

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

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПЛЮМБУМУ (II) З ВАЛІНОМ

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

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

Пошук сировини рослинного походження для створення нових видів харчової продукції лікувально-профілактичної дії, що крім поживної цінності має протекторні властивості щодо токсичних речовин, є важливим напрямком наукових досліджень в харчовій промисловості.

Тому роботи, що пов'язані з удосконаленням відомих технологій отримання таких продуктів, які передбачають планування цих процесів на базі глибоких теоретичних досліджень хімізму зв'язування токсикантів основними компонентами нових харчових продуктів є актуальним.

Серед багатьох такі рослини як їстівні гриби є перспективним об'єктом для створення нових харчових продуктів. Відомо, що печериці, шампінйони тощо, є джерелом великої кількості різних поживних речовин. Зокрема, до їх складу входять 17 амінокислот. З іншого боку відома акумулююча дія грибів по відношенню до деяких речовин, зокрема металів. Тому важливо було дослідити взаємодію останніх з амінокислотами з метою отримання кількісних характеристик для планування нових харчових продуктів, що володіють протекторними властивостями щодо металів, вміст яких обов'язково контролюється у всіх харчових об'єктах при оцінці їх якості [7].

Зокрема було цікаво дослідити зв'язуючу здатність останніх щодо такого токсичного металу як плюмбум (II). З цієї метою було вивчено комплексоутворення Pb (II) з валіном. В літературі відсутні дані щодо складу і стійкості утворюваного комплексу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

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 комплексометричним методом [11].

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

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

0,1 моль/см³ розчин валіну (R) готували розчиненням точної наважки фармацевтичного препарату у воді. Концентрацію валіну 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.

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

Key words: complexformation, aminoacid, Lead, protector properties.

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_{опт}), використовуючи кварцеві кювети з ℓ = 3 см відносно контрольної проби (H₂O). Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом.

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

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

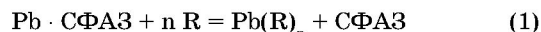
Склад комплексу визначали за методом зсуву рівноваги: у 8 каліброваних мірних пробірок місткістю 10,0 см³ з притертим корком вносили по 0,5 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину Pb(NO₃)₂, різні кількості 0,1 моль/дм³ розчину валіну, 1,0 см³ 0,01 моль/дм³ розчину HNO₃, 2,0 см³ 10⁻³ моль/дм³ розчину СФАЗ, доводили загальний об'єм суміші до 10,0 см³ дистильованою водою і перемішували. Оптичну густину розчинів вимірювали через 45 хвилин в 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.

Нами встановлено, що Pb (II) утворює з валіном безбарвну комплексну сполуку, яка поглинає світло в далекій ультрафіолетовій області спектру. В якості метал-індикаторної системи використали комплекс Pb (II) з СФАЗ. Pb (II) утворює з СФАЗ комплексну сполуку фіолетового кольору. Основні характеристики та умови утворення забарвленого комплексу: λ_{опт} = 700 нм; рН 2,5 – 4,0, ε = 48000. Для повного зв'язування металу в комплекс потрібен чотирьохкратний надлишок СФАЗ, що використовували в подальших дослідженнях [4].

Якщо до забарвленого комплексу Pb-СФАЗ додавати валін в діапазоні концентрацій (0,2 – 1,8) × 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 валіном використовували концентрацію ліганда, що необхідна для обезбарвлювання первісного забарв-

лення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі $[Pb^{2+}]_{\text{вільн}} = 2,7 \times 10^{-10}$ моль/дм³. Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системі Pb–СФАЗН₂С₂О₄. На основі отриманих даних будували графік залежності оптичної густини від концентрації амінокислоти. Потім графічною інтерполяцією визначали концентрацію валіну, яка необхідна для створення в системі згаданої концентрації іонів Pb (II), що не зв'язані у комплекс. Ця величина виявилась рівною $0,75 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ за умов $CPb = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $ССФАЗ = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, рН 3,0.

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



Константа рівноваги цієї реакції –

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

Після логарифмування і математичних перетворень має вигляд:

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

де n — кількість координованих молекул ліганда.

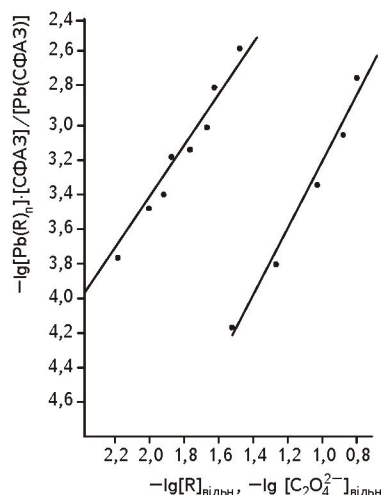
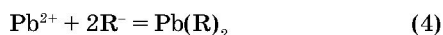


Рис. 1 — Зсув рівноваги в системах Pb – СФАЗ – R (1) і Pb(СФАЗ) – Н₂С₂О₄ (2) (рН 3,0; $C_{Pb} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{СФАЗ} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $C_R = (0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$, $C_{Н_2C_2O_4} = 0,05$ моль/дм³).

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

Далі були визначена умовна константа рівноваги реакції утворення комплексу плюмбуму з валіном наступним чином.



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

Концентрацію вільних іонів плюмбуму знаходили, вивчаючи зсув рівноваги в системі Pb(СФАЗ) — Н₂С₂О₄. Результати встановлення складу оксалатного комплексу плюмбуму в умовах рівноваги з СФАЗ наведені на рис. 1.

Видно, що співвідношення плюмбуму і оксалату в комплексі дорівнює 1 : 2, тобто в даних умовах утворюється комплекс $Pb(C_2O_4)_2^{2-}$. З рівняння константи нестійкості цього комплексу розраховували концентрацію вільних іонів Pb (II):

$$[Pb^{2+}]_{\text{вільн}} = 4,51 \cdot 10^{-6} \cdot [Pb(C_2O_4)_2] / [C_2O_4^{2-}]^2, \quad (6)$$

де $[Pb(C_2O_4)_2] = C_{Pb} - [Pb(СФАЗ)]$.

Концентрацію іонів $[C_2O_4^{2-}]$ розраховували за формулою:

$$[C_2O_4^{2-}] = 0,54 \cdot (C_{H_2C_2O_4} - 2[Pb(C_2O_4)_2]), \quad (7)$$

що виводиться із залежності: $C_{\text{незв}} = [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$, зважаючи на K_2 щавлевої кислоти [1,5]. На основі отриманих даних будували графік залежності $A = f([Pb^{2+}])$ і графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів плюмбуму для системи Pb–СФАЗ–R (рис. 2). Рівноважну концентрацію валіну визначали у вигляді різниці $[R]_{\text{рівн}} = C_R - [Pb(R)_n]$ і аналогічно $[Pb(R)_n] = C_{Pb} - [Pb(СФАЗ)]$. Концентрацію $[Pb(СФАЗ)]$ знаходили фотометрично. Результати обробляли методом математичної статистики. Встановлено, що середнє значення константи рівноваги комплексу $\lg \beta_2 = 9,37 \pm 0,08$.

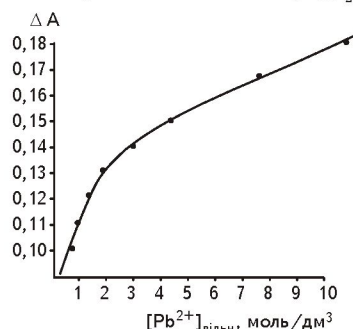


Рис. 2. Залежність $A = f([Pb^{2+}]_{\text{вільн}})$ (рН 3,0; $C_{Pb} = 5,0 \cdot 10^{-5}$, $C_{СФАЗ} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $C_R = (0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$, $C_{H_2C_2O_4} = 0,05$ моль/дм³).

Враховуючи дані літератури [3,7,8], можна зробити наступні припущення щодо залежності впливу координованих груп на стійкість утворюваного комплексу. Валін є моноамінокарбоновою кислотою складу $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$. В даному випадку можна очікувати, що координація Pb (II) з двома молекулами валіну буде здійснюватися по атомам нітрогену аміно-груп і атомам кисню внаслідок заміщення гідрогену в карбоксильних групах з утворенням двох 5-членних циклів.

Висновки. Вивчено комплексоутворення плюмбуму з амінокислотою — валіном, яка входить до складу їстівних грибів.

Встановлено, що в оптимальних умовах: $CPb = 5,0 \times 10^{-5}$ моль/дм³, $ССФАЗ = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, рН 3,0, $CR = (0,2 - 1,8) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ утворюється комплексна сполука $[Pb(R)_2]^0$, стійкість якої характеризується константою рівноваги реакції комплексоутворення $\lg \beta_2 = 9,37 \pm 0,08$.

Кількісні характеристики стійкості дослідженого комплексу свідчать про можливість використання їстівних грибів, вирощених на екологічно чистих ґрунтах, для зв'язування і виведення плюмбуму з організму людини.

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 — індикаторний 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 помощью сульфазо III. // Химия и технология

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 химия 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. — 95 с.

Надійшла до редколегії 15.10.09 р.