

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПЛЮМБУМУ (II) З МЕТІОНІНОМ

Є. КОСТЕНКО, Г. БІЛА,
кандидати хімічних наук
В. КОВБАСА,
доктор технічних наук
В. ТЕРЛЕЦЬКА,
кандидат технічних наук
І. ЗІНЧЕНКО,
асистент
А. БОДНАР,
магістр
Національний університет
харчових технологій

За допомогою метал-індикаторного методу вивчено комплекс плюмбуму з метіоніном за рівновагою з металохромним індикатором сульфоназо III. Встановлено склад і стійкість комплексної сполуки

У пошуках сировини для створення нових харчових продуктів лікувально-профілактичної дії, основні компоненти яких мають протекторні властивості щодо токсичних речовин, досліджували шампінйони. Встановлено, що крім інших важливих компонентів до складу цих грибів входять 17 амінокислот та їх фрагментів. Тому важливо було дослідити зв'язуючу здатність останніх щодо такого токсичного металу як плюмбум (II). З цією метою вивчали комплексоутворення Pb (II) з метіоніном.

У НАУКОВИХ публікаціях відсутні дані щодо кількісних характеристик складу й стійкості плюмбуму (II) з метіоніном. У нашому експерименті 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 комплексно метричним методом [10]. У роботі вико-

ристовували водний розчин сульфоназо III (СФАЗ) чистий для аналізу (Chemapol).

За допомогою HNO₃, HCl, H₂C₂O₄, NaOH, NaCl, етанол особливо чистий 0,1 моль/см³ розчин метіоніну (R) готували розчиненням точної наважки фармацевтичного препарату у воді.

Концентрацію метіоніну у рівноважних розчинах визначали титриметрично за допомогою 0,1 М розчину NaOH [9], який стандартизували за щавлевою кислотою.

1,0 моль/см³ розчини нітратної та хлоридної кислот готували розведенням концентрованих розчинів; 0,1 моль/см³ H₂C₂O₄ го-



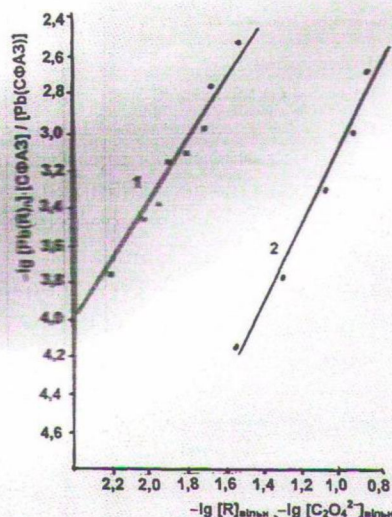


Рис. 1. Зсув рівноваги в системах Pb — СФАЗ — R (1) і Pb(СФАЗ) — H₂C₂O₄ (2) (рН 3,0; C_{Pb}=5,0·10⁻⁵, C_{СФАЗ}=2,0·10⁻⁴, CR=(0,2-1,8)·10⁻², CH₂C₂O₄=0,05 моль/дм³).

тували з фіксаналу. Воду очищали за методом аналізу чистих хімічних реактивів [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_{опт}), використовуючи кварцеві кювети з l = 3 см відносно контрольної проби (H₂O). Кислотність розчинів контролювали іоніміром И-160 із скляним електродом.

Комплексоутворення в системах досліджували методом молекулярно-абсорбційного спектрального аналізу [11], а плумбуму з метіоніном — за допомогою метал-індикаторного методу [2].

Склад комплексу визначали за методом зсуву рівноваги: у вісім каліброваних мірних пробірок місткістю 10,0 см³ з притертою пробкою додавали по 0,5 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину Pb(NO₃)₂, різні кількості 0,1 моль/дм³ розчину метіоніну, 1,0 см³ 0,01 моль/дм³ розчину HNO₃, 2,0 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину СФАЗ, доводили загальний об'єм суміші до 10,0 см³ дистильованою водою і перемішували. Оптичну густину розчинів ви-

мірювали через 45 хвилин у кюветі з l = 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. Встановили, що метіонін реагує з Pb (II), утворюючи безбарвну комплексну сполуку, яка поглинає світло в далекій ультрафіолетовій ділянці спектру.

Як індикаторний використали комплекс Pb (II) з СФАЗ. Pb (II) утворює із СФАЗ комплексну сполуку фіолетового кольору. Основні оптичні характеристики та умови утворення забарвленого комплексу наступні: λ_{опт} = 700 нм; рН — 2,5–4,0, ε = 48000, співвідношення компонентів в комплексі становить 1:1 [4]. Забарвлення розчинів триває протягом п'яти хвилин і стійке впродовж доби. При внесенні до індикаторної системи метіоніну забарвлення її послаблюється, що зумовлено утворенням безбарвного комплексу плумбуму з амінокислотою.

Як критерій оцінки відносно стійкості комплексу Pb (II) з метіоніном використовували концентрацію ліганда, яка необхідна для знебарвлення первісного кольору розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі [Pb²⁺]_{вільн} = 2,7·10⁻¹⁰ моль/дм³. Останню величину знаходили вивченням рівноваги в системі Pb-СФАЗ-

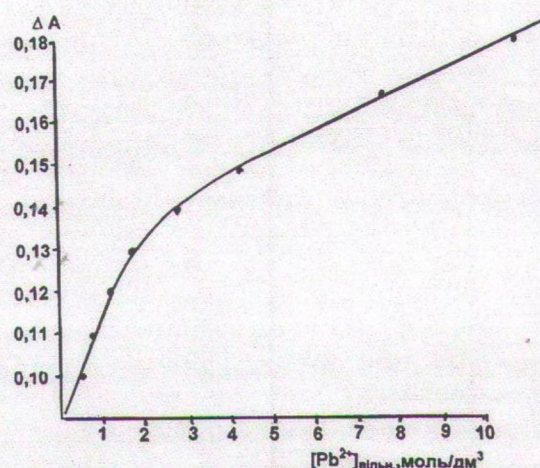


Рис. 2. Залежність A=f([Pb²⁺]_{вільн}) (рН 3,0; C_{Pb}=5,0·10⁻⁵, C_{СФАЗ}=2,0·10⁻⁴, C_R=(0,2-1,8)·10⁻², CH₂C₂O₄=0,05 моль/дм³).

H₂C₂O₄, оскільки в наукових публікаціях є відомості щодо стійкості оксалатних комплексів плумбуму [5]. На підставі отриманих даних будували графік залежності оптичної густини від концентрації амінокислоти, звідки графічною інтерполяцією визначали концентрацію метіоніну, необхідну для створення в системі згаданої концентрації іонів Pb (II), незв'язаних у комплекс. Ця величина дорівнює 0,65·10⁻² моль/дм³ за умов, що C_{Pb}=5,0·10⁻⁵ моль/дм³, C_{СФАЗ}=2,0·10⁻⁴ моль/дм³, рН — 3,0.

Процес взаємодії індикаторного комплексу плумбуму і СФАЗ з метіоніном схематично описується рівнянням Pb · СФАЗ + n R = Pb(R)_n + СФАЗ. (1)

Константа рівноваги цієї реакції —

$$K_p = \frac{[Pb(R)_n] \cdot [CFA3]}{[Pb(CFA3)] \cdot [R]^n}. \quad (2)$$

Після логарифмування і математичних перетворень вона має вигляд:

$$\lg[Pb(R)_n] \cdot [CFA3] / [Pb(CFA3)] - n \lg[R] + \text{const} = 0, \quad (3)$$

де n — кількість координованих молекул ліганда.

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

Далі визначали умовну константу рівноваги реакції утворення комплексу плумбуму з метіоніном:

Кількісні характери-

стики стійкості дос-

лідженого комплексу

свідчать про можли-

вість використання

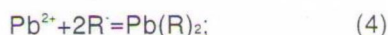
їстівних грибів, ви-

рощених на екологіч-

но чистих ґрунтах,

для створення нових

харчових продуктів



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

Концентрацію вільних іонів плумбуму знаходили, вивчаючи зсув рівноваги в системі $\text{Pb}(\text{CFAZ}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Результати встановлення складу оксалатного комплексу плумбуму в умовах рівноваги з CFAZ наведені на рис. 1. З нього видно, що співвідношення плумбуму й 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 $\text{Pb}(\text{II})$:

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

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

Концентрацію іонів $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ розраховували за формулою: $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,54 \cdot (\text{C}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} - 2[\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])$, (7)

яку виводять із залежності: $C_{\text{незв}} = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, зважаючи на K_2 щавлевої кислоти [5]. На основі одержаних даних будували графік залежності $A=f([\text{Pb}^{2+}])$ і графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів плумбуму для системи Pb-CFAZ-R (рис. 2). Рівноважну концентрацію метіоніну встановлювали різницею $[\text{R}]_{\text{рівн}} = C_{\text{R}} - [\text{Pb}(\text{R})_n]$ і аналогічно $[\text{Pb}(\text{R})_n] = C_{\text{Pb}} - [\text{Pb}(\text{CFAZ})]$. Концентрацію $[\text{Pb}(\text{CFAZ})]$ знаходили фотометрично. Результати обробляли методом математичної статистики. Встановлено, що середнє значення константи рівноваги комплексу $\lg \beta_2 = 9,38 \pm 0,07$.

Враховуючи дані опублікованих досліджень [3,7,8], можна зробити припущення щодо залежності впливу координованих груп на стійкість утворюваного комплексу. Метіонін — моноамінокарбонова кислота $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, до складу якої входить сульфур, карбоксильна і аміно-групи. У даному випадку можна очікувати, що координація $\text{Pb}(\text{II})$ з двома молекулами метіоніну здійснюватиметься за атомами нітрогену аміно-груп і атомами оксигену внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох п'ятичленних циклів.

Таким чином, за допомогою метал-індикаторного методу вивчено комплексоутворення плумбуму з амінокислотою — метіоніном, яка входить до складу їстівних грибів.

Встановлено, що в оптимальних умовах ($C_{\text{Pb}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{CFAZ}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $\text{pH} = 3,0$, $C_{\text{R}} = (0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) утворюється комплексна сполука $[\text{Pb}(\text{R})_2]^0$, стійкість якої характеризується константою рівноваги реакції комплексоутворення $\lg \beta_2 = 9,38 \pm 0,07$.

Кількісні характеристики стійкості дослідженого комплексу свідчать про можливість використання їстівних грибів, вирощених на екологічно чистих ґрунтах, для створення нових харчових продуктів, які, крім поживної цінності, мають протекторні властивості щодо плумбуму. ■

Список літератури.

1. Альберт А., Сергент Е. Константи іонізації кислот і основ: Пер. с англ. М.: Наука, 1964.
2. Бабко А.К., Штокало М.Й. Металл — индикаторный метод изучения комплексов в растворе. — К.: Наукова думка, 1969.
3. Биологические аспекты координационной химии / Под. Ред. К.Б. Яцимирского. — К.: Наукова думка, 1979.
4. Костенко Е.Е., Христиансен М.Г., Бутенко Е.Н. Определение свинца (II) в питьевой воде с помощью сульфоназо III. // Химия и технология воды. — Т. 24, № 6. — 2002. — С. 558–561.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979.
6. Методы анализа чистых химических реактивов. — М.: Химия, 1984.
7. Методы и достижения бионеорганической химии / Под ред. К. Мак Олиффа. — М.: Мир, 1978.
8. Неорганическая биохимия / Под ред. Эйхгорна Г. — М.: Мир, 1978. — т.2.
9. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. — Л.: Химия, 1981.
10. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. — М.: Наука, 1986.
11. Штокало М.Й., Костенко Е.Е., Бутенко О.М. Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз. — Вінниця.: Нова книга, 2005.