

щений вміст вітаміну С, чим доведено підвищену харчову цінність створеного продукту.

Таблиця 1

Результати йодометричного титрування страв на основі молочної сировини

	Кількість вітаміну С у страві, мг %	
	з цукром	з 10 %-вим розчином стевіозиду
Молочне желе	2,349	4,118
Молочне желе із сиром	1,956	3,547

Бібліографічні посилання

1. Збірник рецептур національних страв та кулінарних виробів: Для підприємств громад. Харчування всіх форм власності / О. В. Шалимінов Т. П. Дяченко, Л. О. Кравченко – К., 2005. – С. 278.
2. **Кондратюк Н. В.** Розробка функціональних продуктів для дитячого харчування на основі стевії кримської. Тези доп. / Н. В. Кондратюк, О. С. Сергеева, О. І. Нечепоренко // Наук. конф. молодих вчених, асп. і студ. – К., 2008. – С. 69.

Надійшла до редколегії 03.06.08

УДК 546.76

О. О. Чернушенко, І. Ромасенко, Н. Устименко

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

БУДОВА ЦИСТЕЇНОВОГО КОМПЛЕКСУ НІКЕЛЯ(II)

Синтезовано комплексну сполуку нікеля (II) з цистеїном. Порівняння фізико-хімічних даних показало, що бідентатна координація амінокислоти реалізується завдяки COO- та -SH групам. Установлений тип координації можна уявити як модель зв'язування нікелю в біосистемах.

Синтез нікель-цистеїнату проводили у водних розчинах взаємодією солі нікелю(II) нейтралізованою калій гідроксидом з цистеїном.

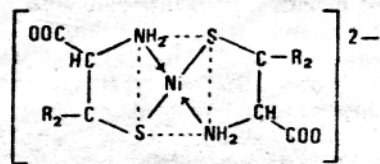
Отримана речовина погано розчинна в ефірі, дуже добре розчинна у воді та спирті. Координаційна формула для комплексу була виведена на основі даних ІЧ-спектроскопії (Specord 75 IR, таблетки KBr), електронної спектроскопії (СФ – 46, водні розчини концентрації 10^{-2} – 10^{-3} моль/л) і кондуктометричних вимірювань (місток Р – 58), водні розчини концентрацією 10^{-3} моль/л в термостатованій комірці с платиновими електродами). Вміст нікелю в комплексі складає $15,01 \pm 0,32$ % (розраховано на формулу $K_2[NiCys_2]$: 15,70 %).

За даними електронної спектроскопії координаційний вузол має площинно-квадратну структуру. Комплекс, що утвориться у водному розчині при зливанні $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ і цистеїну у молярному співвідношенні 1 : 2 при рН 7 має симетрію, що відрізняється від вихідної сполуки аквакомплексу нікелю(II) та гліцинового комплексу нікелю(II). Якщо порівняти його спектр із описаними в літературі [31], то можна зробити висновок про утворення цистеїнового комплексу із симетрією координаційного вузла D_{2d} – викривлений площинний квадрат.

У комплексі нікелю(II) із цистеїном відзначаються смуга переносу заряду при

© О. О. Чернушенко, І. Ромасенко, Н. Устименко, 2008

34500 cm^{-1} , що вказує на координацію ліганду за допомогою Сульфуру меркапто-групи та смуги при 21300 і 13000 cm^{-1} . Можна припустити, що в розчині утвориться біцистеїновий комплекс із бідентатною координацією ліганду.



Величини молярної електропровідності цистеїнату нікеля ($C_{\text{комп}} = 10^{-3}$ моль/л, 15 °С, час до вимірювання 120 с) при рН 6,3 289 $\text{cm}^2/\text{Om}\cdot\text{моль}$, що відповідає потрійному електроліту.

Донорні центри ліганду у сполуці за даними ІЧ – спектроскопії наведені в таблиці 1. Данні ІЧ – спектроскопії свідчать про бідентатну координацію ліганду. Проте наявність трьох донорних центрів у молекулі ліганду та встановлена здатність усіх трьох груп брати участь у координації потребують певних доказів будови координаційного вузла біс-хелату. Дані про тип координації полідентатного ліганду можна отримати на основі коливальних спектрів, хоча їхнє трактування для цистеїнатів металів і представляється дуже складним завданням.

Таблиця 1

Віднесення донорних центрів ліганду за даними ІЧ - спектроскопії

$[\text{H}_3\text{Cys}]\text{Cl}$	$\text{K}_2[\text{NiCys}_2]$	Віднесення
—	470	$\nu(\text{Ni-N})$
532	580	$\rho(\text{COO}^-)$
616		$\nu(\text{C-S})$
1116	1028	$\nu(\text{C-CN})$
—	1390	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1476	—	$\delta(\text{CH}_2)+\delta(\text{NH}_3^+)$
1590	1580	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)+\delta(\text{H}_2\text{O})$
1730	—	$\nu(\text{C=O})$
2560	—	$\nu(\text{S-H})$
2800–3010	—	$\nu(\text{NH}_3^+)$
—	3200, 3300	$\nu(\text{NH}_2)$
3420	—	$\nu(\text{O-H})$

Відсутність смуги $\nu(\text{COOH})=1730 \text{ cm}^{-1}$ та проте незначна різниця ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)<200\text{cm}^{-1}$) характерна для некоординованого депротонованого карбоксилу. На пов'язану з металом аміногрупу вказують смуги поглинання з максимумами при 3200 cm^{-1} і 3300 cm^{-1} , які приписуються валентним коливанням N-H, відсутність смуги деформаційних коливань протонованої аміногрупи та наявність смуги валентних коливань M-N. У той же час відсутність смуги поглинання при 2530 cm^{-1} свідчить про зв'язану з металом S-H – групу.

Отримана комп'ютерна модель просторової будови цис- та транс-форм комплексу цистеїнату нікеля(II). Значення розрахованих кутів і довжин зв'язків координованого вузла представлені у таблиці 2.

Проаналізувавши значення кутів зв'язків, можна зробити висновок про площинно-квадратну структуру комплексу з невеликим викривленням кутів. Більше викривлення кутів зв'язку спостерігається в цис-формі комплексу, що можна пояснити напруженням у циклах цистеїну та розштовхуванням атомів Нітрогену в цис-формі, про що свідчить збільшення кута зв'язку N(5) – Ni(3) – N(7) 96.45°. Кут зв'язку між атомами Сульфуру S(6) – Ni(3) – S(4) 80.71° значно менший 90°. При цьому енергія утворення має менше значення для цис-форми, що вказує на його більшу термодинамічну стійкість та більшу вірогідність утворення в розчині саме цього ізомеру.

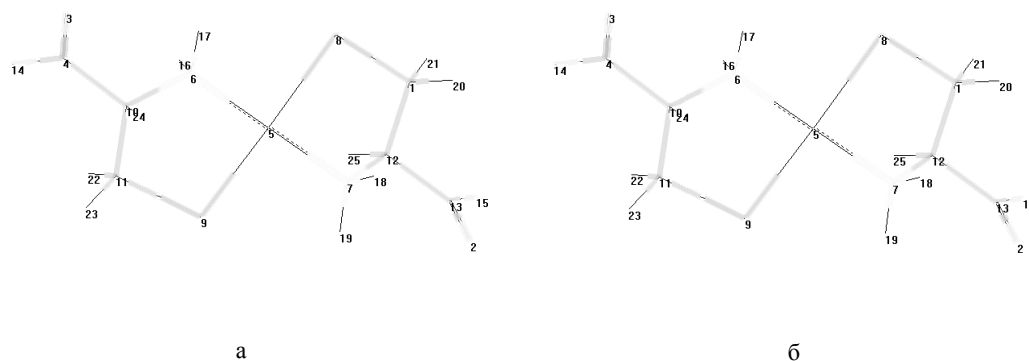


Рис. 1. Будова цистеїнату нікеля (II):
а – транс-форма E = -2585.8959 а.о, б – транс-форма E = -2585.8959 а.о

Таблиця 2

Геометричні параметри координаційних вузлів

Цис-форма цистеїнового комплексу нікеля(II)			
0			
Довжини зв'язків, Å			
Ni(5) – S(9)	2,21	N(6) – S(9)	2,83
Ni(5) – S(8)	2,25	N(7) – S(9)	2,95
Ni(5) – N(7)	1,87	N(7) – S(8)	2,91
Ni(5) – N(6)	1,87	N(6) – S(8)	2,95
Кути зв'язків			
N(6) – Ni(5) – S(9)	87,42°	S(9) – Ni(5) – S(8)	177,63°
N(7) – Ni(5) – S(9)	92,37°	N(7) – Ni(5) – N(6)	179,56°
N(7) – Ni(5) – S(8)	89,56°		
N(6) – Ni(5) – S(8)	90,64°		
Транс-форма цистеїнового комплексу нікеля(II).			
0			
Довжина зв'язків, Å			
Ni(3) – S(4)	2,24	N(5) – S(6)	2,88
Ni(3) – S(6)	2,23	N(5) – S(4)	4,09
Ni(3) – N(7)	1,82	N(7) – S(4)	2,98
Ni(3) – N(5)	1,88	N(7) – S(6)	4,05
Кути зв'язків			
N(5) – Ni(3) – S(6)	88,56°	S(4) – Ni(3) – N(5)	169,01°
N(5) – Ni(3) – N(7)	96,45°	S(6) – Ni(3) – N(7)	174,90°
N(7) – Ni(3) – S(4)	94,25°		
S(6) – Ni(3) – S(4)	80,71°		

Бібліографічні посилання

1. **Марченко З.** Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М., 1971. – С. 451.
2. **Накамото К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М., 1966. – С. 219.
3. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М., 1963. – С. 337.

Надійшла до редколегії 15.05.08

УДК 546.76

О. О. Чернушенко, І. Ромасенко, Н. Устименко

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМІ Ni^{2+} - H_2Cys - H_2O

Потенціометричним титруванням і спектрофотометричним методом вивчено комплексоутворення у системі $\text{Ni}(\text{II})$ – цистеїн.

Розчини вихідних сполук та комплексу цистеїнату нікеля(II) мають різне забарвлення. Виходячи зі спектрів поглинання в області 500 нм ні цистеїн ні нітрат нікелю(II) не мають смуг поглинання на відміну від цистеїнового комплексу (рис. 1 та 2). Тому вимірювання оптичної густини проводили при робочій хвилі 500 нм.

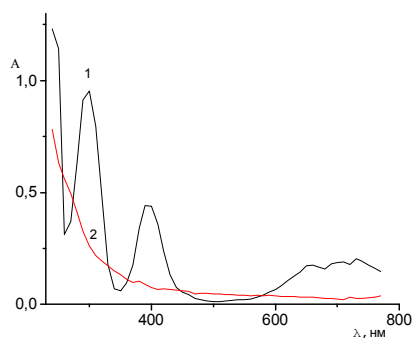


Рис. 1. Електронні спектри:
1 – $10^{-1}\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $10^{-1}\text{M H}_2\text{Cys}$

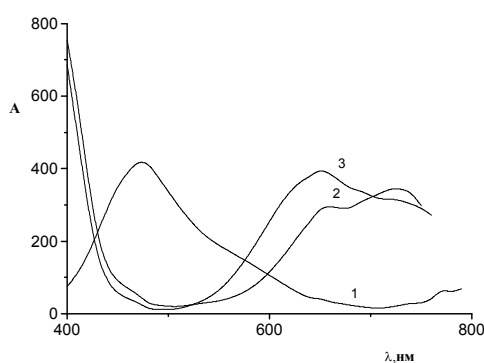


Рис. 2. Електронні спектри комплексів нікелю(II):
1 – $[\text{NiCys}_2]^{2-}$; 2 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $[\text{Ni}(\text{Gly})_3]^{-}$

Попередні дослідження показали, що оптична густина у суміші нікель(II)– цистеїн різко піднімається, що вказує на утворення у системі комплексних часток. З кривою рис. 3 видно, що оптична густина в інтервалі рН 6–7.5 залишається постійною. При значенні рН > 7.5 оптична густина зменшується за рахунок зв'язування нікелю(II) в гідроксид, тому далі проводили дослідження при постійній рН 6.1. На кривій залежності довжини хвилі максимуму від рН рис. 4, видно існування двох відрізків з постійним λ_{max} , що вказує на утворення в цій області рН що найменше двох комплексних часток. Утворення першого комплексу починається в кислому середовищі рН 2.5–4.5, другого в області рН 4.5–8. При рН 1–2 комплекси не утворюються, вище 8 утворюється осад гідроксиду нікелю(II).