

Соединения лейцина с катионами меди (II) в водных растворах

Лариса П. Бондарева¹ larbon@mail.ru
 Елена В. Русина¹ aleona.rusina@yandex.ru
 Диана В. Овсянникова¹ odv85@bk.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Строение альфа-аминокислот обуславливает возможность образования большого количества форм координационных соединений с катионами металлов. В реакциях комплексообразования с катионами металла могут участвовать все формы аминокислоты: протонированные образуют с ионами металлов аддукты за счет координации с неподеленными электронными парами атомов кислорода карбоксильной группы, константы устойчивости таких комплексов невелики, и они обычно подобны сольватоккомплексам; биполярная и депротонированная формы образуют не только аддукты, но и внутрикомплексные соединения. Изучение равновесий в системе аминокислота-катион металла наиболее часто проводят потенциометрическими и спектрофотометрическими методами, позволяющими быстро, с хорошей воспроизводимостью определять равновесные концентрации и состав раствора без смещения химического равновесия. В литературе достаточно подробно изучено хелатное соединение лейцина с катионами меди (II), образующееся в щелочной среде, с показателями констант устойчивости 7,89 и 6,45. В настоящей работе проведено изучение условий комплексообразования в нейтральных водных растворах в системе, содержащей алифатическую аминокислоту L, D лейцин и катионы меди (II). Различие в длинах волн, соответствующих максимальной оптической плотности, свидетельствует об изменении состава водного раствора и присутствии соединений лейцина меди. Спектрофотометрическим методом изомольных серий доказано существование комплексного соединения между биполярными ионами лейцина и катионами меди (II) в нейтральных водных растворах состава $(CuLeu_4)^{2+}$. Для определения констант устойчивости использовали метод Я. Бьеррума со следующими допущениями: аминокислота рассматривалась как одноосновная слабая кислота, константа устойчивости комплексного соединения рассчитывалась, как среднее значение для всех функциональных групп лейцина. Определенный в работе показатель константы устойчивости протонированного соединения состава $(CuLeu_4)^{2+}$ равен $4,27 \pm 0,21$.

Ключевые слова: L, D лейцин, катионы меди(II), константа устойчивости, протонированные комплексы

The compounds of leucine with copper (II) cations in aqueous solutions

Larisa P. Bondareva¹ larbon@mail.ru
 Elena V. Rusina¹ aleona.rusina@yandex.ru
 Diana V. Ovsyannikova¹ odv85@bk.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. The structure of alpha-amino acids offers the possibility of the formation of a large number of forms coordination compounds with cations of metals. All forms of amino acids can participate in complexation reactions with metal cations: protonated form with metal ions adducts by coordinating with unshared electron pairs of oxygen atoms of carboxyl groups, the stability constants of such complexes are small and they usually like solvate complexes; bipolar and deprotonated forms not only adducts, but also chelation. The study of equilibrium in the system of amino acid - metal cation are most often carried out potentiometric and spectrophotometric methods, allowing fast, with good reproducibility to determine the equilibrium concentration and composition of the solution without displacement of the chemical equilibrium. In the literature, a chelate compound of leucine with copper (II) cations, formed in an alkaline medium with stability constants of 7.89 and 6.45, has been studied in sufficient detail. This paper presents a study of the conditions of complex formation in neutral aqueous solutions in the system containing aliphatic amino acid L, D-leucine and copper cations (II). The difference in the wavelengths corresponding to the maximum optical density indicates a change in the composition of the aqueous solution and the presence of copper leucinate compounds. The existence of a complex compound between bipolar leucine ions and copper (II) cations in neutral aqueous solutions of the composition $(CuLeu_4)^{2+}$ was proved by the spectrophotometric method of isomolar series. For the determination of stability constants using the method of J. Bjerrum with the following assumptions: an amino acid was regarded as monobasic weak acid, the stability constant of complex compounds was calculated as the average of all functional groups of leucine. Defined in the work a measure of stability constants protonated compounds composition $(CuLeu_4)^{2+}$ is equal to 4.27.

Keywords: L, D-leucine, cations of copper(II), the stability constant, protonated complexes

Введение

Большинство органических лигандов, являющихся аналогами природных соединений, способны взаимодействовать с катионами переходных металлов, имеют в своем составе кислород- и/или азот – содержащие группы, за счет которых и возможна координация. При этом координация может осуществляться различными способами, что связано как со строением молекулы лиганда, так и с влиянием условий

протекания реакции комплексообразования, в частности с pH среды или соотношение концентраций металл – лиганд [1–2].

Строение α-аминокислот обуславливает возможность образования большого количества форм координационных соединений с катионами металлов. Согласно данным рентгено-структурного анализа карбоксильная группа может давать девять форм связывания молекулы аминокислоты с катионом металла [3].

Для цитирования

Бондарева Л.П., Русина Е.В., Овсянникова Д.В. Соединения лейцина с катионами меди (II) в водных растворах // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 4. С. 175–180. doi:10.20914/2310-1202-2017-4-175-180

For citation

Bondareva L.P., Rusina E.V., Ovsyannikova D.V. The compounds of leucine with copper (II) cations in aqueous solutions. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol. 79. no. 4. pp. 175–180. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-4-175-180

В реакциях комплексообразования с катионами металла могут участвовать все формы аминокислоты. Протонированные образуют с ионами металлов аддукты за счет координации с неподеленными электронными парами атомов кислорода карбоксильной группы, константы устойчивости таких комплексов невелики, и они обычно подобны сольватоккомплексам. Биполярная и депротонированная формы образуют не только аддукты, но и внутрикомплексные соединения. Депротонированная форма при комплексообразовании, как правило, не доступна из-за протекания при $\text{pH} > 6$ гидролиза ионов d-элементов. Однако хелатообразование может приводить к смещению равновесия в сторону депротонированной формы, кроме того, некоторые катионы переходных металлов способны вытеснять ионы водорода. Самым распространенным типом координации аминокислот без дополнительных донорных групп с d-элементами в твердых комплексах является глицин-подобный (через атом азота α -аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы) пятичленный хелатный узел [4–7]. Другим способом координации катионов металлов аминокислотами без дополнительных донорных групп является связь через бидентатно-мостиковую карбоксильную группу, в то время как атом азота не участвует в координации. При этом образуются димерные, тримерные, тетрамерные и полимерные соединения [8].

Для определения состава и устойчивости комплексов можно использовать практически любое, функционально связанное с комплексообразованием, свойство металла, лиганда или системы в целом. Изучение равновесий в системе аминокислота – катион металлов наиболее часто проводят потенциометрическими и спектрофотометрическими методами, позволяющими быстро, с хорошей воспроизводимостью определять равновесные концентрации и состав раствора без смещения химического равновесия. Полученные экспериментальные данные дают возможность рассчитывать константы равновесия реакций в указанных системах.

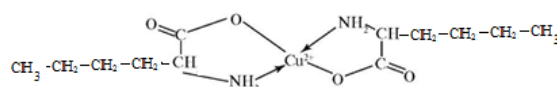
Кроме того, в сточных и природных водах могут одновременно содержаться катионы переходных металлов и органические соединения, способные связываться между собой. Данное обстоятельство затрудняет контроль содержания тяжелых металлов в воде [9]. В связи с этим, целью работы стало определение состава и устойчивости аминокислотного комплекса лейцина с катионами меди (II) в нейтральном водном растворе.

Материалы и методы исследования

Изучение условий комплексообразования в нейтральных водных растворах проводили на примере системы, содержащей алифатическую аминокислоту L, D-лейцин и нитрат меди(II).

Лейцин (2-амино-4-метилпентановая кислота) ограниченно растворяется в воде (растворимость в 100 г. воды при 25°C – 2,19 г.). Значения характеризующие кислотные свойства карбоксильной группы лейцина – $\text{p}K_{a1} = 2,4$; характеризующие кислотность аминогруппы – $\text{p}K_{a2} = 9,6$, изоэлектрическая точка – 6,0.

Достаточно подробно изучено комплексное соединение лейцина с катионами меди (II), образующееся в щелочной среде, и имеющее показатели константы устойчивости $\lg\beta_1 = 7,89$ и $\lg\beta_2 = 6,45$ [10].



Исследование образования аминокислотного комплекса проводились спектрофотометрическим и потенциометрическим методами.

Для определения состава соединения лейцина с медью использовали спектрофотометрический метод изомольярных соотношений, основанный на определении отношения концентраций реагирующих веществ, соответствующих образуемому комплексному соединению. Спектры электронного поглощения исследуемых растворов получали на спектрофотометре UV-mini 1240 (Shimadzu, Япония) при длинах волн 190–1100 нм в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм. Спектры поглощения раствора лейцина и раствора лейцина с внесенным раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ получали относительно раствора сравнения – бидистиллированной воды.

Для определения устойчивости соединения лейцина с медью использовали потенциометрический метод. Кривые титрования, полученные при одинаковых концентрациях иона водорода и лиганда в присутствии и в отсутствии ионов металла, наиболее наглядно отражают протекание равновесных реакций и представляют весомую информацию о составе и ряде устойчивости образующихся комплексов. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре «рН-150 М». Титровали исходный раствор лейцина и раствор комплексного соединения лейцина с медью установленного состава. Для этого в стакан вносили 25 см^3 лейцина с концентрацией $0,1\text{ моль/дм}^3$, из градуировочной бюретки последовательно вводили по $0,5\text{ см}^3$ раствора NaOH с концентрацией $0,05\text{ моль/дм}^3$. После введения каждой порции раствора NaOH и перемешивания определяли значение рН раствора до установления постоянного значения. Затем проводили в тех

же условиях титрование лейцина раствором HCl с концентрацией 0,05 моль/дм³. При pH-метрическом титровании комплексного соединения в стакан вносили 10 см³ раствора лейцина с концентрацией 0,1 моль/дм³ и 10 см³ раствора нитрата меди(II) с концентрацией 0,05 моль/дм³.

Результаты и обсуждение

Для установления возможности существования соединений лейцина с катионами меди (II) в нейтральных растворах, получили спектры поглощения в интервале pH от 2 до 6 (рисунок 1).

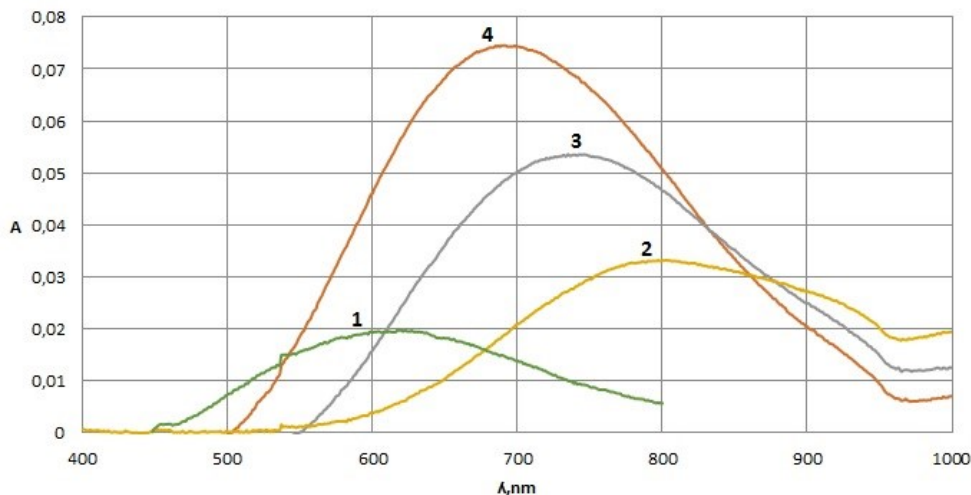


Рисунок 1. Спектры поглощения водных растворов лейцина с нитратом меди, при различных pH: 1 – при pH 2,06; 2 – pH 4,00; 3 – pH 5,00; 4 – pH 6,00

Figure 1. Absorption spectra of aqueous solutions of leucine with copper nitrate at various pH: 1 – at a pH of 2.06; 2 – pH 4,00; 3 – pH 5.00; 4 – pH 6,00

В спектре поглощения алифатической аминокислоты, не содержащей хромофорных и ауксохромных групп, характеристическая длинноволновая полоса поглощения отсутствует. Максимумы поглощения возникают лишь в присутствии окрашенных катионов меди. Различие в длинах волн, соответствующих максимальной оптической плотности, свидетельствует об изменении состава водного раствора и присутствии соединений лейцината меди [11].

Для определения состава соединений лейцина с ионами меди (II) применен спектрофотометрический метод и получены спектры поглощения водных растворов с pH 6,0 лейцина с нитратом меди при различном соотношении Leu: Cu²⁺. Установлено, что при соотношениях от 1:1 до 1:10 наблюдаемый максимум поглощения одинаков. Для определения состава комплексного соединения строили его кривую насыщения при длине волны 763 нм, представленную на рисунке 2.

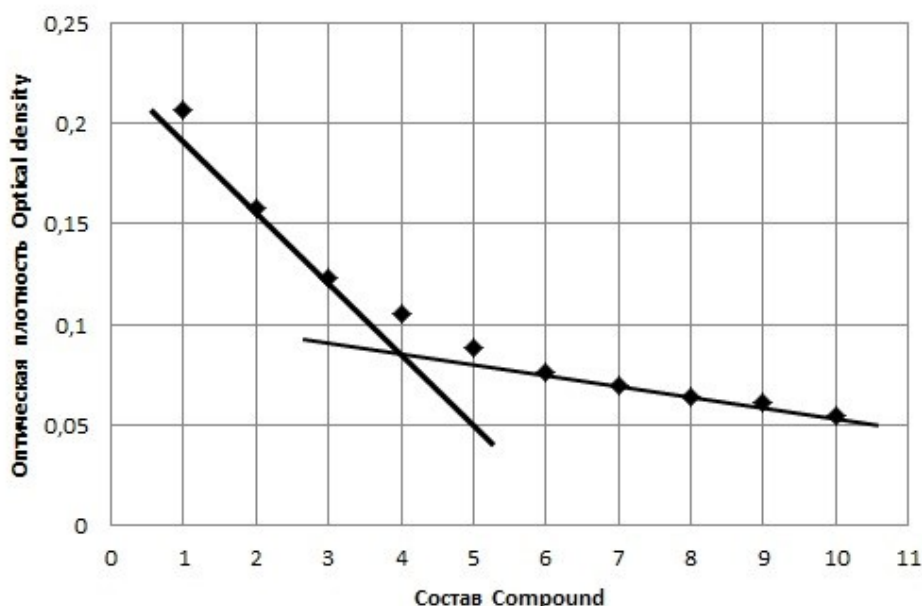


Рисунок 2. Кривая насыщения комплексного соединения [Cu(II)] / [Leu], при $\lambda = 763$ нм

Figure 2. Saturation curve of the complex compound [Cu (II)] / [Leu], at $\lambda = 763$ nm

Соотношение компонентов в комплексе определили проведением перпендикуляра из точки пересечения касательных в области максимума на кривой изомолярной серий. Согласно рисунку 2, в нейтральном растворе образуется неустойчивое комплексное соединение состава $[\text{Cu}^{2+}]: [\text{Leu}] = 1:4$.

Для определения устойчивости протонированного комплекса лейцина с ионами меди

в водных растворах проведены потенциометрические исследования и построены кривые потенциометрического титрования растворов лейцина и его комплексов с медью в широком диапазоне pH. Полученные кривые титрования лейцина и лейцината меди(II), представлены на рисунке 3.

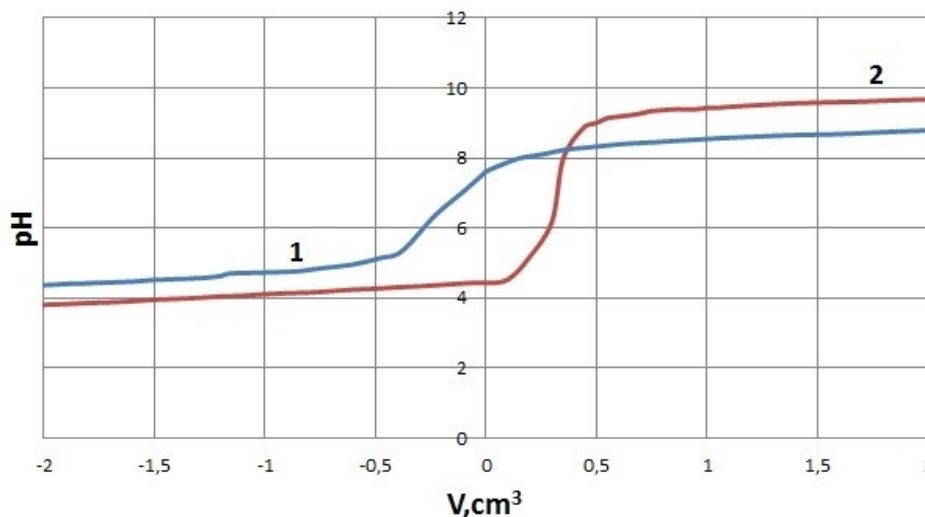


Рисунок 3. Кривые титрования лейцина и лейцината меди (II): 1 – лейцин; 2 – лейцинат меди(II)

Figure 3. Curves titration of leucine and copper (II) leucinate: 1 – leucine; 2 – leucinate of copper (II)

Для определения констант устойчивости использовали метод Я. Бьеррума. Данный метод требует расчета двух функций: свободной концентрации лиганда $[L]$ и функции образования Я. Бьеррума β . Следует отметить, что при использовании данного метода приняты следующие допущения: аминокислота рассматривалась как одноосновная слабая кислота, и константа устойчивости комплекса рассчитывалась как среднее значение для всех функциональных групп лейцина.

Процесс комплексообразования ионов металла с биполярным ионом лейцина может быть выражен в общем виде следующим образом:



Для оценки значения константы устойчивости, необходимо учесть кислотно-основное равновесие лейцина



Константа равновесия данной реакции соответствует константе устойчивости комплекса и может быть выражена уравнением

$$K_{\text{уст.}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{L}^-}}{C_{\text{HL}}} \quad (3)$$

где C_{H^+} – равновесная концентрация замещенных металлом ионов H^+ , исходя из значения pH

в каждой точке титрования; C_{L^-} – равновесная концентрация свободного (незакомплексованного) лиганда; C_{HL} – концентрация связанного с протоном лиганда.

Причем по уравнению материального баланса с учетом степени диссоциации α для нахождения C_{HL} применялось выражение:

$$C_{\text{HL}} = (1 - \alpha) C_{\text{L}}^0 + \alpha C_{\text{L}}^0 \quad (4)$$

где C_{L}^0 – начальная концентрация лейцина.

Рассчитывали степень диссоциации, исходя из закона разбавления Освальда (с учетом принятого допущения):

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C_{\text{L}}^0}{1 - \alpha} \quad (5)$$

где $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации лейцина равная 2,4 [12].

С помощью математических преобразований из формулы (5) получено квадратное уравнение вида

$$\alpha^2 + 2,4\alpha - 2,4 = 0 \quad (6)$$

С учетом того, что α не может быть отрицательной величиной, из двух корней квадратного уравнения был выбран корень, равный 0,9611.

Далее рассчитывали концентрацию свободного лиганда C_L - в системе «лейцин – катионы металла». Для этого выражали C_L - из уравнения (3), а затем подставляли в полученное выражение формулу (4). Таким образом, полученное уравнение для расчёта C_L - имеет вид:

$$C_L = \frac{K_d}{C_{H^+}} \left((1-\alpha) C_L^0 + \alpha C_{H^+} \right), \quad (7)$$

где C_{H^+} – концентрация ионов H^+ , определяемая из значений pH в каждой точке титрования системы «лейцин – катион металла».

Расчёт концентрации лиганда – лейцина проводили по формуле (7), зная исходные концентрации аминокислоты и соли металла.

Согласно методу Я. Бьеррума константу устойчивости комплексного соединения K_n можно рассчитать из значения C_L -, по полному значению среднего координационного числа (n), то есть при $\tilde{n} = n - 0,5$, если отношения двух последовательных констант устойчивости достаточно велики:

$$K_n = \left(\frac{1}{C_L} \right)_{\text{при } \tilde{n}=n-0,5}, \quad (8)$$

где n – число лигандов в комплексе.

Логарифмируя выражение (8), можно получить:

$$\lg K_n = \lg \left(\frac{1}{C_L} \right)_{\text{при } \tilde{n}=n-0,5} = \quad (9)$$

$$= -\lg(C_L)_{\text{при } \tilde{n}=n-0,5} = p(C_L)_{\text{при } \tilde{n}=n-0,5}$$

После сделанных преобразований строили график зависимости $\tilde{n} = f(pC_L)$, так называемую кривую образования, и при значении $\tilde{n} = n - 0,5$ экстраполяцией на ось абсцисс определяли значение $pK_{\text{уст}}$ комплексного соединения лейцина.

Кривая образования комплексного соединения лейцина с нитратом меди состава $(\text{CuLeu}_4)^{2+}$ приведена на рисунке 4.

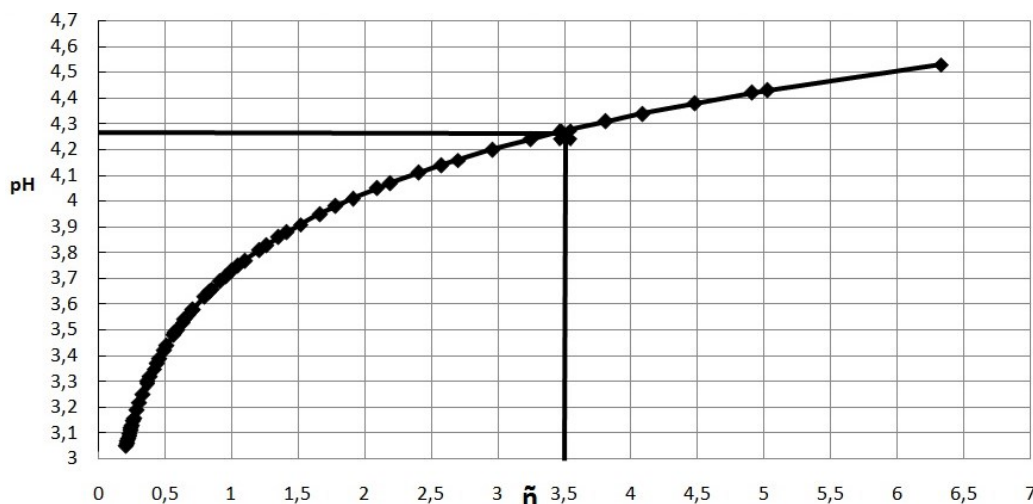


Рисунок 4. Кривая образования комплексного соединения $(\text{CuLeu}_4)^{2+}$

Figure 4. Curve formation of a complex compound $(\text{CuLeu}_4)^{2+}$

Полученная кривая образования плавная, не имеющая ступеней, что подтверждает образование малоустойчивого комплексного соединения. Значения $pK_{\text{уст}}$ получены экстраполяцией на ось абсцисс значения на оси ординат, равного $\tilde{n} = 4 - 0,5 = 3,5$. Таким образом, определено, что показатель константы устойчивости $pK_{\text{уст}}$ равен $4,27 \pm 0,21$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский А.И. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2009. 325 с.
- 2 Sigel H. Metal ions in biological systems. Vol. 2. N.Y.; London: Marcel Dekker, 2014. 360 p.
- 3 Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н. Координационная химия природных аминокислот. М.: Наука, 2007. 247 с.

Заключение

В работе спектрофотометрическим методом изомольярных серий доказано существование комплексного соединения между биполярными ионами лейцина и катионами меди(II) в нейтральных водных растворах состава $(\text{CuLeu}_4)^{2+}$ и методом Бьеррума по потенциометрическим данным рассчитана его константа устойчивости $pK_{\text{уст}} = 4,27 \pm 0,21$.

4 S6vag6, I. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 65. № 5. P. 1029–1080.

5 Chidambarm M.V., Bhattacharya P.K. Studies on mixed amino acid and metal chelates // Acta Chimica. 2012. V.75. № 2. P. 123–128.

6 Reddy G., Sotyanarayana S. Formation constant of complex of some divalent metal ions // Indian J. Chem. 2010. V. 28. № 4. P. 337–339.

7 Li N.C. Study of ternary complexes of Cu(II) involving aliphatic carboxylic acids and amino acids // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 77. P. 5225–5229

8 Панюшкин В.Т., Неудачина Л.К. Физико-химические основы применения координационных соединений. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 124 с.

9 Бондарева Л.П., Селеменев В.Ф. Комплексообразование фосфорорганических биологически активных соединений: монография. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2012. 232 с.

10 Яцмирский К.Б., Крисс Е.Е. Константы устойчивости комплексов металлов с биолгандами. Киев: Наукова Думка, 1979. С. 31–57

11 Григорова Е.В., Бондарева Л.П., Корниенко Т.С. Равновесия метионина в водных растворах // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 12. С. 1988–1992.

12 Berthon G. The Stability Constans of Metal Complexes of Amino Acids with Polar Side Chains. // Pure & App. Chem. 1995. V. 67. №. 7. P. 1117–1240

REFERENCES

1 Skopenko V.V., Tsivadze A. Yu., Savranskii A.I. Koordinatsionnaya khimiya [Coordinating chemistry] Moscow, IKTs "Akademkniga", 2009. 325 p. (in Russian)

2 Sigel H. Metal ions in biological systems. Vol. 2. N.Y.; London: Marcel Dekker, 2014. 360 p.

3 Panyushkin V.T., Bukov N.N., Bolotin S.N. Koordinatsionnaya khimiya prirodnikh aminokislot [Coordination chemistry of natural amino acids] Moscow, Nauka, 2007. 247 p. (in Russian)

4 Sívagó, I. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids. Pure and Applied Chemistry. 2015. vol. 65. no. 5. pp. 1029–1080

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Лариса П. Бондарева к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, larbon@mail.ru

Елена В. Русина студент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, aleona.rusina@yandex.ru

Диана В. Овсянникова к.х.н., инженер-эколог, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, odv85@bk.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Лариса П. Бондарева предложила методику проведения эксперимента

Елена В. Русина написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Диана В. Овсянникова консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 10.10.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 14.11.2017

5 Chidambarm M.V., Bhattacharya P.K. Studies on mixed amino acid and metal chelate. Acta Chimica. 2012. vol. 75. no. 2. pp.123-128.

6 Reddy G. Sotyanarayana S. Formation of the complex of some divalent metal ions // Indian J. Chem. 2010. V.28. No 4. pp.337-339.

7 Li N.C. Study of ternary complexes of Cu (II) involving aliphatic carboxylic acids and amino acids. J. Am. Chem. Soc. 2005. vol. 77. pp. 5225-5229

8 Panyushkin V.T., Neudachina L.K. Fiziko-khimicheskie osnovy primeneniya koordinatsionnykh soedinenii [Physico-chemical basis for the application of coordination compounds] Ekaterinburg, Izd. Ural. Univ., 2014. 124 p. (in Russian)

9 Bondareva L. P., Selemenev V.F. Kompleksoobrazovanie fosfoorganicheskikh biologicheskikh aktivnykh soedinenii [Complexation of organophosphorus biologically active compounds] Voronezh, Nauchnaya kniga, 2012. 232 p.

10 Yatsimirsky K.B., Kriss E.E. Konstanty ustoichivosti kompleksov [Stability constants of metal complexes with bioligands] Kiev, Naukova Dumka, 1979. pp. 31-57. (in Russian)

11 Grigorova E.V., Bondareva LP, Kornienko T.S. Equilibrium of methionine in aqueous solutions. Zhurnal obshchei khimi [Journal of general chemistry] 2010. vol. 80. no. 12. pp. 1988-1992. (in Russian)

12 Berthon G. The Stability Constans of Metal Complexes of Amino Acids with Polar Side Chains. Pure & App. Chem. 1995. vol. 67. no. 7. pp. 1117–1240.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Larisa P. Bondareva Cand. Sci. (Chem.), associate professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, larbon@mail.ru

Elena V. Rusina student, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, aleona.rusina@yandex.ru

Diana V. Ovsyannikova Cand. Sci. (Chem.), engineer-ecologist, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, odv85@bk.ru

CONTRIBUTION

Larisa P. Bondareva proposed a scheme of the experiment

Elena V. Rusina wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Diana V. Ovsyannikova consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.10.2017

ACCEPTED 11.14.2017