

УДК 543:541.1

**рН-Метрическое изучение процессов взаимодействия
редкоземельных элементов с аминокислотами**
**pH-Metric investigation of interaction processes
of rare-earth elements with aminoacids**

Амерханова Ш.К., Бельгибаева Д.С., Шляпов Р.М., Уали А.С.,
Тажимбетова Н.Ж., Алинова А.Д.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Мақалада температура мен иондық күштің кең аралығында DL-триптофан және метионин сияқты амин қышқылдарымен рубидий, стронций, иттрий және цирконий-иондарының комплекстүзу процесстерін рН-метрлік зерттеу нәтижелері келтірілген. Комплекстүзу процестерінің термодинамикасы Гэрни теориясы тұрғысынан талданды. Рубидий және стронцийдің мәндері иттрий мен цирконий иондарынан ерекшеленеді, ол *s*- және *d*-металдардың электрондық құрылымына байланысты. Метиониннен DL-триптофанға ауысқан кезде комплекстердің тұрақтылығы артады, ол триптофан молекуласының бүйіріндегі радикалдың болуына байланысты.

In this article the results of pH-metric investigation of the complex formation processes of rubidium, strontium, yttrium ions and zirconium-ion with amino acids — DL-tryptophan, and methionine in a wide range of temperature and ionic strength are given. The complex formation thermodynamics has been interpreted by the theory of Gerni. The values for rubidium and strontium are very different from the values for yttrium- and zirconylions, which is linked to the electronic structure of *s*- and *d*-metals. The stability constants of complexes are also increasing in the transition from methionine to the DL-tryptophan, due to the presence of side radicals of tryptophan molecule.

Исследование термодинамических свойств в водных растворах аминокислот в большом интервале параметров состояния представляет определенный интерес теоретического и практического плана. Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с органическими лигандами применяются в качестве катализаторов различных реакций. Показано, что высокая склонность к комплексообразованию обусловлена значительными величинами ионных радиусов и льюисовской кислотностью, а также наличием незаполненных *5d*- и *6s*-орбиталей. Однако экспериментального изучения реакций взаимодействия между трифункциональными аминокислотами и ионами редкоземельных элементов, охватывающих достаточно широкий интервал концентраций и температур, практически не проводилось. В связи с этим исследование подобного рода систем является актуальным с научно-теоретической позиции.

Согласно литературным источникам, аминокислоты в растворе ведут себя как биполярные ионы. Следовательно, при высоких и низких рН возможно существование двух форм — анионной и катионной соответственно. В данном случае кислотность среды лежит в интервале 4–10 ед. рН. Поскольку преимущественной формой является анионная, то комплексы имеют состав 1:1 [1], и наиболее оптимальным методом изучения является рН-метрический.

Цель настоящей работы — оценка термодинамической активности редкоземельных элементов по отношению к аминокислотам в процессе формирования комплексов.

Материалы и методы

Для исследования в качестве основного метода было использовано pH-метрическое титрование со стандартной электродной цепью при температурах 298–318 К (шаг 5 К). Константы устойчивости рассчитывали по методу Бьеррума. В качестве исходных солей использовали Rb_2CO_3 , SrCl_2 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, ZrClO_2 марки «ч.д.а.», в качестве фонового электролита — раствор нитрата натрия (с концентрацией 0,1–1 моль/л).

Обсуждение результатов

Из температурной зависимости констант устойчивости (рис. 1) были рассчитаны термодинамические характеристики реакций комплексообразования (табл. 1).

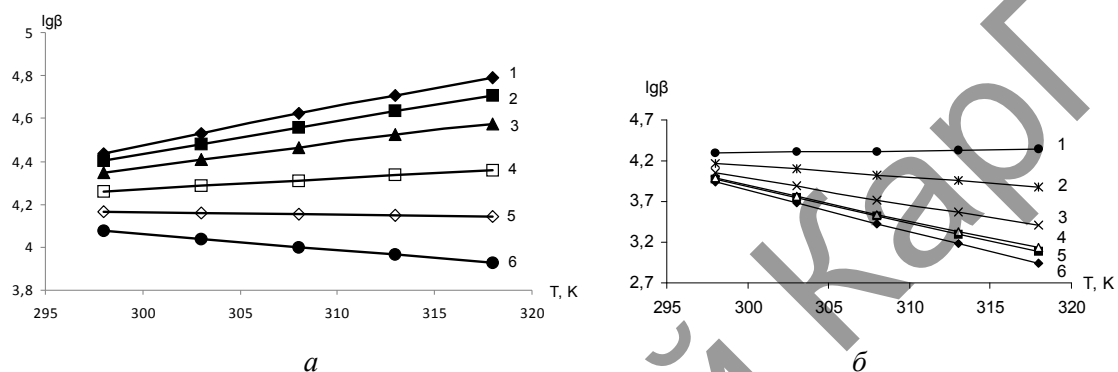


Рис. 1. Изменение констант устойчивости комплексов аминокислот с рубидием (I) с температурой и ионной силой: а) триптофана; б) метионина: 1 — $I = 0$; 2 — $I = 0,1$; 3 — $I = 0,25$; 4 — $I = 0,5$; 5 — $I = 0,75$; 6 — $I = 1$

Таблица 1

Влияние температуры и ионной силы на изменение энтальпии систем Me-L

I	$-\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^0$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^0$, кДж/моль
Ион ZrO^{2+} — метионин					
0,1	280,27	284,32	288,38	292,43	296,48
1	-86,04	-87,284	-88,528	-89,77	-91,02
Ион ZrO^{2+} — DL-триптофан					
0,1	134,01	135,95	137,88	139,82	141,76
1	-32,6	-33,07	-33,54	-34,01	-34,49
Ион Y^{3+} — метионин					
0,1	323,59	328,3	332,95	337,63	342,31
1	-89,40	-90,70	-91,99	-93,28	-94,58
Ион Y^{3+} — DL-триптофан					
0,1	105,94	107,47	109,01	110,54	112,07
1	-28,78	-29,20	-29,62	-30,03	-30,45
Ион Sr^{2+} — метионин					
0,1	-770,26	-778,43	-786,60	-794,78	-802,95
1	34,14	34,50	34,86	35,22	35,58
Ион Sr^{2+} — DL-триптофан					
0,1	-306,48	-309,73	-312,99	-316,24	-319,50
1	-230,36	-232,80	-235,25	-237,69	-240,14
Ион Rb^+ — метионин					
0,1	27,50	27,89	28,29	28,68	29,07
1	2,68	2,72	2,75	2,79	2,82
Ион Rb^+ — DL-триптофан					
0,1	-13,9	-14,11	-14,3124	-14,5169	-14,72
1	6,734	6,83	6,924954	7,020005	7,115

Анализ полученных результатов показал, что уменьшение экзотермичности при возрастании ионной силы для ионов РЗЭ связано с деструкцией комплексов вследствие конкурирующих реакций нитрат ионов с биолигандами. Следовательно, возрастает роль энтропийной составляющей энергии Гиббса, заключающейся в формировании сложных ассоциатов состава ион металла – лиганд – молекулы воды – нитрат-ионы. Возрастание экзотермичности с температурой при низких ионных силах позволяет судить об увеличении реакционной способности иона металла-комплексобразователя и об упрочнении связи с лигандом.

Сравнивая данные по константам устойчивости для метионина и DL-триптофана при ионной силе 0,1, пришли к выводу, что DL-триптофан проявляет низкую активность по отношению к ионам РЗЭ, которая объясняется стерическим влиянием радикала, а именно: низкой доступностью атома азота индольного цикла. В случае метионина присутствие атома серы в цепи увеличивает вероятность связывания иона металла [2]. Наиболее выгодными условиями протекания процесса комплексообразования являются ионная сила 0,1 и температура 318 К.

Установлено, что образование аминокислотных комплексов рубидия в водных растворах при ионной силе, равной 0,1, сопровождается выделением большого количества тепла, причем увеличение температуры только усиливает данный эффект. Следовательно, процесс комплексообразования в изучаемой системе протекает с высокой интенсивностью, посредством связывания ионов металла карбоксильной группой в случае метионина и сульфогруппой для метаниловой кислоты. Однако для иона рубидия, характеризуемого низкой плотностью заряда, имеет место и другой механизм связывания — через атом азота аминокислотной группы.

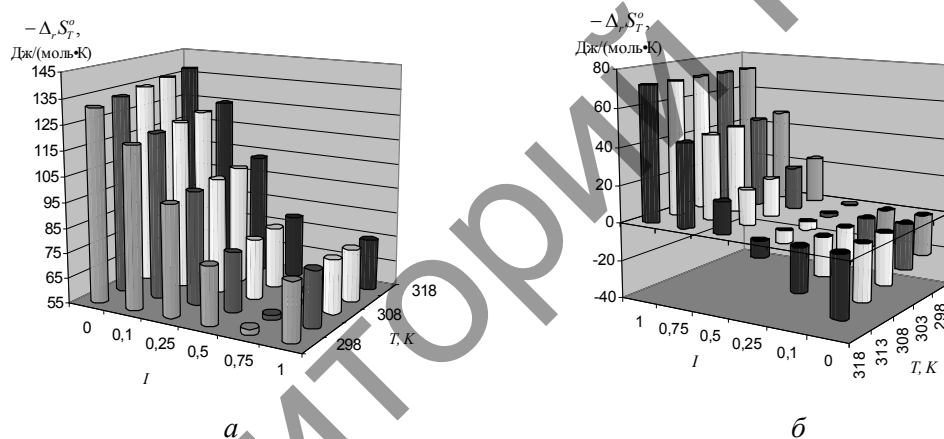


Рис. 2. Энтропийная составляющая энергии Гиббса процессов образования аминокислотных комплексов рубидия (I), с учетом воздействия температуры и ионной силы: а — триптофана; б — метионина

На основании результатов, представленных на рисунке 2, был проведен анализ данных по термодинамике комплексообразования, в основе которого лежит подход, описанный на представлениях Гэрни (табл. 2, 3).

При возрастании температуры наблюдается увеличение эндоэффекта, это связано с перегруппировкой молекул воды в первой и второй гидратных оболочках, т.е. молекулы воды переходят с внутренней оболочки во внешнюю. Это явление наблюдается во всех случаях за исключением метионина при ионной силе 0,1.

Влияние ионной силы на прочность связи металл – лиганд и на общую энтальпию процесса отражается на образовании внешнесферных комплексов, особенно при высоких значениях ионной силы и низких температурах (298–303 К) и в случае метионина. При высоких температурах понижение устойчивости комплекса связано с прохождением конкурирующей реакции взаимодействия между ионами металлов и нитрат-ионами.

Значения энтропии подтверждают наблюдаемые эффекты. Кроме того, повышение энтропии с температурой свидетельствует об увеличении количества частиц, в частности, свободных молекул воды, вступающих во взаимодействие. А относительное понижение энтропии с возрастанием концентрации фонового электролита объясняется образованием внешнесферных комплексов. Кроме того, это явление определяется влиянием ионов металлов и фоновых ионов [3].

Таблица 2

Изменение температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих термодинамических параметров реакций образования комплексов ионов рубидия с аминокислотами

I	Rb ⁺ + L = RbL				A
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r H_{нз} = -\Delta_r G_{нз}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	
	кДж/моль			Дж/моль·К	
	DL-триптофан				
0	30,72	-10,90	4,56	-139,60	7928,25
0,1	27,99	-9,92	7,08	-127,20	7223,84
0,25	23,52	-8,34	11,24	-106,90	6070,73
0,5	18,93	-6,71	15,32	-86,03	4884,31
0,75	14,34	-5,08	19,39	-65,18	3700,67
1	18,93	-6,71	14,28	-86,05	4885,15
	Метионин				
0	-3,06	1,09	36,53	13,93	-790,61
0,1	-1,12	0,40	34,67	5,12	-290,49
0,25	1,91	-0,68	31,66	-8,68	492,79
0,5	7,10	-2,52	26,61	-32,30	1833,70
0,75	12,40	-4,40	21,57	-56,37	3200,20
1	17,71	-6,28	16,52	-80,49	4569,49

Таблица 3

Изменение температурно-зависимых и температурно-независимых составляющих термодинамических параметров реакций образования комплексов ионов стронция с аминокислотами

I	Sr ²⁺ + 2L = SrL ₂				A
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r H_{нз} = -\Delta_r G_{нз}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	
	кДж/моль			Дж/моль·К	
	DL-триптофан				
0	350,31	-124,20	-175,81	-1592,34	90404
0,1	343,86	-121,91	-169,43	-1562,98	88737
0,25	334,36	-118,55	-160,06	-1519,83	86287
0,5	318,59	-112,96	-144,50	-1448,17	82218
0,75	302,85	-107,37	-128,96	-1376,61	78156
1	287,12	-101,79	-113,43	-1305,11	74096
	Метионин				
0	690,81	-244,92	-599,79	-3140,05	178274
0,1	625,17	-221,65	-533,47	-2841,68	161334
0,25	526,90	-186,81	-434,20	-2395,00	135974
0,5	363,18	-128,76	-268,79	-1650,80	93723
0,75	199,47	-70,73	-103,41	-906,70	51477
1	35,78	-12,69	61,96	-162,65	9235

Для триптофана значение электростатической составляющей выше, чем значение неэлектростатической составляющей, это свидетельствует о том, что ион металла связывается по атому кислорода. Однако при ионной силе 1,00 для метионина значения электростатической $-\Delta_r G_{нз}^o$ и неэлектростатической $-\Delta_r G_3^o$ составляющих приравниваются, и это говорит об ослабевании связи металл – лиганд. Данный процесс наблюдается в случае метионина и приводит к конкурирующим реакциям — перегруппировкам в результате взаимодействия ионов металлов, ионов фонового электролита и лигандов [3]. Анализ термодинамики процессов комплексообразования показал, что значения для рубидия и стронция резко отличаются от значений для иттрия и циркония, это, по-видимому, связано с электронной структурой s- и d-металлов.

По теории Пирсона (теория ЖМКО), ионы металлов можно расположить в следующем ряду по мере понижения жесткости: $Zr^{4+} > Y^{3+} > Sr^{2+} > Rb^+$. Однако необходимо отметить, что данный ряд со-

стоит из ионов одной и той же степени окисленности [1]. В нашем случае ряд из ионов РЗЭ, полученный по изменению констант устойчивости комплексных соединений с аминокислотами, будет иметь такой же вид. Кроме того, известно, что самые устойчивые комплексы образуются в результате взаимодействия жестких кислот и жестких оснований (в данном случае аминокислот). Анализ полученных результатов показал, что триптофан в силу своей «жесткости» образует более устойчивые комплексы с изученными выше ионами РЗЭ.

Таким образом, в результате исследований установлено, что с увеличением заряда ионов РЗЭ увеличиваются значения констант устойчивости аминокислотных комплексов, при переходе от метионина к DL-триптофану константы устойчивости комплексов также увеличиваются, что связано с наличием боковых радикалов у молекулы триптофана.

References

1. *Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov I.K.* Complexons and metal's complexonates. — М.: Khimiya, 1988. — P. 513.
2. *Brij Bhushan Tewari.* Determination of stability constants of metal (II)-methionine and metal (I)-methionine-cysteine (binary & mixed) complexes an paper ionophoretic technique // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2007. — Vol. 52. — № 5. — P. 878–881.
3. *Vassilyev V.P.* About regularities in the thermodynamics of complex formation reactions // Russian Journal of Coordination Chemistry. — 1996. — Vol. 25. — № 5. — P. 416–418.

УДК 543.253

Вольтамперметрическое определение содержания селена и его форм в различных объектах

Voltammetric determination of selenium and its forms content in various objects

Слепченко Г.Б.¹, Дубова Н.М.¹, Пикула Н.П.¹, Бакибаев А.А.¹,
Тартынова М.И.¹, Амерханова Ш.К.², Дерябина В.И.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: tartynova-marina@mail.ru);

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Мақалада анионды және катионды вольтамперметриялық әдіспен селенді әр түрлі нышандарда анықтаудың негізгі әдеби аппараты, сондай-ақ селен және оны суда, тамақ өнімдерінде және биологиялық нышандарда сандық анықтау әдістемелерінің вольтамперметриялық анықтаудың жұмыс жағдайларын таңдаудың негізгі нәтижелері берілген. Селенді вольтамперметрлік әдістермен анықтау әдістемелері шығарылған және олардың аттестациясы Томск политехникалық университетінің метрологиялық қызметімен жүргізілді. Аттестациядан өткен әдістер Ресей Федерациясының Өлшеу біртұтастығын қамтамасыз ететін мемлекеттік реттеу саласының өлшеу әдістемелерінің аппараттық қорына, ал кейбіреулері Қазақстан Республикасында Қолдануға рұқсат етілген әдістер реестріне енгізілген.

In this paper some basic data from the published sources concerning determination of selenium by anodic and cathodic stripping voltammetry in various matrices are presented. The key results regarding the choice of analytical conditions for the selenium voltammetric determination are also reported. Besides, the article describes the developed procedures for selenium quantitative determination in food and various biological objects. The voltammetric methods of selenium definition techniques have been developed and their certification by metrological service of Tomsk polytechnical university was carried out. The data of the certified techniques have been included in the Information fund of the measurement techniques applied in the spheres of state regulation of maintenance of unity of measurements in the Russian Federation, and a part of them — to the Register of the techniques accepted to use in the Republic of Kazakhstan.

Селен является необходимым элементом для жизнедеятельности человека и животных. Он обладает выраженными антиоксидантными свойствами, стимулирует образование антител и тем самым повышает защиту организма от инфекций. Однако как избыток, так и недостаток селена приводит к