

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА (II) АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ

В. Н. Чиканов, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Проведены фотоколориметрические исследования получения медного комплекса (II) аспарагиновой кислоты для аналитического определения в растворе по трем методикам. Два способа дают практически одинаковый результат. Предлагаемая методика исключает использование токсичного вещества и побочное действие ионов меди. Она является более рациональной и менее трудоемкой.

За последние годы потребность в значительных количествах аминокислот неуклонно возрастает в связи с широким использованием их в медицинской, микробиологической, пищевой, фармацевтической промышленности. В связи с этим возникает необходимость в разработке и усовершенствовании методов их определения и выделения из физиологически активных жидкостей, сточных вод, отходов фармацевтических и биологических производств. Одним из основных методов определения аминокислот является спектрофотометрический анализ продуктов по их реакции с нингидрином [1, 2]. Однако такой способ весьма трудоемок, включает много операций и не всегда осуществим в производственных условиях [3]. В некоторых случаях предлагается анализировать окрашенные комплексы, которые образуются при взаимодействии аминокислот с ионами переходных металлов. Целью настоящей работы явилась отработка методики получения комплекса меди (II) и аспарагиновой кислоты для аналитического определения в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была использована аспарагиновая кислота (α -аминоянтарная кислота, 1-амино-этан-1,2-дикарбоновая кислота), марки «х.ч.» Аспарагиновая аминокислота относится к кислотам, которые поглощают не в видимой области спектра, а лишь в дальней УФ-области. Поэтому для определения аспарагиновой кислоты в растворе целесообразно получить окрашенные комплексные соединения с металлами, например с медью (II). Было исследовано три методики получения медного комплекса аспарагиновой кислоты.

Методика 1

Используемые реактивы:

1. Насыщенный раствор сульфата меди.
2. Насыщенный раствор гидрофосфата натрия.

3. Боратный буферный раствор.

4. Суспензия фосфата меди: один объем раствора сульфата меди, два объема раствора гидрофосфата натрия и два объема боратного буфера.

5. Раствор гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л.

6. Насыщенный раствор аспарагиновой кислоты.

Получение медного комплекса(II) аспарагиновой кислоты (методика 1)

В мерную колбу на 50 мл пипеткой внесли 10 мл водного раствора аспарагиновой кислоты и добавили 30 мл суспензии фосфата меди. Смесь перемешали и довели водой до метки. Образовался полупрозрачный раствор голубой окраски, который отфильтровывали на воронке Бюхнера. Для создания значения $pH \sim 8,5$ использовали гидроксид натрия. В итоге получили прозрачный раствор голубого цвета.

Методика 2

Используемые реактивы:

1. Насыщенный раствор сульфата меди.
2. Формальдегидный буферный раствор.
3. Насыщенный раствор аспарагиновой кислоты.

Получение медного комплекса (II) аспарагиновой кислоты (методика 2)

В мерную колбу на 50 мл пипеткой внесли 10 мл водного раствора аспарагиновой кислоты и добавили 2 мл буферного раствора. К полученному раствору добавили 30 мл раствора сульфата меди. Смесь перемешали и довели водой до метки. Образовался полупрозрачный раствор голубой окраски, который отфильтровывали на воронке Бюхнера. В итоге получили прозрачный фильтрат голубого цвета с $pH \sim 7,5-8,0$. Наличие ионов меди в растворе контролировалось добавлением карбоната натрия. В результате выпадение осадка не наблюдалось.

Методика 3

В отличие от двух предыдущих, в предлагаемой нами здесь методике для получения медного комплекса аспарагиновой кислоты в качестве исходного материала использовали гидрокарбонат меди

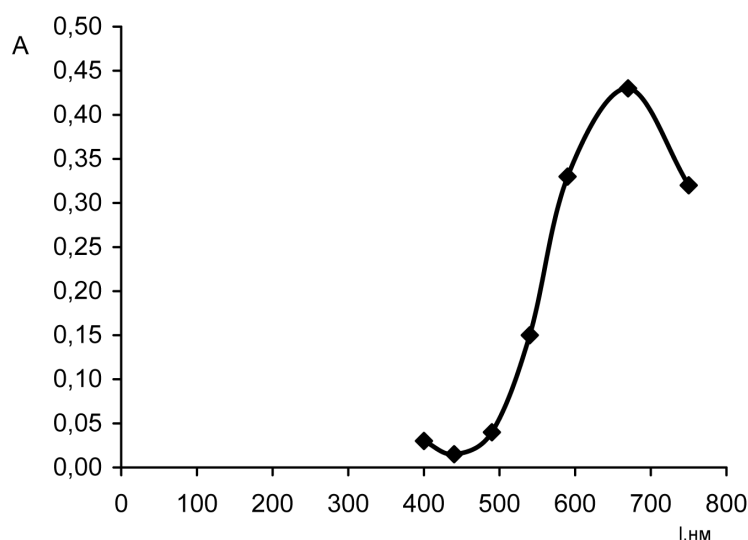
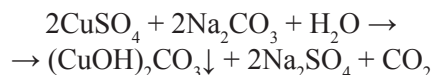


Рисунок. Спектр поглощения медного комплекса (II) аспарагиновой кислоты

(малахит) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Для его приготовления смешивали насыщенные растворы сульфата меди и карбоната натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и помещали в сушильный шкаф на 30 мин. Получили соль светло-голубого цвета.

Образование гидрокарбоната меди можно описать следующим уравнением реакции:



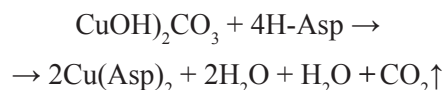
Получение медного комплекса аспарагиновой кислоты (методика 3)

К раствору аминокислоты добавляли небольшой избыток гидрокарбоната меди. Получили раствор голубого цвета, измеренное значение pH которого составило ~7,5.

Полученные по вышеизложенным методикам растворы помещали в кювету с длиной рабочей грани 3 см и фотометрировали на фотоколориметре КФК-2 при длинах волн 400, 440, 490, 540, 590, 670, 750 нм с целью определения длины волны, при которой происходит максимальное поглощение. В качестве раствора сравнения использовали воду. Величину pH измеряли с помощью иономера универсального ЭВ-74.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе [4] говорится, что медные комплексы аминокислот образуются за счет хелатных связей одного атома меди с двумя молекулами аминокислоты. Поэтому образование медного комплекса аспарагиновой кислоты можно представить следующим уравнением:



В комплексной соли катион меди замещает два иона водорода в карбоксильной группе и двумя дополнительными валентностями соединяется с аминогруппой. В результате координация меди с аминокислотой происходит через атом аминогруппы и через атом кислорода карбоксильной группы [5].

Спектрограммы, полученные по первой методике, отличались плохой воспроизводимостью, и каждый раз максимум абсорбционности приходился на разную длину волны: 490 нм, 540 нм, 590 нм. По-видимому, это связано с наложением спектров используемых реагентов и трудоемкостью применяемой методики. Поэтому она была исключена нами из дальнейшего рассмотрения.

Доказательством образования комплекса является появление новых полос поглощения, отличных от исходных веществ и присущих только этому соединению [6].

Максимальная оптическая плотность медного комплекса аспарагиновой кислоты, полученного по второй методике, лежит в области $\lambda=670$ нм (рис.). При проведенных ранее исследованиях медных комплексов пролина, метионина и аминокислоты было выяснено, что их максимальная абсорбционность находится также при длине волны 670 нм, что свидетельствует о получении медного комплекса аспарагиновой кислоты. С целью исключить влияние ионов Cu^{2+} была снята спектральная характеристика раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, максимум поглощения пришелся на длину волны $\lambda=750$ нм.

Для раствора, полученного по третьей методике, был снят спектр поглощения, максимум которого пришелся на длину волны 670 нм. По форме спектрограмма практически совпадает с представленной на рисунке.

ВЫВОДЫ

Сравнительная характеристика трех исследованных методов получения медного комплекса аспарагиновой кислоты показала, что полученный по первой методике раствор имеет максимум поглощения при длинах волн, отличных от длин волн растворов, полученных по второй и третьей методикам. Причем первая методика достаточно трудоемка.

Спектрограммы растворов по второй и третьей методикам мало чем отличаются друг от друга, а максимум абсорбционности приходится на $\lambda = 670$ нм, что говорит об их равноценности. Но полученный по третьей методике медный комплекс аспарагиновой кислоты — в отличие от комплекса, полученного по второй методике, — не требует дополнительной операции — фильтрования. Таким образом, предложенная методика является менее трудоемкой, исключается побочное действие ионов меди и токсичного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. — М.: Химия, 1975. — 359 с.
2. *Половодова Н.В.* Разработка спектрофотометрической методики определения аспарагиновой кислоты на основе реакции с нингидрином / Н.В. Половодова // Молодежная наука Прикамья: Тез. докл. обл. науч. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов, Пермь, 6—9 дек. 2002. — Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2002. — С. 167.
3. *Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В.Ф. Селеменев, В.Ю. Хохлов, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов, Д.Л. Котова. — Воронеж, 2001. — 300 с.
4. *Гринштейн Дж., Винниц М.* Химия аминокислот и пептидов / Дж. Гринштейн, М. Винниц. — М.: Мир, 1965. — 821 с.
5. *Хрусталева В.Н.* Аминокислоты / В.Н. Хрусталева. — М.: Химия, 1967. — 18 с.
6. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Бернштейн, Ю.Л. Каминский. — Л.: Химия, 1975. — 232 с.