

STUDY OF COMPLEX FORMATION OF Cd(II) AND Pb(II) IONS WITH STREPTOCIDE AND STREPTOMYCIN

E. Kostenko, E. Butenko, E. Maksimenko

National University of Food Technologies

Key words:

*Photometryc analysis
Metal-indicator method
Complexes
Antibiotics*

Article history:

Received 13.02.2015
Received in revised form
27.03.2015
Accepted 15.04.2015

Corresponding author:

E. Kostenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The complex formation of Cd(II) and Pb(II) ions with streptocide (R_1) and streptomycin (R_2) was studied by means of metal-indicator method for the development of the new methods of determining R_1 and R_2 . Such complexes as Cd(II) and Pb(II) with Xilenol orange (XO) were used as metal-indicator systems. The correlation component in complex M:R ($C_2O_4^{2-}$) = 1:1 is determined by the method of balance shift. Conditional constants of the balance reaction complex formation were calculated ($pK_{Pb(R_1)} = 5.70$, $pK_{Cd(R_1)} = 4.38$, $pK_{Pb(R_2)} = 5.68$, $pK_{Cd(R_2)} = 4.40$) The stability of complex increases when $Cd < Pb$.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ІОНІВ Cd(II) ТА Pb(II) ЗІ СТРЕПТОЦИДОМ І СТРЕПТОМІЦИНОМ

Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко, О.В. Максименко

Національний університет харчових технологій

У статті метал-індикаторним методом досліджено комплексоутворення іонів Cd(II) та Pb(II) зі стрептоцидом (R_1) і стрептоміцином (R_2) з метою розробки нових методик визначення R_1 та R_2 . Як метал-індикаторні системи використано комплексні сполуки Cd(II) і Pb(II) з ксиленоловим оранжевим (КО). Методом зсуву рівноваги встановлено, що співвідношення компонентів у комплексах M:R ($C_2O_4^{2-}$) = 1:1. Розраховані умовні константи рівноваги реакцій комплексоутворення ($pK_{Pb(R_1)} = 5,70$, $pK_{Cd(R_1)} = 4,38$, $pK_{Pb(R_2)} = 5,68$, $pK_{Cd(R_2)} = 4,40$). Показано, що стійкість комплексів зростає в ряду $Cd < Pb$.

Ключові слова: фотометричний аналіз, метал-індикаторний метод, комплексні сполуки, антибіотики.

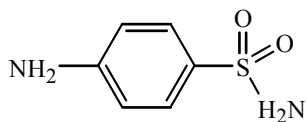


Рис. 1а. Структурна формула стрептоциду

Постановка проблеми. Стрептоцид (R_1) є найпростішим сульфаніламідним препаратом. Чинить проти-мікробну дію на стрептококи, менінгококи, пневмококи, кишкову паличку, збудника газової гангрені і деякі інші мікроби, але майже не активний щодо стафілококів. Препарат порушує перебіг обмінних процесів і гальмує ріст і розвиток мікроорганізмів [1, 2].

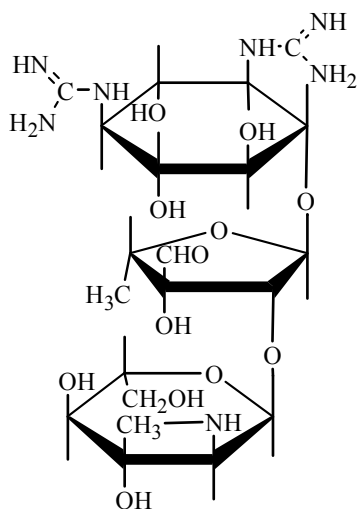


Рис. 16. Структурна формула стрептоміцину

Стрептоміцин (R_2), глікозид-N-метил- α -L-глюкозаміда- β -L-стрептозидо-стрептидин — один з основних представників антибіотиків-глікозидів, що утворюється в процесі життєдіяльності променистих грибів роду *Streptomyces*. Більшість з них є глікозидами з агліконами, похідними аміноциклонів і цукровими компонентами — аміноцукрами [1, 2]. Обидва антибіотики широко застосовуються також для лікування великої рогатої худоби, овець, кіз, свиней і коней при захворюваннях шлунково-кишкового тракту, органів дихання і сечостатевої системи, шкіри та м'яких тканин, які спричинені мікроорганізмами, чутливими до стрептоміцину [1, 2]. З молоком та м'ясом стрептоцид і стрептоміцин неконтрольовано можуть потрапляти в організм людини й негативно впливати на стан

здоров'я [3], тому важливим є постійний контроль за якістю цих продуктів. Отже, розробка нових методів і методик визначення таких антибіотиків, як стрептоцид, стрептоміцин, левоміцетин тощо у харчових продуктах і сировині є актуальним завданням аналітичної хімії.

У літературі відсутні дані про методик спектрофотометричного визначення стрептоциду та стрептоміцину у вигляді їх комплексів з іонами металів, тому мета полягала в тому, щоб дослідити комплексоутворення іонів металів зі стрептоцидом і стрептоміцином.

Реагенти. Вихідні 0,1 моль/дм³ розчини солей Pb(II), Cd(II) готували розчиненням наважок: Cd⁰ металічного (ос.ч.) у 1,0 моль/дм³ H₂SO₄; Pb(NO₃)₂ у 0,1 моль/дм³ HNO₃ [4]. Стандартизацію розчину Pb(NO₃)₂ проводили комплексонометрично [5].

У процесі дослідження використовували: металохромні індикатори: ксиленоловий оранжевий (КО), ч.д.а. (Chemapol); HCl, HNO₃, NaOH, NaCl, уротропін, ос.ч. 0,1 і 1,0 моль/дм³. Розчини HCl, HNO₃, NaOH, NaCl готували розведенням концентрованих розчинів у воді. Воду очищали за методикою описаною в [6]. 0,1 моль/дм³ розчини стрептоциду та стрептоміцину (R) готували розчиненням точних наважок препаратів у воді [1]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Апаратура. Спектри світлопоглинання розчинів знімали, користуючись спектрофотометром SPECORD UV VIS. Світлопоглинання розчинів вимірювали на КФК-3 при оптимальній довжині хвилі ($\lambda_{\text{опт}}$) відносно води. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160 зі скляним електродом.

Результати і обговорення. Визначення складу та стійкості комплексних сполук Pb(II) і Cd(II) зі стрептоцидом і стрептоміцином метал-індикаторним методом [7].

Як метал-індикаторні системи використовували комплексні сполуки Pb(II) та Cd(II) з КО. Основні характеристики й умови утворення комплексів для

систем Pb(II) та Cd(II) з КО такі: $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм, рН 4,0...6,0, $\varepsilon_{\text{Pb}} = 19400$, $\varepsilon_{\text{Cd}} = 27500$ [8]. Для повного зв'язування Pb(II) та Cd(II) у комплекси необхідний двократний надлишок КО. Співвідношення компонентів у комплексах 1:1 [8].

Якщо до забарвлених комплексів М–Інд додати R у діапазоні концентрацій $(0,1 \dots 5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, то спостерігається послаблення первинного забарвлення розчину внаслідок утворення безбарвних комплексів металів з досліджуваним препаратом.

Як критерій оцінки відносної стійкості цих комплексів використовували концентрацію ліганда (R), що необхідна для обезбарвлювання первинного забарвлення розчину індикаторного комплексу наполовину, тобто для створення в системі відповідної концентрації незв'язаних у комплекс іонів металу ($[M^{i+}]_{\text{вільн.}} = n \cdot 10^{-m}$ моль/дм³). Останню величину знаходили, вивчаючи рівновагу в системах порівняння: Pb(II), Cd(II)–КО–C₂O₄²⁻. На підставі отриманих даних будували графіки залежностей оптичної густини (А) від концентрації R (стрептоциду і стрептоміцину) (рис. 2).

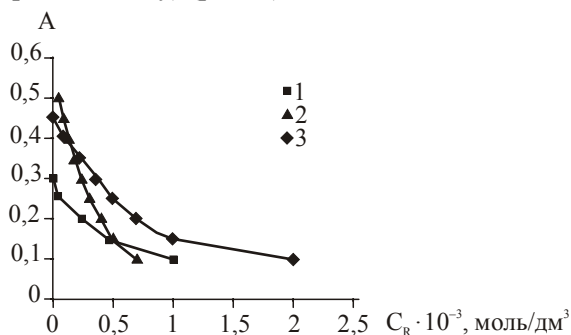
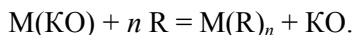


Рис. 2. Залежності оптичної густини індикаторних комплексів Cd(II) з КО (1), Pb(II) з КО (2) від C_{R1} та Pb(II) з КО (3) від C_{R2} ($C_M = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, $C_{\text{КО}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 5, $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм; КФК-3, $l = 1$ см, контрольна проба — H₂O)

Потім графічною інтерполяцією знаходили концентрації антибіотиків, що необхідні для створення в системах рівноважних концентрацій іонів металів, незв'язаних у комплекс. Результати представлені в табл. 1.

Кількісні характеристики складу та стійкості комплексів досліджуваних металів з препаратами отримували таким чином: процес взаємодії комплексу металу й ксиленолового оранжевого зі стрептоцидом або стрептоміцином (R) можна описати рівнянням:



Константа рівноваги цієї реакції:

$$K_p = [M(\text{R})_n] \cdot [\text{КО}] / [M(\text{КО})] \cdot [R]^n.$$

Після логарифмування та математичних перетворень рівняння має вигляд:

$$\lg [M(\text{R})_n] \cdot [\text{КО}] / [M(\text{КО})] - n \lg [R] + \text{const} = 0,$$

де n — кількість координуваних молекул ліганда (R). Вказані величини знаходили за такою схемою: концентрацію $[M(\text{КО})]$ встановлювали фотометрично, що надає можливість обчислити концентрацію комплексу металу з антибіоти-

ком у вигляді різниці $[M(R)_n] = C_M - [M(KO)]$ та рівноважну концентрацію індикатора: $[KO] = C_{KO} - [M(KO)]$. Далі будували графік залежності $\lg[M(R)_n] \cdot [KO] / [M(KO)] - f(\lg [R])$ і за тангенсом кута нахилу прямої робили висновок про співвідношення компонентів у досліджуваному комплексі (рис. 3).

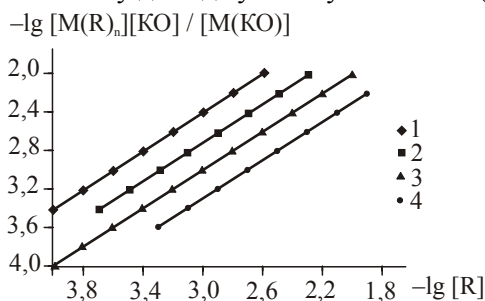


Рис. 3. Встановлення складу комплексів М–КО–R методом зсуву рівноваги: 1 — Cd–КО–стрептоміцин; 2 — Pb–КО–стрептоцид; 3 — Cd–КО–стрептоцид; 4 — Pb–КО–стрептоміцин ($C_M = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{KO} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 5, $\lambda_{opt} = 580$ нм; КФК-3, $l = 1$ см, контрольна проба — H₂O)

З рис. 3 видно, що tg кута нахилу α для всіх прямих практично дорівнює 1, тобто співвідношення компонентів в комплексах $M : R = 1 : 1$. Далі визначали умовні константи рівноваги реакцій комплексоутворення металів з антибіотиками за схемою $M^{i+} + n R^- = M(R)_n$:

$$K_p = [M(R)_n] / [M^{i+}] \cdot [R]^n$$

Для знаходження концентрації вільних іонів металу спочатку вивчали зсув рівноваги в системі порівняння. Як конкуруючий ліганд застосовували оксалат-іони, оскільки в літературі є надійні дані про константи стійкості оксалатних комплексів досліджуваних металів [9]. Авторами метал-індикаторного методу [7] показано, що концентрація вільних іонів металу при однакових значеннях оптичної густини для систем М–Інд–R і М–Інд–Ан⁻ буде однаковою.

Концентрацію вільних іонів металів знаходили, вивчаючи зсув рівноваги в системах М(КО)–H₂C₂O₄ (рис. 4).

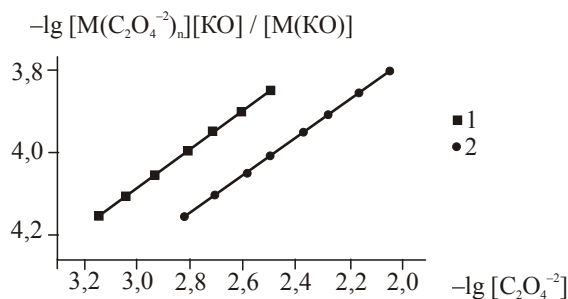


Рис. 4. Встановлення складу комплексів у системах М–КО–H₂C₂O₄ методом зсуву рівноваги: 1 — Cd–КО–H₂C₂O₄; 2 — Pb–КО–H₂C₂O₄ ($C_M = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{KO} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 4,0...6,0, $\lambda_{opt} = 580$ нм; КФК-3, $l = 1$ см, контрольна проба — H₂O)

З рис. 4. видно, що в системах порівняння для всіх прямих $\text{tg} \alpha \approx 1$, тобто утворюються комплекси складу $M : \text{An}^- = 1 : 1$.

З рівнянь констант нестійкості цих комплексів розраховували концентрації вільних іонів металів:

$$[M^{i+}]_{\text{вільн.}} = K_n \cdot [M(C_2O_4^{2-})_n] / [C_2O_4^{2-}]^n,$$

де $[M(C_2O_4^{2-})_n] = C_M - [M(KO)]$. Концентрацію іонів $[C_2O_4^{2-}]$ обчислювали, враховуючи константи дисоціації $H_2C_2O_4$. На підставі отриманих даних будували графіки залежності $A = f([M^{i+}])$ (рис. 4) і графічною інтерполяцією визначали концентрацію вільних іонів металів для систем $M-KO-R$. Результати представлені в табл. 1. Рівноважну концентрацію препарату визначали як різницю: $[R]_{\text{рівн}} = C_R - [M(R)_n]$.

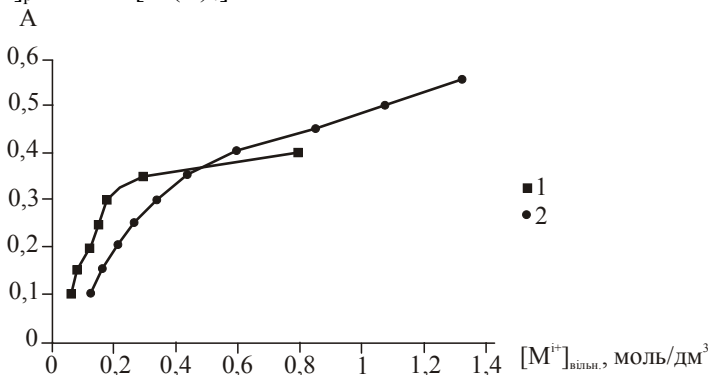


Рис. 5. Залежності $A = f([M^{i+}]_{\text{вільн.}})$ (1 — $[Cd^{2+}] \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; 2 — $[Pb^{2+}] \cdot 10^{-8}$ моль/дм³; $C_M = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{KO} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; рН 4,0...6,0, $\lambda_{\text{опт}} = 580$ нм, КФК-3, $l = 1$ см, контрольна проба — H_2O)

Таблиця 1. Результати вивчення складу та стійкості комплексів Pb (II) і Cd (II) зі стрептоцидом і стрептоміцином (M:R = 1:1)

Досліджуваний комплекс	Концентрація R, що необхідна для створення в системі $[M^{i+}]_{\text{вільн.}} = n \cdot 10^{-m}$, M	$[M^{i+}]_{\text{вільн.}} = n \cdot 10^{-m}$, M	Умовна константа рівноваги, pK_p
Pb-стрептоцид	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$5,70 \pm 0,20$
Cd-стрептоцид	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \pm 0,30$
Pb-стрептоміцин	$0,35 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-8}$	$5,68 \pm 0,40$
Cd-стрептоміцин	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-7}$	$4,40 \pm 0,10$

З рис. 5 видно, що стійкість комплексів зростає в ряду $Cd < Pb$, що збігається з аналогічними рядами для інших лігандів. Можна зробити припущення, що комплексоутворення іонів металів зі стрептоцидом може відбуватися внаслідок взаємодії їх з вільною електронною парою азоту аміногрупи ароматичного кільця й азоту сульфонамідної групи. Також можливе комплексоутворення катіонів з вільними електронами сульфаниламідного азоту та підвищеної електронної густини на атомі кисню, що створена зміщенням подвійного зв'язку (π -зв'язку) групи $S=O$.

Комплексоутворення іонів кадмію(II) та п्लумбуму(II) зі стрептоміцином може здійснюватися внаслідок взаємодії катіонів з гідроксильними групами вуглеводної складової стрептоміцину, а також можна припустити комплексоутворення внаслідок взаємодії іонів металів з неподіленими парами електронів амінного й амідного азоту стрептидинової складової молекули стрептоміцину.

Висновки

Встановлено утворення безбарвних комплексних сполук Cd(II) і Pb(II) зі стрептоцидом і стрептомицином. Отримані результати складу та стійкості досліджених систем можуть бути використані для розробки нових методик визначення як досліджуваних антибіотиків, так і металів.

Література

1. *Полюдек-Фабини Р.* Органический анализ / Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих // Пер. с англ. — Л.: Химия, 1981. — 598 с.
2. *Державна фармакопея України.* — Харків: Науково-експертний фармакопейний центр, 2001. — 738 с.
3. *Токсикологічна хімія харчових продуктів та косметичних засобів: підруч.* / С.А. Воронов, Ю.Б. Стецишин, Ю.В. Панченко, В.П. Васильєв. — Львів: ВЦ ЛНУ ім. Івана Франка, 2010. — 314 с.
4. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. — М.: Химия, 1967. — 379 с.
5. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия элементов. Свинец / Н.Г. Полянский. — М.: Наука, 1986. — 352 с.
6. *Методы анализа чистых химических реактивов* / [М.С. Чупахин, А.И. Сухановская, В.З. Красильщик и др.]. — М.: Химия, 1984. — 280 с.
7. *Штокало М.Й.* Аналітична хімія. Метал-індикаторний метод дослідження комплексів у розчині: Навч. посібник / М.Й. Штокало, Є.Є. Костенко, Г.М. Біла. — К.: НУХТ, 2010. — 96 с.
8. *Бишоп П.* Индикаторы / П. Бишоп. — М.: Мир, 1979. — Ч. 1. — 398 с.; Ч. 2. — 402 с.
9. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1979. — 480 с.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Cd(II) И Pb(II) СО СТРЕПТОЦИДОМ И СТРЕПТОМИЦИНОМ

Е.Е. Костенко, Е.Н. Бутенко, Е.В. Максименко

Национальный университет пищевых технологий

В статье металл-индикаторным методом изучено комплексобразование ионов Cd(II) и Pb(II) со стрептоцидом (R_1) и стрептомицином (R_2) с целью разработки новых методик определения R_1 и R_2 . Как металл-индикаторные системы использованы комплексные соединения Cd(II) и Pb(II) с ксиленоловым оранжевым (КО). Методом сдвига равновесия установлено, что соотношение компонентов в комплексах $M:R$ ($C_2O_4^{2-}$) = 1:1. Рассчитаны условные константы равновесия реакций комплексобразования ($pK_{Pb(R_1)} = 5,70$, $pK_{Cd(R_1)} = 4,38$, $pK_{Pb(R_2)} = 5,68$, $pK_{Cd(R_2)} = 4,40$). Показано, что устойчивость комплексов возрастает в ряду $Cd < Pb$.

Ключевые слова: *фотометрический анализ, металл-индикаторный метод, комплексные соединения, антибиотики.*