсуждаемой кинетической схемы позволяет снизить размерность подсистемы дифференциальных уравнений в полной системе кинетических уравнений с 9 до 5.

Следует иметь в виду, что к некоторым ключевым реактантам можно применять принципы стационарной кинетики, а именно принцип квазистационарности Боденштейна–Темкина [11]. Так, концентрации разных форм катализатора значительно меньше концентрации устойчивых реактантов, следовательно, можно принять, что $dC_2/dt = 0$. По этой же причине можно пренебречь изменением концентрации воды, так как реакция проводится в водной среде и поэтому можно принять $dC_8/dt = 0$. Таким образом, применение принципов стационарной кинетики к рассматриваемой системе позволяет дифференциальные уравнения относительно C_2 и C_8 преобразовать к виду алгебраических, число дифференциальных уравнений в полной системе алгебро-дифференциальных уравнений уменьшается до трех, и в этом виде (дополненная четырьмя линейными связями относительно неключевых реактантов и двумя алгебраическими уравнениями, полученными при использовании принципов стационарной кинетики) она представлена на схеме 9. Введем обозначения: $[\text{RSH}]_{\text{исх}} = C_A$; $C_2 = C_b$; $C_3 = C_x$; $C_4 = C_y$; $C_7 = C_z$; $C_1 = C_A - C_x - C_z$; тогда дифферен-

С х е м а 6

$$\underline{G}_{\text{нк}} = \underline{B}_{\text{нк}} B_{\text{к}}^{-1} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & -2 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & -0,5 & 0,5 & -1 \\ -1 & -0,5 & -0,5 & -0,5 & 0 \end{bmatrix}$$

С х е м а 7

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_5 \\ C_6 \\ C_9 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^0 \\ C_5^0 \\ C_6^0 \\ C_9^0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & -2 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & -0,5 & 0,5 & -1 \\ -1 & -0,5 & -0,5 & -0,5 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2 - C_2^0 \\ C_3 - C_3^0 \\ C_4 - C_4^0 \\ C_7 - C_7^0 \\ C_8 - C_8^0 \end{bmatrix}$$

ИЛИ

$$\begin{aligned} C_1 &= C_1^0 - (C_3 - C_3^0) - 2(C_8 - C_8^0) \\ C_5 &= C_5^0 - (C_2 - C_2^0) \\ C_6 &= C_6^0 + 0,5(C_3 - C_3^0) - 0,5(C_4 - C_4^0) + \\ &+ 0,5(C_7 - C_7^0) - (C_8 - C_8^0) \\ C_9 &= C_9^0 - (C_2 - C_2^0) - 0,5(C_3 - C_3^0) - \\ &- 0,5(C_4 - C_4^0) - 0,5(C_7 - C_7^0) \end{aligned}$$

Схема 8

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_2}{dt} = -k_1 C_1 C_2 + k_7 C_5 C_9 \\ \frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 C_2 + k_2 C_1 C_4 - k_3 C_3 C_4 + 2k_4 C_1 C_7 + k_5 C_6 C_7 \\ \frac{dC_4}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_1 C_4 - k_3 C_3 C_4 + 2k_5 C_6 C_7 - 2k_6 C_4 C_4 \\ \frac{dC_7}{dt} = k_3 C_3 C_4 - k_4 C_1 C_7 - k_5 C_6 C_7 \\ \frac{dC_8}{dt} = k_4 C_1 C_7 \\ C_1 = C_1^0 - (C_3 - C_3^0) - 2(C_8 - C_8^0) \\ C_5 = C_5^0 - (C_2 - C_2^0) \\ C_6 = C_6^0 + 0,5(C_3 - C_3^0) - 0,5(C_4 - C_4^0) + \\ + 0,5(C_7 - C_7^0) - (C_8 - C_8^0) \\ C_9 = C_9^0 - (C_2 - C_2^0) - 0,5(C_3 - C_3^0) - \\ - 0,5(C_4 - C_4^0) - 0,5(C_7 - C_7^0) \end{array} \right.$$

Схема 9

$$\begin{aligned} \frac{dC_3}{dt'} &= k_1 C_1 C_2 + k_2 C_1 C_4 - k_3 C_3 C_4 + 2k_4 C_1 C_7 + k_5 C_6 C_7 \\ \frac{dC_4}{dt'} &= k_1 C_1 C_2 - k_2 C_1 C_4 - k_3 C_3 C_4 + f k_5 C_6 C_7 - 2k_6 C_4 C_4 \\ \frac{dC_7}{dt'} &= k_3 C_3 C_4 - k_4 C_1 C_7 - k_5 C_6 C_7 \end{aligned}$$

Схема 10

$$\begin{aligned} \frac{dC_X}{dt'} &= k_1 (C_A - C_X - C_Z) C_b + k_2 (C_A - C_X - C_Z) C_y - \\ &- k_3 C_X C_Y + 2k_4 (C_A - C_X - C_Z) C_Z + k_5 C_Z \\ \frac{dC_Y}{dt'} &= k_1 (C_A - C_X - C_Z) C_b - \\ &- k_2 (C_A - C_X - C_Z) C_y - k_3 C_X C_Y + f k_5 C_Z - 2k_6 C_Y^2 \\ \frac{dC_Z}{dt'} &= k_3 C_X C_Y - k_4 (C_A - C_X - C_Z) C_Z - k_5 C_Z \end{aligned}$$

циальные уравнения принимают вид, представленный на схеме 10. Полученная система уравнений позволяет описывать кинетику процесса окисления цистеина, протекающего в реакторе с полностью загруженной активной зоной, т.е. без подачи в реакционную среду и отвода из нее соответствующих компонентов.

Качественный анализ математической модели

Основными задачами анализа динамики неравновесных процессов являются исследование существования стационарных состояний (единственность или множественность), определение устойчивости

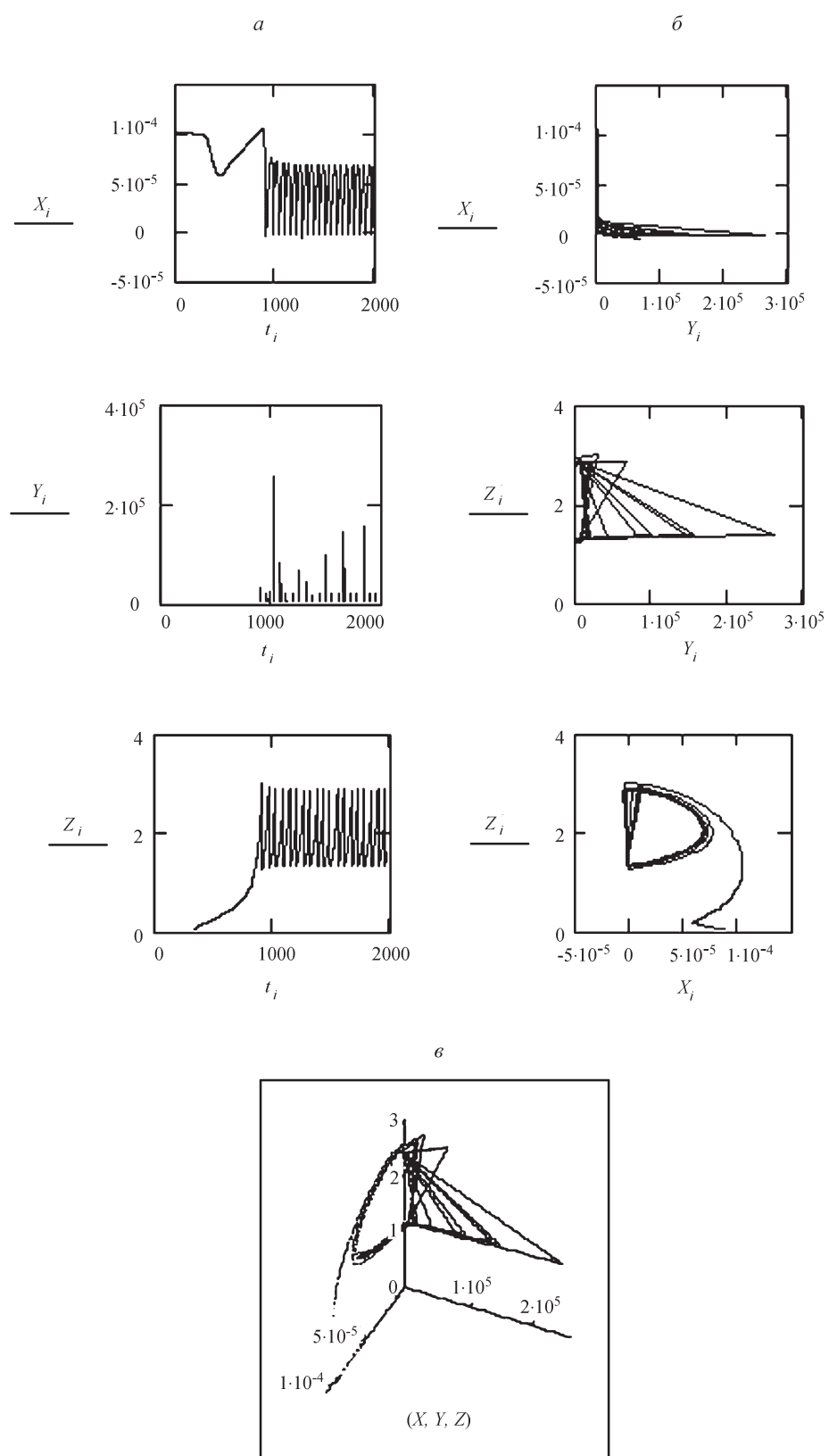


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации частиц $X_i = ; Y_i = ; Z_i =$ от времени t_i (а). Фазовые портреты систем в координатах $X_i - Y_i, Y_i - Z_i, X_i - Z_i$ (б) и $X_i - Y_i - Z_i$ (в)

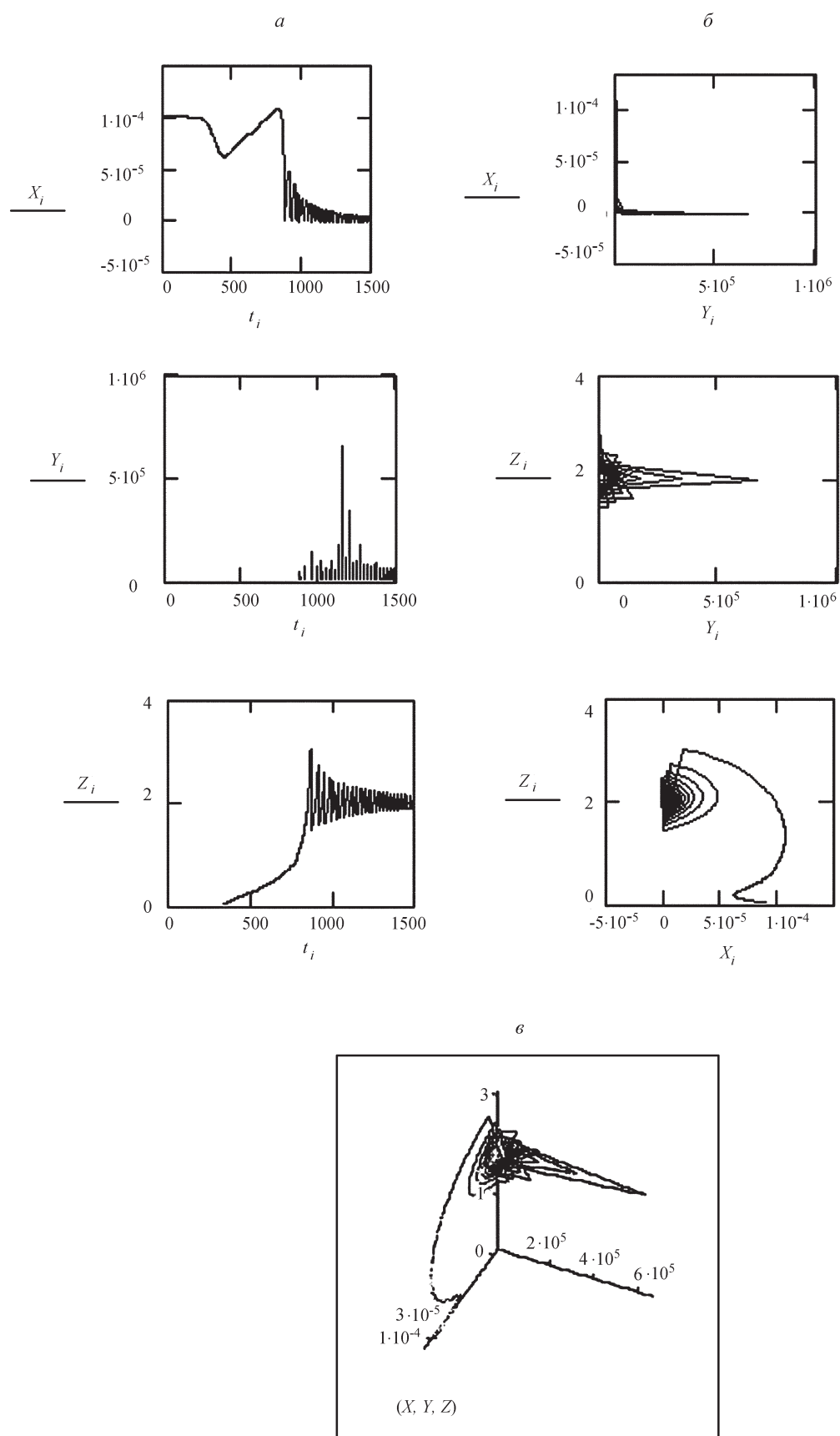


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации частиц $X_i = ; Y_i = ; Z_i =$ от времени t_i (а). Фазовые портреты систем в координатах $X_i - Y_i$, $Y_i - Z_i$, $X_i - Z_i$ (б) и $X_i - Y_i - Z_i$ (в)

этих состояний с помощью какого-либо подхода (например, по Ляпунову), исследование проведения реакции в различных пространствах – фазовом, динамическом и (или) параметрическом. Следует подчеркнуть, что проявление критических явлений в химической кинетике возможно только в том случае, когда стационарное состояние неустойчиво. Для получения ответа на эти вопросы необходимо использование методов качественного анализа дифференциальных уравнений и решение их численными методами [12–15].

Введем обозначения: $x = \omega C_x$, $y = \eta C_y$, $z = \gamma C_z$, $t = \delta t'$, $a = C_a$, $b = C_b$, $\omega = k_3/k_2$, $\eta = k_2/k_1$, $\gamma = k_4/k_1$, $\delta = k_4$, $\varepsilon = k_2 k_4/k_3 k_1$, $\varepsilon' = k_4/k_2$, $\mu = k_2/k_3$, $\rho = k_1/k_4$, $\phi = k_5/k_4$, $\sigma = k_6 k_1/k_2^2$ и запишем систему уравнений, приведенных на схеме 10, в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon(dx/dt) &= (a - \mu x - \rho z)b + (a - \mu x - \rho z)y - xy + \\ &+ 2(a - \mu x - \rho z)z + fz; \\ \varepsilon'(dy/dt) &= (a - \mu x - \rho z)b + (a - \mu x - \rho z)y - xy + \\ &+ ffz - 2\sigma y^2; \\ dz/dt &= xy - (a - \mu x - \rho z)z - fz. \end{aligned} \quad (1)$$

Стационарные состояния определяются на основе решения системы алгебраических уравнений (2), полученных приравниванием нулю левых частей системы дифференциальных уравнений (1):

$$\begin{aligned} (a - \mu x - \rho z)b - xy + 2(a - \mu x - \rho z)z + \\ + (a - \mu x - \rho z)y + \phi z &= 0; \\ (a - \mu x - \rho z)b - xy - (a - \mu x - \rho z)y + f\phi z - 2\sigma y^2 &= 0; \\ xy - (a - \mu x - \rho z)z - \phi z &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Можно показать, что неподвижная (стационарная) точка является единственной с координатами

$$\bar{x} = a/\mu, \bar{y} = 0, \bar{z} = 0. \quad (3)$$

Матрица Раусса–Гурвица, полученная в результате линеаризации нелинейной системы дифференциальных уравнений, при помощи которой можно проанализировать устойчивость стационарного состояния, представляется для нашего случая в виде, показанном на схеме 11.

С х е м а 11

$$\begin{vmatrix} -b\mu - \lambda & -\frac{a}{\mu} & -b\rho + \phi \\ -b\mu & -\frac{a}{\mu} - \lambda & -b\rho + f\phi \\ 0 & \frac{a}{\mu} & -\phi - \lambda \end{vmatrix}$$

Отсюда получаем, что коэффициенты (A_1 , A_2 и A_3) характеристического уравнения

$$\lambda^3 + A_1 \lambda^2 + A_2 \lambda + A_3 = 0 \quad (4)$$

с учетом (3) соответствуют:

$$\begin{aligned} A_1 &= [\phi + b\mu + a/\mu]; A_2 = \\ &= [b\mu\phi + a/\mu(b\rho + (1-f)\phi)]; A_3 = -a\phi b(f-1). \end{aligned}$$

Анализ устойчивости стационарного состояния проведен для двух случаев: 1) $f = 1$ (отсутствие автокаталитического производства частиц HO_2 (реакции 4 и 6 в кинетической схеме)); 2) $f > 1$ (наличие автокатализа по отношению к указанным частицам).

В первом случае коэффициент $A_3 = 0$, следовательно, корни характеристического многочлена (4) соответствуют: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 \neq 0$ и $\lambda_3 \neq 0$. В соответствии с [13–14], если одно из значений корней характеристического уравнения обращается в нуль, то в такой системе в окрестности стационарного состояния возможна смена качественных структур при переходе через границу области Раусса–Гурвица, и следовательно, может реализоваться неустойчивое состояние.

При $f > 1$ коэффициент A_3 и все корни характеристического уравнения (λ_1 , λ_2 и λ_3) отличны от нуля, значит действительная часть хотя бы одного из корней будет положительной. В такой ситуации, в соответствии с теоремой Ляпунова [12], особая точка является неустойчивой, и возможно возникновение химических нестабильностей.

Для установления типа стационарной точки, согласно [13], проведем анализ выражения (5)

$$\Delta^* = -A_1^2 A_2^2 + 4A_1^3 A_3^3 + 4A_3^3 - 18A_1 A_2 A_3 + 27A_3^2. \quad (5)$$

Анализ этого выражения, проведенный с помощью процедуры, рассмотренной в [13], показывает, что при $\Delta^* > 0$ (или $|-18A_1 A_2 A_3 + 27A_3^2| > |-A_1^2 A_2^2 + 4A_1^3 A_3^3 + 4A_3^3|$) рассматриваемое стационарное состояние становится неустойчивым, причем особая точка в этом случае относится к типу «пространственное седло–фокус». При указанных условиях выполнимы условия реализации бифуркации типа Андронова–Хопфа (бифуркация в предельный цикл (тор)), т.е. в исследуемой системе возможно возникновение критических явлений в виде проявления колебательного режима.

Численная реализация математической модели

Изменения, происходящие в динамических системах любого типа, в частности химических, и их эволюция проявляются главным образом при изменении определенных управляющих параметров, входящих

в систему дифференциальных уравнений, представленной в виде математической модели исследуемого процесса. В рассматриваемом случае в качестве управляющих параметров выбраны концентрации реагента (цистеин) и катализатора (оксигенированные комплексы железа (II)). Численное интегрирование проведено с помощью программы Mathcad с подпрограммой Rkadapt, которая иллюстрирует определенное согласие с физическими явлениями в системах с сосредоточенными параметрами и позволяет представлять полученные результаты в терминах траекторий динамической системы и ее фазовых портретов.

В результате расчета констант скоростей на основании данных работ [4–8] получены следующие величины: $k_1 \sim 4,0 \cdot 10^2$; $k_2 \sim 4,5 \cdot 10^6$; $k_3 \sim 4,2 \cdot 10^4$; $k_4 \sim 1,2 \cdot 10^6$; $k_5 \sim 2,1 \cdot 10^6$; $k_6 \sim 9,0 \cdot 10^5$ (л·моль⁻¹·с⁻¹). Тогда параметры ε , ε' , μ , ρ , φ , σ и θ с учетом величин констант скоростей принимают значения: $\varepsilon \sim 3,2 \cdot 10^5$; $\varepsilon' \sim 2,7 \cdot 10^{-1}$; $\mu \sim 1,1 \cdot 10^2$; $\rho \sim 3,3 \cdot 10^{-4}$; $\varphi \sim 1,75$; $\sigma \sim 1,8 \cdot 10^5$.

На рис. 1–3 представлены результаты численного интегрирования математической модели в координатах «концентрация реагентов–время», а также фазовые портреты системы, полученные для условий: $a = 1,0 \cdot 10^{-4}$; $b = 2,5 \cdot 10^{-5}$; $\varepsilon \sim 3,2 \cdot 10^5$; $\varepsilon' \sim 2,7 \cdot 10^{-1}$; $\mu \sim 1,1 \cdot 10^2$; $\rho \sim 3,3 \cdot 10^{-4}$; $\varphi \sim 1,75$; $\sigma \sim 1,8 \cdot 10^5$ при $f = 2$ (число точек равно 2000, а величина шага соответствует 1).

Полученные данные показывают (рис. 3, а), что при указанных концентрациях реагента и катализатора реализуется колебательный режим. Вместе с этим, результаты по расчетам фазовых портретов (рис. 3, б, в) свидетельствуют о реализации особой точки типа «пространственное седло–фокус», из которой возможна бифуркация в тор (бифуркация типа Андронова–Хопфа); эти данные находятся в согласии с

результатами качественного анализа математической модели.

Для выяснения характера эволюции динамики поведения системы был проведен компьютерный эксперимент для различных значений концентраций реагента (a) и катализатора (b), выбранных в качестве управляющих параметров. В качестве примера на рис. 4 представлены результаты расчета при значениях $a = 4,0 \cdot 10^{-4}$ и $b = 2,5 \cdot 10^{-5}$.

В результате численного анализа математической модели, получено, что область существования химических колебаний в исследуемой системе соответствуют следующим концентрациям реагента и катализатора: $C_{\text{cys}} = 1,0 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{cat}} = 1,0 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/л). Полученные данные демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментально наблюдаемыми значениями концентраций реагента и катализатора, при которых реализуется флуктуационный режим.

Наряду с этим, анализ рассматриваемой математической модели позволяет оценить важную характеристику колебательных химических реакций – индукционный период. Индукционный период, полученный на основе расчетов, соответствует 850–900 с, что сопоставимо с экспериментальными величинами (~900–1200 с, см. рис. 1, б).

Таким образом, на основе полученных результатов можно заключить, что предложенная математическая модель удовлетворительно описывает процесс гомогенного окисления цистеина в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и цитозином в колебательном режиме.

Авторы выражают благодарность докт. хим. наук, профессору М.З. Зейналову за консультации в части стехиометрического анализа кинетической схемы.

Работа выполнена на базе НОЦ «Нелинейная химия», ЦКП «Аналитическая спектроскопия», ГК №16.552.11.7051 по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2012 годы» и при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-96526 p_юг_a)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков У.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. 42. С. 75.
2. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2009. 56. № 6. С. 74.
3. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х., Гаджибалаева З.М., Магомедова Р.А. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. 2008. № 6 (146). С. 48.
4. Общая органическая химия. Т. 5. Соединения фосфора и серы / Под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н. Джонса. М., 1983.

5. *Торчинский Ю.М.* Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. М., 1971.
6. *Harman L.S., Mottley C., Mason R.P.* // J. Biol. Chem. 1984. **259**. № 9. P. 5606.
7. *Сычев А.Я., Исак В.Г.* // Усп. Хим. 1995. **64**. № 12. С. 1183.
8. *Radil R., Beckman J.S., Bush K.M., Freeman B.A.* // J. Biol. Chem. 1991. **266**. № 7. P. 4244.
9. *Горский В.Г., Зейналов М.З.* Физико-химические и математические основы феноменологической кинетики сложных реакций. Махачкала, 1997.
10. *Горский В.Г., Зейналов М.З., Гаджибалаева З.М.* // ТОХТ. 2006. **40**. № 6. С. 659.
11. *Темкин О.Н.* Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М., 2008.
12. *Ляпунов А.М.* Общая задача об устойчивости движения. Черновцы, 2000.
13. *Баутин Н.Н.* Поведение динамических систем вблизи границ области устойчивости. М., 1984.
14. *Малинецкий Г.Г.* Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент: Введение в нелинейную динамику. М., 2000.
15. *Быков В.И., Цыбенова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М., 2011.

Поступила в редакцию 20.04.13

MATHEMATICAL MODEL OF CHEMICAL OSCILLATIONS ARISING IN THE HOMOGENEOUS SYSTEM OF CYSTEINE – OXYGENATED COMPLEXES OF IRON (II)

U.G. Magomedbekov, U.G. Gasangadzhieva, Kh.M. Gasanova.

(Dagestan state university)

The analysis of the mathematical model of the kinetics of homogeneous oxidation of cysteine in the presence of oxygenated complexes of iron (II) with dimethylglyoxime and cytosine represented as a system of three nonlinear differential equations was carried out. Simplification of the model on the basis of stoichiometric analysis of the offered kinetic scheme was conducted. On the basis of qualitative analysis of the system of differential equations it was determined that one stationary state with a singular point of the “spatial saddle–focus” type from which the bifurcation of Andronov–Hopf type is realized. Numerically solving the system of differential equations for different initial conditions it was found that the mathematical model has a solution in the form of a limit cycle and the process runs in an oscillatory mode at initial concentrations of cysteine and catalyst comparable with its amounts at which chemical oscillations can be experimentally observed. It was made a conclusion that the mathematical model satisfactorily describes processes running in the observed system.

Key words: oscillatory processes, mathematical modeling, kinetic analysis, stoichiometric analysis, cysteine, oxidation.

Сведения об авторах: *Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич* – зав. кафедрой общей и неорганической химии Дагестанского государственного университета, профессор, докт. хим. наук (ukhmag@mail.ru); *Гасангаджиева Умукусум Гусейновна* – доцент кафедры общей и неорганической химии Дагестанского государственного университета, канд. хим. наук; *Гасанова Хадижат Магомедовна* – доцент кафедры общей и неорганической химии Дагестанского государственного университета, канд. хим. наук.