

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК541.49:546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $Mn(II)$
С ПИРИДОКСИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

А. Г. КАЗАРЯН

Ванадзорский государственный педагогический институт
Армения, 2001, Ванадзор, пр. Тигран Меци, 36
Факс: (374-322) 41856, E-mail: info@vspi.am

Поступило 25 II 2013

Методами основного и кислотного титрования исследовано комплексообразование ионов $Mn(II)$ с пиридоксином в водной среде. Для определения зарядов комплексов применены катионит марки “КУ-2” и анионит марки “АВ-17”. Методом Бьеррума определены значения константы устойчивости образующихся комплексов и приведены их вероятные структурные формулы.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 9.

В биологических процессах велика роль комплексов биометаллов с биологически активными веществами, в частности с витаминами, и изучение этих комплексов будет способствовать созданию новых препаратов с широким терапевтическим спектром.

В биологических системах важное значение имеет равновесие $Mn(II) \leftrightarrow Mn(III)$. Этот переход в физиологических условиях в основном осуществляется через комплексные соединения, где комплексообразователем является ион $Mn(II)$ [1-4]. Интересно, что $Mn(II)$ участвует в синтезе витаминов группы В и С [3], однако комплексообразование между $Mn(II)$ и витаминами этих групп практически не изучено.

Целью данной работы является исследование комплексообразования в системе $Mn(II)$ –пиридоксин($HPrn$)– H_2O и определение значения констант устойчивости образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

В качестве комплексообразователя использовали Mn^{2+} , который вводили в систему в виде $MnSO_4$ ("х.ч."), а в качестве лиганда – витамин B_6 (пиридоксин) фирмы Aldrich (с.ч.>99.5%).

Комплексообразование изучено методом титрования [5]. Титрование проводили стандартными растворами H_2SO_4 и $NaOH$ с концентрацией $3.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

pH-Метрические исследования проводили на приборе "ЭВ-74" с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Для определения зарядов комплексов применяли катионит марки "KY-2" и анионит марки "AB-17", которые предварительно были обработаны соответствующими растворами с последующим определением в них содержания влаги. Для определения значения констант устойчивости комплексов применяли метод Бьеррума[5].

Результаты и их обсуждение

Комплексообразование изучали в системах $Mn(II)$ –HРуп с разными мольными соотношениями. Во всех опытах начальные объемы титрата сохраняли постоянными (40 мл). Концентрация Mn^{2+} в растворах составляла $1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В первой серии опытов титрование проводилось раствором $NaOH$ (рис. 1).

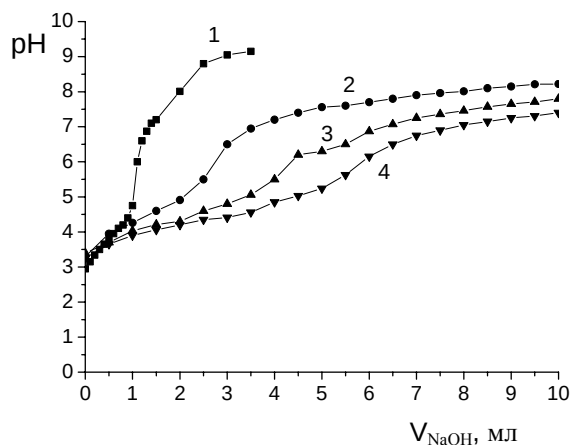


Рис. 1. Кривые титрования систем $Mn(II)$ –HРуп при различных мольных соотношениях $Mn(II)$:HРуп. Исходная концентрация, моль/л. $[Mn^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $[NaOH] = 3.8 \cdot 10^{-2}$. 1 – HРуп; 2 – $Mn(II)$:HРуп=1:2; 3 – $Mn(II)$:HРуп=1:3; 4 – $Mn(II)$:HРуп=1:4

Поскольку в процессе титрования раствор окрашивается, что является следствием окисления $Mn(II)$ кислородом воздуха, то для предотвращения этого процесса использовали бензин, изолирующий пропуск воздуха в раствор. Исследования показали, что в случае мольного соотношения $Mn(II)$:HРуп=1:1 комплексообразование практически не осуществляется. Из кривых титрования видно (рис.1), что комплексообразование имеет место при мольных соотношениях

Mn(II):HPy, равных 1:2 и выше. Когда pH достигает 8.25, наблюдается образование осадка бурого цвета, который является результатом образования соединения, в котором Mn⁴⁺.

На основании данных кривых титрования рассчитаны равновесные концентрации лиганда по уравнению (1) и вычислены функции образования (n) согласно уравнению (2) [5]:

$$[L] = \frac{(m-a) \cdot C_L - [H^+] - [OH^-]}{\frac{2[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}} \cdot n = \frac{C_L - [L]}{C_M}, \quad (2)$$

где C_L – начальная концентрация пиридоксина; a – отношение концентраций израсходованного эквивалента щелочи и соли металла; [H⁺] и [OH⁻] – в данных условиях концентрации этих ионов в системе; C_M – концентрация Mn(II); K₁ и K₂ – константы диссоциации пиридоксина; m – число молей лиганда. Необходимые для расчетов значения константы диссоциации пиридоксина взяты из работы [6] (pK₁ = 4.9; pK₂ = 8.3). На основании уравнений (1) и (2) при заданных мольных соотношениях Mn(II):HPy и при разной основности реакционной среды были получены следующие данные (табл. 1).

Таблица 1

**Опытные и расчетные данные для определения константы устойчивости
в системах Mn(II)–HPy при разных мольных соотношениях**

Mn(II):HPy _n =1:2						Mn(II):HPy _n =1:3					
a	pH	[H]·10 ⁴ , моль/л	[OH]·10 ⁴ , моль/л	[L]·10 ⁴ , моль/л	n	a	pH	[H]·10 ⁴ , моль/л	[OH]·10 ⁴ , моль/л	[L]·10 ³ , моль/л	N
0.25	3.70	1.99	4.2	0.958	1.92	0.125	3.70	1.990	3.07	0.29	2.70
0.50	3.95	1.12	8.6	1.66	1.87	0.250	4.03	1.000	6.00	0.58	2.53
0.75	4.16	0.794	12.0	2.19	1.82	0.375	4.21	0.600	9.00	1.00	2.25
1.0	4.40	0.398	16.0	4.20	1.66	0.500	4.30	0.500	1.00	1.10	2.20
1.25	4.55	0.28	20.0	5.69	1.54	0.625	4.60	0.250	14.00	1.40	1.30
1.35	4.70	0.199	21.6	8.0	1.35	0.750	4.80	0.158	17.00	3.30	0.30
1.5	4.90	0.125	24.0	12.0	1.0						
1.55	4.95	0.112	24.8	13.3	0.93						

На основании данных таблицы для системы Mn(II):HPy_n=1:2 построена зависимость n=f(lg[L]) (рис. 2). Аналогичная зависимость получается и для системы Mn(II):HPy_n=1:3. Полученная кривая зависимости n=f(lg[L]) является основой для определения констант устойчивости полученных комплексов. Константы устойчивости комплексов вычислены по формуле:

$$\beta_{ni} = \frac{1}{[L]_{ni}}, \quad (3)$$

где $[L]_{ni}$ – концентрация лиганда, соответствующая выбранным значениям функции образования.

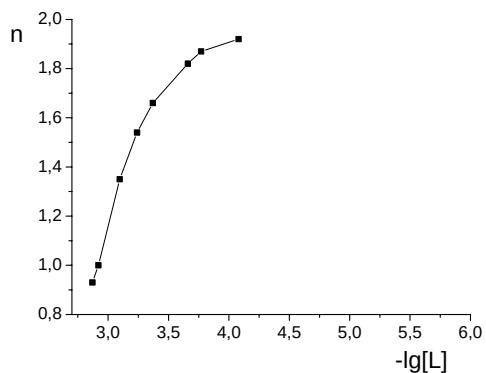


Рис. 2. Кривая функции $n=f(-\lg[L])$ при мольном соотношении $Mn(II):Hруп = 1:2$.

Для определения общей константы устойчивости комплексов выбраны следующие значения функции образования: 0.5 и 1.5 (рис. 2):

$$\lg [L]_{0.5} = 2.75; \beta_1 = 0.58 \cdot 10^3; \lg [L]_{1.5} = 3.245; \beta_2 = 1.8 \cdot 10^3; \\ \beta_{общ.} = \beta_1 \beta_2 = 1.044 \cdot 10^6.$$

Нами также изучено комплексообразование в системе $Mn(II)-Hруп$ при мольном соотношении $Mn(II):Hруп=1:2$ в интервале $pH=3.3-2.0$ с титрованием 0.05 М раствором H_2SO_4 .

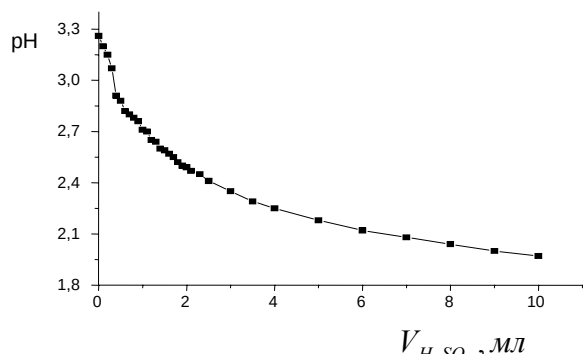


Рис. 3. Кривая титрования систем $Mn(II):(Hруп) = 1:2$.

На основании кривой титрования (рис.3) рассчитана равновесная концентрация лиганда по формуле (4):

$$[L] = \frac{(C^0_H - [H^+])K_{HL}}{[H^+]} \quad (4)$$

где C_0^H – начальная концентрация ионов водорода; K_{HL} – константа диссоциации кислоты. Расчетные данные приведены в табл. 2, из которой следует, что $\beta_{\text{сред.}} = 1,045 \cdot 10^5$.

Таблица 2

Расчетные данные для определения константы устойчивости системы Mn(II)-HРуп = 1:2. Исходные концентрации, моль/л: $C_L=0.005$; $C_{M0}=0.0025$; $C_H=0.00348$.

№	$V_{H_2SO_4}, \text{мл}$	pH	$[H^+] \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$[L] \cdot 10^5, \text{моль/л}$	β_i
1	0.2	3.150	7.00	3.29	$0.30 \cdot 10^5$
2	0.3	3.010	9.77	2.12	$0.47 \cdot 10^5$
3	0.5	2.880	13.00	1.39	$0.72 \cdot 10^5$
4	0.7	2.800	15.80	1.00	$1.00 \cdot 10^5$
5	1.0	2.171	19.00	0.69	$1.45 \cdot 10^5$
6	1.3	2.640	22.90	0.43	$2.33 \cdot 10^5$

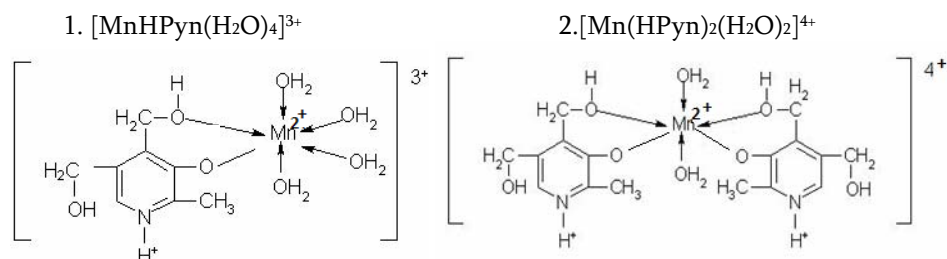
Пиридоксин может образовывать координационные связи с ионами металлов посредством различных функциональных групп: с группой OH в третьем положении, с кислородом группы CH_2OH четвертого положения, а также с азотом первого положения. В разных средах происходит конкуренция координации между этими группами. Известно [7], что в зависимости от pH среды пиридоксин находится в различных формах. Так, в области pH=5-7 существуют формы Руп и HРуп, т. е. в этом интервале могут образоваться два вида комплекса. При pH < 5 количество формы HРуп уменьшается и преобладает $H_2Руп^+$. Таким образом, в зависимости от pH среды в исследуемых системах возможны образования различных комплексов.

Для уточнения возможного состава и формулы образовавшихся комплексов использовали ионнообменный динамический метод определения зарядов комплексов [9]. Для этой цели применялись очищенные и высушенные иониты КУ-2 и АВ-17. Через 2 колонки, наполненные соответственно ионитами КУ-2 и АВ-17 с массой 1 г (с учетом влажности), пропускали раствор с мольным соотношением Mn(II):Руп = 1:2. Отбирались пробы по 20 мл фильтратов, в которых определяли концентрацию Mn(II) согласно [8]. Отсутствие в фильтрате катионита положительных ионов свидетельствует о положительном заряде комплекса.

По объему поглощенного катионитом раствора комплекса рассчитывали полную объемную емкость Mn(II), а заряд комплекса – по формуле [9]:

$$Z = \text{ПОЕ}_{\text{ст}} / \text{ПОЕ}_{(\text{Me})}, \quad (5)$$

Таким образом, на основании полученных данных в системе $\text{Mn(II)}-\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при pH 4-6 строение образовавшегося комплекса можно представить в виде следующих формул:



Ա. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Հիմնային և թթվային տիտրման եղանակով ուսումնասիրված է $Mn(II)$ -իոնների կոմպլեքսագոյացումը պիրիդոքսինի հետ ջրային միջավայրում: Կոմպլեքսի իոնների լիցքերի որոշման համար օգտագործվել են « $KY-2$ » տեսակի կատիոնիտ և « $AB-17$ » տեսակի անիոնիտ: Բյերրումի եղանակով որոշվել են առաջացող կոմպլեքսների կայունության հաստատունները և բերված են հավանական կառուցվածքային բանաձևերը:

A. H. GHAZARYAN

Vanadzor State Teachers' Pedagogical Institute
36, Tigran Mets Str., Vanadzor, 2001, Armenia
Fax: (374-322) 41856, E-mail: info@vspi.am

The complex-formation of the Mn (II) ions with pyridoxine in the liquid environment through the methods of basic and acidic titration was studied. For the purpose of determining the charges of the ions in the complex, KY-2 type of cations and AB-17 type of anions have been used. Through Byeroum's method, the stability constants of the developing complexes have been determined and the possible structural formulas are given in the present article.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неорганическая химия / под. ред. Ю. Д. Третьякова. М., Академия, 2007, т. 3, с. 352.
- [2] Киселев Ю.М., Добрынина Н.А. Химия координационных соединений. М., Академия, 2007.
- [3] Чистяков Ю.В. Основы бионеорганической химии. М., Химия, Колосс, 2007, с. 539.
- [4] Бионеорганическая химия / под ред. Н. А. Добрынина. М., МГУ, 2007, с. 36.
- [5] Бьеррум Я. Образование металлов в водном растворе. М., 1961.
- [6] Лурье А.А. Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, с. 440.
- [7] Добрынина Н.А., Николаева Л.С., Петросян А.Г. // ЖНХ, 1999, т. 44, №7, с. 1160.
- [8] Булатов М.И., Каликин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрическим методам анализа. Л., Химия, 1982.
- [9] Набиванец Б.И. // ЖНХ, 1969, т. 14, №3, с. 653.