

УДК 543.422. 546.815

Є.Є. Костенко, канд. хім. наук
 В.М. Ковбаса, д-р техн. наук
 В.А. Терлецька, канд. техн. наук
 І.М. Зінченко
 А.В. Боднар

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПЛЮМБУМУ (II) З ЛЕЙЦИНОМ

Досліджено комплексоутворення плюмбуму з лейцином. Встановлений склад і стійкість комплексної сполуки.

Ключові слова: комплексоутворення, амінокислота, плюмбум, протекторні властивості.

Плюмбум є одним з найбільш токсичних металів, вміст яких підлягає обов'язковому контролю при оцінці якості харчових продуктів і сировини, питної води, лікарських препаратів [9]. Тому створення нових харчових продуктів, які крім поживної цінності володіють протекторними властивостями щодо Pb(II) є актуальним.

З цією метою досліджується можливість використання істивних грибів, вирощених на екологічно чистих ґрунтах, зокрема печериці, як сировини для створення таких продуктів.

Відомо, що до складу цих грибів входять багато поживних органічних речовин, які потенційно здатні зв'язувати Pb(II) у комплексні сполуки. Серед них одними з найбільш ефективних є амінокислоти. Тому було цікаво дослідити зв'язуючу здатність останніх щодо такого токсичного металу як плюмбум (II). З цією метою було вивчено комплексоутворення Pb(II) з лейцином. В літературі такі дані відсутні.

Вихідний 0,1 моль/см³ розчин Pb(NO₃)₂ готували розчиненням наважки Pb(NO₃)₂ кваліфікації х.ч. в 0,1 моль/см³ HNO₃. Стандартизацію проводили комплексонометричним методом [11].

В роботі використовували водний розчин сульфозано III (СФАЗ) ч.д.а. (Chemapol).

Використовували HNO₃, HCl, H₂C₂O₄, NaOH, NaCl, етанол ос.ч.

0,1 моль/см³ розчин лейцину (R) готували розчиненням точної наважки фармацевтичного препарату у воді. Концентрацію лейцину у рівноважних розчинах визначали титриметрично за допомогою 0,1 М розчину NaOH [10], який стандартизували за щавлевою кислотою.

1,0 моль/см³ розчини нітратної та хлоридної кислот, готували розведенням концентрованих розчинів.

0,1 моль/см³ H₂C₂O₄ готували з фіксаналу.

Воду очищали, як описано в роботі [6].

Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром СФ-46. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-3 при оптимальній довжині хвилі (λ_{opt}), використовуючи кварцеві кювети з $\ell = 3$ см відносно контрольної проби (H₂O). Кислотність розчинів контролювали іонімометром И-160 зі скляним електродом.

Комплексоутворення в системах досліджували методом молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу [12].

© Є.Є. Костенко, В.М. Ковбаса, В.А. Терлецька, І.М. Зінченко, А.В. Боднар, 2009

There was researched a complex formation of lead with leucine. There was determined composition and stability of such complex formation.

Key words: complex formation, amino acid, Lead, protector properties.

Вивчення комплексоутворення плюмбуму з лейцином здійснювали за допомогою метал-індикаторного методу [2].

Склад комплексу визначали за методом зсуву рівноваги: у 8 каліброваних мірних пробірок місткістю 10,0 см³ з притертим корком вносили по 0,5 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину Pb(NO₃)₂, різні кількості 0,1 моль/дм³ розчину лейцину, 1,0 см³ 0,01 моль/дм³ розчину HNO₃, 2,0 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину СФАЗ, довели загальний об'єм суміші до 10,0 см³ дистильованою водою і перемішували. Оптичну густину розчинів вимірювали через 45 хвилин в кюветі з $\ell = 3$ см відносно контрольної проби, яка містила 1,0 см³ 0,01 моль/дм³ розчину HNO₃, 2,0 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину СФАЗ і воду.

Нами встановлено, що Pb(II) утворює з лейцином безбарвну комплексну сполуку, яка поглинає світло в далекій ультрафіолетовій області спектру. В якості метал-індикаторної системи використали комплекс Pb(II) з СФАЗ.

Відомо, що Pb(II) утворює з СФАЗ комплексну сполуку фіолетового кольору. Основні характеристики та умови утворення забарвленого комплексу: $\lambda_{\text{opt}} = 700$ нм; $\rho_{\text{H}} 2,5 - 4,0$, $\epsilon = 48000$. Для повного зв'язування металу в комплекс потрібен чотириохватний надлишок СФАЗ, що використовували в подальших дослідженнях [4].

Якщо до забарвленого комплексу PbСФАЗ додавати лейцин в діапазоні концентрацій $(0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, спостерігається послаблення первісного забарвлення розчину завдяки утворенню безбарвного комплексу між Pb(II) і амінокислотою.

Як критерій оцінки відносної стійкості комплексу Pb(II) з лейцином використовували концентрацію ліганда, що необхідна для обезбарвлення первісного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі $[Pb^{2+}]_{\text{вільн}} = 2,7 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системі Pb-СФАЗ-H₂C₂O₄. На основі отриманих даних будували графік залежності оптичної густини від концентрації амінокислоти. Потім графічною інтерполяцією визначали концентрацію лейцину, яка необхідна для створення в системі згаданої концентрації іонів Pb(II), що нез'язані у комплекс. Ця величина виявилась рівною $5,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ за умов $C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{СФАЗ}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH 3,0.

Досліджуваний процес взаємодії індикаторного комплексу плюмбуму і СФАЗ з лейцином схематично описується рівнянням:



Константа рівноваги цієї реакції —

$$K_p = [\text{Pb}(\text{R})_n] \cdot [\text{СФАЗ}] / [\text{Pb}(\text{СФАЗ})] \cdot [\text{R}]^n \quad (2)$$

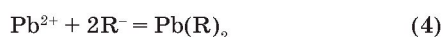
Після логарифмування і математичних перетворень має вигляд:

$$\lg [\text{Pb}(\text{R})_n] \cdot [\text{СФАЗ}] / [\text{Pb}(\text{СФАЗ})] - n \lg [\text{R}] + \text{const} = 0, \quad (3)$$

де n — кількість координованих молекул ліганда.

З рис. 1 видно, що склад комплексу плумбуму 1 : 2.

Далі були визначена умовна константа рівноваги реакції утворення комплексу плумбуму з лейцином наступним чином.



$$K_p = \beta_2 = [\text{Pb}(\text{R})_2] / [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{R}]^2 \quad (5)$$

Концентрацію вільних іонів плумбуму знаходили, вивчаючи зсув рівноваги в системі $\text{Pb}(\text{СФАЗ}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Результати встановлення складу оксалатного комплексу плумбуму в умовах рівноваги з СФАЗ наведені на рис. 1.

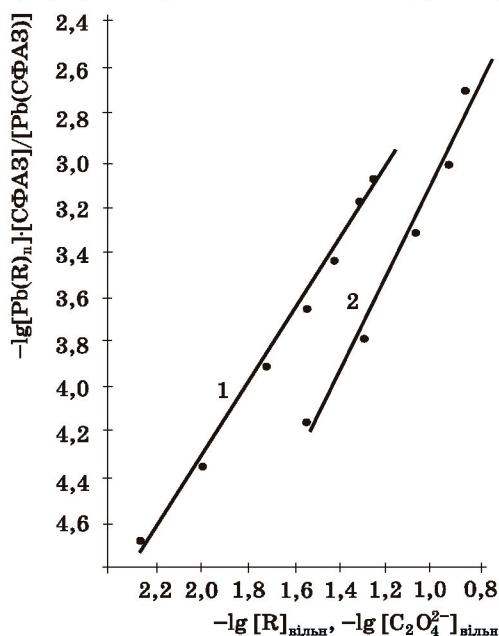


Рис. 1. Зсув рівноваги в системах $\text{Pb} - \text{СФАЗ} - \text{R}$ (1) і $\text{Pb}(\text{СФАЗ}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2) ($\text{pH} 3,0$; $C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{СФАЗ}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{R}} = (0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,05$ моль/дм³).

Видно, що співвідношення плумбуму і оксалату в комплексі дорівнює 1 : 2, тобто в даних умовах утворюється комплекс $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$. З рівняння константи нестійкості цього комплексу розраховували концентрацію вільних іонів $\text{Pb}(\text{II})$:

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{вільн}} = 4,51 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2, \quad (6)$$

де $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] = C_{\text{Pb}} - [\text{Pb}(\text{СФАЗ})]$.

Концентрацію іонів $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ розраховували за формулою:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,54 \cdot (C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - 2[\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]), \quad (7)$$

що виводиться із залежності: $C_{\text{незв}} = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, зважаючи на K_2 щавлевої кислоти [1,5]. На основі отриманих даних будували графік залежності $A = f([\text{Pb}^{2+}])$ і графічно інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів плумбуму для системи $\text{Pb} - \text{СФАЗ} - \text{R}$ (рис. 2).

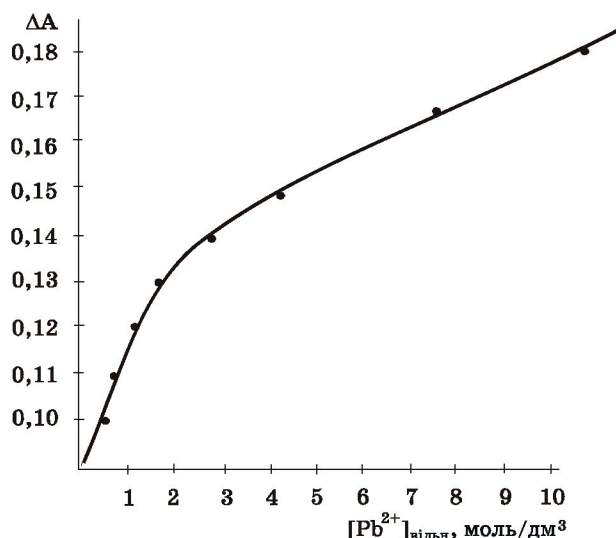


Рис. 2. Залежність $A = f([\text{Pb}^{2+}]_{\text{вільн}})$ ($\text{pH} 3,0$; $C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{СФАЗ}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{R}} = (0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,05$ моль/дм³).

Рівноважну концентрацію лейцину визначали у вигляді різниці $[\text{R}]_{\text{вільн}} = C_{\text{R}} - [\text{Pb}(\text{R})_n]$ і аналогічно $[\text{Pb}(\text{R})_n] = C_{\text{Pb}} - [\text{Pb}(\text{СФАЗ})]$. Концентрацію $[\text{Pb}(\text{СФАЗ})]$ знаходили фотометрично. Результати обробляли методом математичної статистики. Встановлено, що середнє значення константи рівноваги комплексу $\lg \beta_2 = 7,81 \pm 0,03$

Враховуючи дані літератури [3,7,8], можна зробити наступні припущення щодо залежності впливу координованих груп на стійкість утворюваного комплексу. До складу лейцину входять карбоксильна і аміно-групи. В даному випадку можна очікувати, що координація $\text{Pb}(\text{II})$ з двома молекулами лейцину буде здійснюватися по атомам нітрогену аміно-груп і атомам оксигену внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох 5-членних циклів.

Висновки. За допомогою метал-індикаторного методу вивчено комплексоутворення плумбуму з амінокислото-лейцином, яка входить до складу істівних грибів.

Встановлено, що в оптимальних умовах: $C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{СФАЗ}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH} 3,0$, $C_{\text{R}} = (0,5 - 6,0) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ утворюється комплексна сполука $[\text{Pb}(\text{R})_2]^0$, стійкість якої характеризується константою рівноваги реакції комплексоутворення $\lg \beta_2 = 7,81 \pm 0,03$. Плумбум зв'яже 2 молекули лейцину за рахунок заміщення гідрогену в карбоксильних групах і координації з атомами нітрогену аміногруп.

Кількісні характеристики стійкості дослідженого комплексу свідчать про можливість використання істівних грибів, вирощених на екологічно чистих ґрунтах, для зв'язування і виведення плумбуму з організму людини. Тобто нові харчові продукти з таких грибів повинні володіти протекторними властивостями щодо цього металу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Альберт А., Сергент Е. Константи іонізації кислот і основ: Пер. с англ. М.: Наука, 1964. — 179 с.
2. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл — индикаторный метод изучения комплексов в растворе. — К.: Наукова думка, 1969. — 100 с.
3. Биологические аспекты координационной химии / Под. Ред. К.Б. Яцимирского. — К.: Наукова думка, 1979. — 263 с.
4. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Определение свинца (II) в питьевой воде с по-

мощью сульфоназо III. // Химия и технология воды. — Т. 24, № 6. — С. 558—561.

5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 475 с.

6. *Методы* анализа чистых химических реактивов. — М.: Химия, 1984. — 280 с.

7. *Методы* и достижения бионеорганической химии / Под ред. К. Мак Олиффа. — М.: Мир, 1978. — 390 с.

8. *Неорганическая биохимия* / Под ред. Эйхгорна Г. — М.: Мир, 1978. — т. 2. — 736 с.

9. *Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье*

и пищевых продуктах СанПиН. 43-123-4089-56. М.: Минздрав СССР, 1986. С. 11.

10. *Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ. — Л.: Химия, 1981. — 622 с.

11. *Полянский Н.Г.* Аналитическая элементов. Свинец. — М.: Наука, 1986. — 352 с.

12. *Штокало М.Й., Костенко Є.Є., Бутенко О.М.* Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз. — Вінниця.: Нова книга, 2005. — 95с.

Надійшла до редколегії 12.02.09 р.