

INSTYTUT PODSTAW CHEMII ŻYWNOŚCI
POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ


mgr inż. ~~Łon~~in Chruściński

BADANIA KOMPLEKSÓW PROSTYCH I MIESZANYCH
Cr/III/ i Ni/II/ Z AMINOKWASAMI ZAWIERAJĄCYMI
SIARKĘ

Praca wykonana w latach 1978-84
i przedłożona
RADZIE WYDZIAŁU
CHEMII SPOŻYWCZEJ P.Ł.
jako rozprawa doktorska

PROMOTOR: prof. dr hab. Joanna Masłowska

Ł ó d ź 1 9 8 5



Czyt.gł 48/ch. Sp.

1934 

Pani Prof. dr hab. Joannie Masłowskiej
składam najserdeczniejsze podziękowanie za
wskazanie tematu, troskliwą opiekę, pomoc
i cenne rady udzielane podczas wykonywania
niniejszej pracy.

Praca została wykonana w ramach
Problemu Międzyresortowego MR-I-11:
"ELEKTROCHEMIA GRANICY FAZ I ŚRODOWISK
JONOGENNYCH"

FRAGMENTY ROZPRAWY DOKTORSKIEJ są opublikowane oraz były prezentowane na konferencjach i zjazdach naukowych.

I. PUBLIKACJE

1. Mażowska J., Chruściński L., "Chromium Complexes with DL-Methionine and L-Cysteine",
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43, 3398 /1981/.
2. Mażowska J., Chruściński L., "Potentiometric Investigation Mixed Ligand Complexes of Ni/II/ with DL-Methionine and DL-Ethionine in Aqueous Solution",
Polyhedron, 3, 525 /1984/.
3. Mażowska J., Chruściński L., "Metoda oznaczania śladowych ilości chromu w barwnikach kosmetycznych z wykorzystaniem polarografii zmiennoprądowej fali prostokątnej",
Farmatologia i chemia toksykologiczna, 16, 109 /1983/.
4. Mażowska J., Chruściński L., "Chromium /III/ Complexes with DL-Methionine and L-Cysteine,
Acta Universitatis Lodzensis, Folia Chimica 3, /1984/.
5. Mażowska J., Chruściński L., "Potentiometric Investigation Mixed Ligand Complexes of Ni/II/ with Taurine, DL-Methionine and DL-Ethionine in aqueous Solution",
Polyhedron 3, /1984/.

II. KONFERENCJE I ZJAZDY NAUKOWE

1. Masłowska J., Chruściński L., "Kompleksy Ni/II/ i Cr/III/ z cysteiną,
Zjazd Naukowy PTCh i SITPCh w Łodzi, 20-22.09.1978,
2. Masłowska J., Chruściński L., "Badania kompleksów Cr/III/ z DL-cysteiną w roztworze wodnym".
Symposium Komisji Analitycznej Spektrometrii Cząsteczkowej PAN w Łodzi, 28.04.1979.
3. Masłowska J., Chruściński L., "Kompleksy Cr/III/ z aminokwasami zawierającymi siarkę",
Zjazd Naukowy PTCh i SITPCh we Wrocławiu, 12-15.09.1979.
4. Masłowska J., Chruściński L., "Wykorzystanie polarografii zmiennoprądowej fali prostokątnej do oznaczania chromu w barwnikach kosmetycznych",
Konferencja Polarograficzna Komisji Analizy Polarograficznej i Innych Metod Elektrochemicznych PAN w Mogilanach k/Krakowa, 22-23.05.1980.

S P I S T R E Ś C I

strona

I. W S T Ę P	1
II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
1. Kompleksy jonów metali przejściowych z amino- kwasami	7
1.1. Kompleksy proste jonów metali przejściowych z aminokwasami	8
1.1.1. Skład i trwałość oraz czynniki wpływające na trwałość kompleksów jonów metali z amino- kwasami w roztworach wodnych	8
1.1.2. Trwałość i charakterystyka kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami poten- cjalnie trójkleszczowymi	15
1.1.3. Trwałość i charakterystyka kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami zawie- rającymi siarkę	22
1.1.4. Budowa kompleksów jonów metali przejścio- wych z tioaminokwasami	27
1.2. Kompleksy mieszane aminokwasów	31
1.3. Charakterystyka i budowa kompleksów Ni/II/ i Cr/III/ z aminokwasami	37
1.3.1. Akwo- i hydroksykompleksy Ni/II/ i Cr/III/	37
1.3.2. Skład i trwałość kompleksów Ni/II/ i Cr/III/ z aminokwasami	40
1.3.3. Budowa kompleksów Ni/II/ i Cr/III/	43
2. Metody numeryczne wyznaczania stałych trwa- łości kompleksów w oparciu o pomiary poten- cjometryczne	46
2.1. Ogólne zasady wyliczania stałych trwałości metodami numerycznymi	46

2.2. Przegląd programów komputerowych stosowa- nych do wyznaczania stałych trwałości kompleksów	49
III. CEL PRACY	52
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	55
1. Odczynniki stosowane w badaniach	55
2. Przygotowanie roztworów do badań	55
3. Metody analizy	57
4. Aparatura i metody pomiarów	57
4.1. Pomiary potencjometryczne	57
4.1.1. Aparatura	57
4.1.2. Przygotowanie roztworów do badań	58
4.2. Pomiary spektrofotometryczne	61
4.2.1. Aparatura	61
4.2.2. Metodyka pomiarów	61
4.3. Widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni	62
4.4. Badania derywatograficzne	62
V. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH INTERPRETACJA	63
1. Potencjometryczna metoda wyznaczania sta- łych dysocjacji badanych aminokwasów	63
2. Potencjometryczne badania kompleksów pros- tych w układach Cr/III/ - L - H ₂ O i Ni/II/ - L - H ₂ O	65
2.1. Potencjometryczne badania kompleksów pros- tych w układzie Cr/III/ - L - H ₂ O	65
2.2. Potencjometryczne badania kompleksów pros- tych w układach Ni/II/ - L - H ₂ O	74
3. Potencjometryczne badania kompleksów Cr/III/ i Ni/II/	75

3.1.	Potencjometryczne badania kompleksów miesza- nych w układach Cr/III/ - Ligand /A/ i ligand /B/	75
3.2.	Potencjometryczne badania kompleksów miesza- nych w układach Ni/II/ - ligand/A/ - ligand/B/	81
4.	Spektrofotometryczne badania kompleksów pros- tych w układach Cr/III/ - L - H ₂ O i Ni /II/ - L - H ₂ O	82
4.1.	Badania układu: Cr/III/ - L - H ₂ O	82
4.2.	Badania układu: Ni/II/ - L - H ₂ O	90
5.	Kompleksy Cr/III/ z aminokwasami w stanie krystalicznym	94
5.1.	Otrzymywanie i własności kompleksów	94
5.2.	Badania widm w podczerwieni	96
5.3.	Badania widm w zakresie widzialnym	100
5.4.	Badania metodą derywatograficzną	104
5.5.	Oznaczanie śladowych ilości chromu w surow- cach i wyrobach kosmetycznych	110
VI.	DYSKUSJA WYNIKÓW	113
1.	Charakterystyka stałych dysocjacji badanych aminokwasów	113
2.	Charakterystyka trwałości i budowa prostych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami	114
3.	Charakterystyka trwałości kompleksów pros- tych Ni/II/ z badanymi aminokwasami	128
4.	Charakterystyka trwałości kompleksów miesza- nych Cr/III/ z badanymi aminokwasami	132
5.	Charakterystyka trwałości kompleksów miesza- nych Ni/II/ z badanymi aminokwasami	136

6.	Struktura krystalicznych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami	150
VII.	WNIOSKI Z BADAŃ	155
VIII.	STRESZCZENIE	160
IX.	LITERATURA	164
X.	ZAŁĄCZNIK	177

W pracy używano następujących skrótów nazw związków chemicznych :

Ala - alanina

Ambut - kwas 2-aminomasłowy

Arg - arginina

Asp - asparagina

AspH - kwas asparaginowy

2,2 - bipy - 2,2 - dipirydył

Cys - cysteina

En - etylenodiamina

Etio - etionina

Gli - glicyna

GluH - kwas glutaminowy

His - histydyna

Hist - histanina

Lys - lizyna

Met - metionina

Orn - ornityna

Ox - szczawian

Ser - Seryna

Sme - S-metylocysteina

Tau - tauryna

Tre - treonina

Try - tryptofan

Tyr - tyrozyna

W S T E, P

W okresie ostatnich kilkunastu lat wspólne zainteresowania chemików nieorganików i biochemików doprowadziły do powstania nowej dziedziny - chemii bionieorganicznej, która zajmuje się wyjaśnieniem roli spełnianej przez jony nieorganiczne w żywych organizmach. 1-9/

Jony chromu i niklu należą do mikroelementów, które dopiero na początku lat siedemdziesiątych zostały zaliczone do grupy metali niezbędnych dla życia. 10-12/

Stężenie chromu w glebie znajduje się w zakresie 5 - 3000 ppm i przeciętnie wynosi ok. 100 ppm. Lądowe rośliny zawierają w przybliżeniu 0,2 ppm, a zwierzęta przeciętnie mniej niż 0,1 ppm chromu. Ilość chromu w ciele ludzkim ocenia się na 5 - 10 mg^{13/} Chrom może występować na wszystkich stopniach utlenienia od +6 do -2, lecz tylko stopnie +6, +3 i +2 wydają się być ważne w warunkach in vivo.

Stwierdzono^{11/}, że Cr^{+3} razem z insuliną odpowiada za poziom glukozy w układzie krwionośnym, tworząc tzw. czynnik tolerancji glukozy /"glucose tolerance factor"/.

Sposób działania jonów Cr^{+3} nie jest ciągle wyjaśniony. Prawdopodobnie jon Cr^{+3} może być zdolny do stabilizacji cząsteczki insuliny, bezpośrednio przez tworzenie kompleksu z insuliną lub pośrednio przez inhibitowanie enzymu insulinazy. Według innej teorii jon Cr /III/ powoduje wzrost wiązania insuliny z tkanką i uczestniczy jako kofaktor przy przenoszeniu insuliny przez membrany. Cr /III/ uczestniczy także w kontroli poziomu cholesterolu i syntezie lipidów. Dodatek Cr /III/ może obniżyć poziom cholesterolu we krwi nawet o 14 %. Chrom /III/ jest również niezbędny do aktywacji enzymu fosfoglukomutazy, który katalizuje

w metabolizmie węglowodanów przejście glukozy-1-fosforanu w glukozy-6-fosforan.

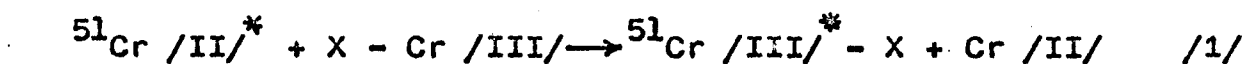
Chrom /III/ wykazuje skłonności do tworzenia kompleksowych związków z niskocząsteczkowymi białkami oraz innymi związkami organicznymi. Dzięki wiązaniu się z kwasami nukleinowymi metal ten występuje często w frakcjach DNA i RNA.^{10/}

Chrom /III/ w naturalnym pożywieniu występuje w postaci kompleksu dinikotynoglutationinowego.^{14/} Wykazano, że chrom w takim kompleksie jest łatwo przyswajalny przez organizm; badania na zwierzętach potwierdziły jego zdolności zwiększania działania insuliny oraz przemiany metaboliczne glukozy.

Jony Cr^{+2} mogą występować w organizmach w śladowych ilościach w wyniku redukcji jonów Cr^{+3} przez biologiczne reduktory jak np. kwas askorbinowy.

Uwodniony jon $[\text{Cr} / \text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$ jest inertny, ponieważ proces wymiany cząsteczek wody w sferze wewnętrznej jest bardzo powolny.

Jony Cr^{+2} zwiększają szybkość reakcji podstawienia ligandów w kationie $[\text{Cr} / \text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$. Zostało to stwierdzone^{15/} podczas badania reakcji przedstawionej równaniem /1/, gdzie X oznacza ligand.



Mechanizm reakcji /1/ polega na procesie przeniesienia ligandu X i utlenieniu $^{51}\text{Cr} / \text{II}/^*$ do $^{51}\text{Cr} / \text{III}/^*$.

Katalityczny efekt działania jonów Cr^{+2} , tłumaczy zadziwiająco szybkie ustanie objawów wywołanych niedoborem chromu u zwierząt, którym podano związki chromu /III/.

Raport WHO podaje^{16/}, że ilość chromu spożywanego w ciągu tygodnia przez człowieka powinna wynosić od 140 do 3500 μg .

U starszych ludzi następuje spadek zawartości chromu /III/, co może tłumaczyć podatność osób starszych na cukrzycę.

Chrom /III/ jest mało szkodliwym metalem dla organizmów zwierzęcych. Jednakże, pasza o zawartości 50 ppm Cr /III/ działa toksycznie. Absorpcja doustnie wprowadzonego chromu wynosi od 1 do 5 %, natomiast absorpcja chromianów jest wyższa.^{15/} Większa szkodliwość Cr /VI/ wiąże się przypuszczalnie z łatwiejszym przenikaniem tego jonu przez błony komórkowe, w których działa on jako czynnik silnie utleniający. Stopień wrażliwości poszczególnych organizmów na wysokie stężenie Cr /VI/ jest zróżnicowany. Kraby tolerują wodę o stężeniu 50 ppm, łosoś ulega zatruciu przy 2,5 ppm, kurczęta znoszą stężenie 100 ppm.

Chrom /VI/ i jego związki wchłaniane przez układ oddechowy są bardziej toksyczne niż pobierany drogą pokarmową.

Stwierdzono także, że chromiany działają rakotwórczo.^{17/}

Nikiel w glebie występuje w zakresie 1-100 ppm, chociaż jego zawartość w niektórych glebach może dochodzić do 9000 ppm.

Rośliny zawierają średnio od 0,2 do 1,1 ppm niklu. Naturalna zawartość niklu w wodach morskich i lądowych wynosi ok. 5 ppb.^{18/}

Nikiel pobrany przez korzenie roślin podlega wiązaniu w anionowy kompleks z aminokwasami i przemieszczany jest głównie do liści.

Nikiel w roślinach występuje często w powiązaniu ze związkami porfirynowymi i chlorofilem, w którym podstawia inne jony metali /żelaza i magnezu/. Niektóre rośliny wykazują dużą tolerancję na stężenie niklu i gromadzą go w znacznych ilościach.

Zwiększoną zawartość wykazują rośliny gleb serpentynowych, nawet do 8000 ppm.

Nikiel pobierany z wodą i pożywieniem jest słabo wchłaniany i szybko wydalany, natomiast przy wdychaniu z pyłem podlega

zatrzymywaniu i akumulacji w węzłach limfatycznych i częściowo w kościach i nerkach.^{19/}

Niezbędność niklu dla organizmu wykazano w badaniach z kurczętami i szczurami.^{12/}

Podstawowa fizjologiczna funkcja niklu polega na aktywacji niektórych enzymów jak arginazy i karboksylazy oraz powoduje uaktywnienie niektórych hormonów. Spełnia on także istotną rolę w procesach utleniania związków organicznych błon komórkowych oraz w stabilizacji struktury kwasów nukleinowych, jak również w metabolizmie lipidów.

Wchodzi ponadto w połączenie z plazminą i prawdopodobnie reguluje jej funkcję.^{12/} Stężenie niklu w surowicy krwi wzrasta bezpośrednio po zawale mięśnia sercowego i pod wpływem wstrząsów oraz oparzeń.

W organizmach dotkniętymi niektórymi zmianami nowotworowymi następuje wzrost niklu we krwi i tkance nowotworowej.^{20/}

W naturalnych warunkach nie występują objawy niedoboru niklu.

Symptomy tego braku ujawniają się dopiero, kiedy stężenie w diecie zmniejszy się poniżej 40 ppb.^{12/} Nadmierne stężenie niklu w paszy powyżej 1000 ppm powoduje wystąpienie objawów toksyczności u zwierząt.

Nikiel metaliczny lub jego sole /czterokarbonylek, siarczek/ działają szkodliwie na drogi oddechowe. Nikiel obok innych dwuwartościowych metali ciężkich powoduje zaburzenia w strukturze kwasów nukleinowych.

Jest on uważany za czynnik rakotwórczy,^{21/} a jego toksyczność związana jest głównie z zatruciami zawodowymi /rafinerie niklu/ i paleniem papierosów.^{16/}

W procesach oddziaływania mikroelementów z czynnymi biologicznie ligandami takimi jak: aminokwasy, białka, enzymy, witaminy, kwasy nukleinowe, kwasy tłuszczowe, do interesujących zagadnień należą koncepcje stabilizacji kompleksu energią pola ligandu,^{22/} teoria miękkich i twardych kwasów oraz zasad,^{23/} kataliza kompleksem metalu, wpływ kompleksowania na siłę elektromotoryczną układu, termodynamiczne i kinetyczne efekty kompleksowania.^{1,3/} Uwzględnienie wymienionych problemów pozwala wyjaśnić rolę jonów metali w organizmach.

Poznanie oddziaływania jonów metali z bioligandami pozwoliło m.in. uzupełniać braki jonów metali w organizmach lub usuwać toksyczne jony metali, stosując tzw. terapię chelatową, polegającą na stosowaniu środków terapeutycznych opartych na chelatach metali, które wykazują własności: antybakteryjne, antygrzybiczne, antywirusowe i antyrakowe. Do środków stosowanych do usuwania toksycznych jonów metali ciężkich z organizmu stosowane są takie ligandy jak aminokwasy zawierające siarkę: penicyloamina, cysteina, metionina oraz inne związki zawierające siarkę jak: 2,3-dimerkaptopropanol, kwas dihydroksytioctowy i dimerkaptobursztynian sodowy.^{24/}

Połączenia chelatowe tioaminokwasów z takimi jonami metali jak: Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} i Cr^{+3} stosowano jako dodatki do pasz.^{25/}

Aby poznać działanie chelatów metali w środowisku zawierającym setki najrozmaitszych związków, jakim jest żywy organizm, gdzie mogą tworzyć się mieszane i wielordzeniowe kompleksy, należy jednocześnie rozpatrzyć równowagę termodynamiczną pomiędzy tymi składnikami.

W latach siedemdziesiątych w wyniku rozwoju maszyn cyfrowych o dużej pamięci stało się możliwe konstruowanie modeli do

wyliczania równowagowych stężeń wszystkich składników w układach "multi-metal-multi-ligand", w symulowanych fizjologicznych warunkach, stosując znane stałe trwałości^{5,26/}. Główną trudnością w tworzeniu takich modeli, to brak odpowiedniej liczby danych dotyczących stałych trwałości kompleksów metali z bioligandami, zwłaszcza kompleksów mieszanych.

Wydaje się zatem słuszne i celowe prowadzenie badań w roztworach, dotyczących równowag ustalających się pomiędzy jonami metali i bioligandami.

II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Kompleksy jonów metali przejściowych z aminokwasami.

Badania nad kompleksowaniem jonów metali z aminokwasami rozpoczęto już w ubiegłym wieku, kiedy to Strecker^{27/} otrzymał stałe związki z alaniną, a Wiedemann^{28/} stwierdził powstawanie czerwonego zabarwienia pomiędzy jonem Cu^{+2} i biuretem. Prace Gurda i Wilcoxa^{29/} oraz Greensteina i Winitza^{30/} stanowią pierwszy przegląd literatury dotyczącej związków kompleksowych jonów metali z aminokwasami, peptydami i białkami, dokonany do roku 1957.

Przykłady oddziaływań jonów metali z aminokwasami i peptydami można znaleźć w pracach Martella i Calvina^{31/}, a także Nakamoto i Mc Cartiego.^{32/}

Gillard i Laurie^{33/} przedstawili wyczerpujący przegląd literatury do roku 1968, a Freeman w monografii pod redakcją Eichorna^{1/} omawia własności kompleksów jonów metali z aminokwasami i peptydami. Późniejszy przegląd Haya i Williamsa^{34/}, a także cykliczne wydawnictwa Sigela^{5/} i Eichorna^{35/} uwypuklają takie ważne zagadnienia jak: sposób koordynacji aminokwasów z jonami metali, analizę krystalicznej struktury i rolę modelowych związków dla zrozumienia aktywności enzymów, stereochemię, stereoselektywność, reaktywność, kinetykę i trwałość tworzonych kompleksów. Zastosowanie nowoczesnych technik współczesnej chemii, takich jak rentgenografia, techniki spektroskopowe /IR, NMR, EPR/, metody chromatograficzne i elektrochemiczne pozwoliło dokładniej poznać kompleksy jonów metali z aminokwasami.

O dużym obecnym zainteresowaniu kompleksami aminokwasów, peptydów i białek z jonami metali świadczy XXII Międzynarodowa

Konferencja Chemii Koordynacyjnej,^{36/} która odbyła się w 1982 r. w Budapeszcie, gdzie obrady całej sekcji poświęcone były temu właśnie zagadnieniu.

1.1. Kompleksy proste jonów metali przejściowych z aminokwasami.

1.1.1. Skład i trwałość oraz czynniki wpływające na trwałość kompleksów jonów metali z aminokwasami w roztworach wodnych.

Termodynamiczna trwałość kompleksów jonów metali z aminokwasami, tak jak i innych związków koordynacyjnych,^{37/} zależy od ładunku i promienia jonu metalu, rodzaju metalu i donorowych atomów liganda, zasadowości liganda, efektu chelatowego itp.

Tabela 1 przedstawia wybrane wartości stałych trwałości niektórych jonów metali z glicyną jako najprostszym aminokwasem.

Stałe trwałości jonów metali trójwartościowych /Fe /III/, Cr /III/ są wyższe niż dla jonów dwuwartościowych /Fe /II/, Cu /II/.

Jednowartościowe kationy Tl /I/ tworzą najsłabsze kompleksy.

Dla jonów metali dwuwartościowych tej samej grupy, stałe trwałości maleją ze wzrostem promienia jonowego:

	Promień jonowy Å	$\log \beta$
Mg ⁺²	0,65	2,20
Ca ⁺²	0,94	1,38
Sr ⁺²	1,10	0,91
Ba ⁺²	1,29	0,77

Wartości stałych trwałości jonów metali przejściowych pierwszego szeregu z aminokwasami koordynującymi poprzez atom azotu grupy aminowej i atom tlenu grupy karboksylowej zmieniają się zgodnie z naturalnym szeregiem trwałości Irvinga - Williamsa^{47/} /rys.1/

Tabela 1

Wartości liczbowe stałych trwałości $\log \beta_n$ jonów metali z glicyną.

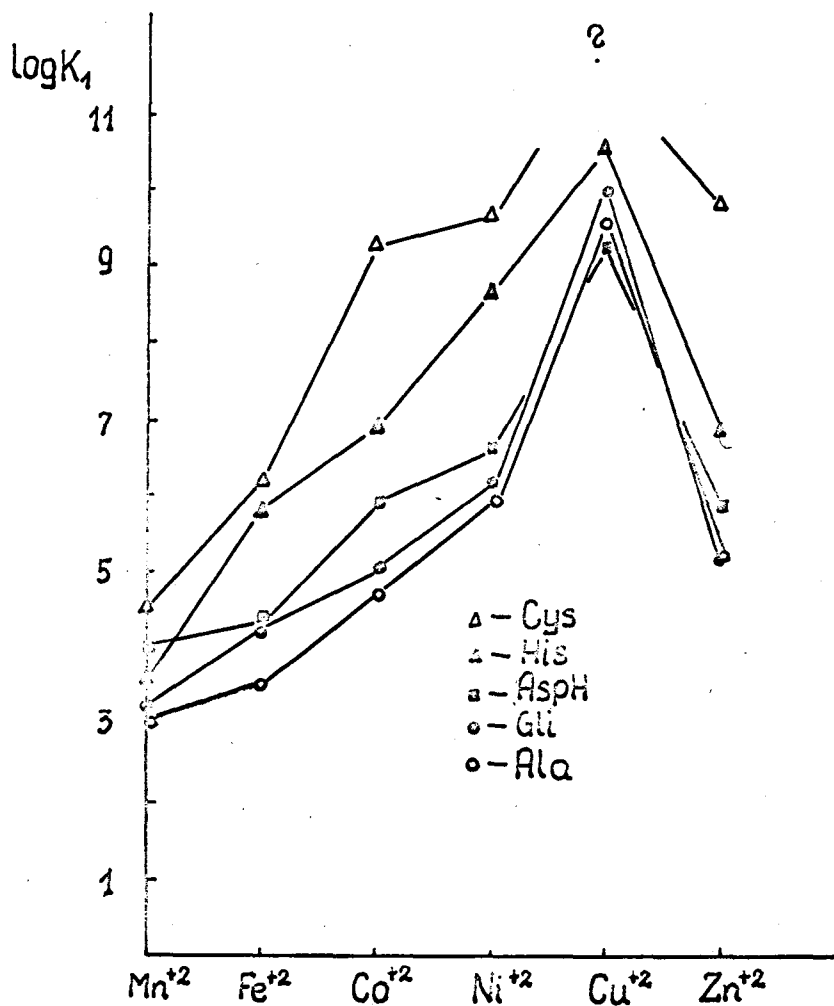
Jon meta- lu	Metoda bada- nia	Tem- pera- tura °C	Siła jonowa roztworu [mol/dm ³]	Wyznaczona wartość			Lite- ratu- ra
				$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	
Mg ⁺²	pt.	25	0,09 KCl	2,20	-	-	38
Ca ⁺²	rozp.	25	0	1,38	-	-	39
Sr ⁺²	rozp.	25	0	0,91	-	-	40
Ba ⁺²	rozp.	25	0	0,77	-	-	41
Mn ⁺²	pt.	20	0,01 KCl	3,2	5,5	-	42
Fe ⁺²	pt.	20	0,01 KCl	4,3	7,8	-	42
Cd ⁺²	pt.	25	0	4,80	8,83	-	43
Co ⁺²	pt.	25	0	5,02	8,99	-	43
Zn ⁺²	pt.	25	0	5,52	9,96	-	41
Ni ⁺²	pt.	25	0	6,18	11,04	-	41
Cu ⁺²	pt.	25	0	8,62	15,64	-	41
Fe ⁺³	pt.	20	NaClO ₄	10,0	-	-	44
Tl ⁺	pt.	25	0,1 LiClO ₄	1,51	-	-	45
Pb ⁺²	pt.	25	0	5,47	8,86	-	41
Ag ⁺	pt.	25	0	3,51	6,89	-	41
Cr ⁺³	pt.	25	0,5	8,4	15,0	20,7	46

pt. - metoda potencjometryczna

rozp. - metoda rozpuszczalności



Szereg ten jest spełniany dla stopniowych stałych trwałości K_1 i K_2 , a w większości przypadków także i dla K_3 .

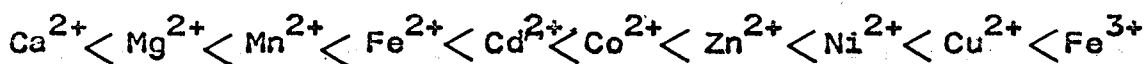


Rys. 1. Wartości $\log K$, jonów metali pierwszego szeregu przejściowego $/M^{+2}/$ z niektórymi aminokwasami w funkcji liczby atomowej Z.

Szereg Irvinga - Williama jest także spełniony dla aminokwasów potencjalnie trójkleszczowych jak: histydyna, cysteina, kwas asparaginowy /rys.1/.

Brak na rys. 1 wartości $\log K_1$ dla kompleksu Cu^{+2} z cysteiną związany jest z reakcją utlenienia cysteiny przez jon Cu^{+2} .

Wg. Jacymirskiego^{3/} szereg trwałości kompleksów biometali przedstawia się następująco :



a większość eksperymentalnych danych może być opisana równaniem /1/ :

$$\log K_{ML'} = a + b \log K_{ML} \quad /1/$$

gdzie $\log K_{ML'}$ i $\log K_{ML}$ - logarytmy stałych trwałości jonu metalu z ligandami: L' i L , a i b - wartości stałe.

Tabela 2 zawiera wartości $\log K_1$ dla jonów metali Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} i Fe^{+3} z kilkunastoma aminokwasami^{48/}. Niektóre wartości stałych trwałości dla danego jonu M^{+2} układają się w przybliżeniu na prostej, którą można opisać równaniem /2/

$$\log K = a pK_a + b \quad /2/$$

gdzie $\log K$ stała trwałości kompleksu, pK_a - stała dysocjacji kwasowej liganda, a i b - wartości stałe.

Korelację pomiędzy stałą trwałości kompleksu, a stałą dysocjacji kwasowej ligandu wyjaśnia się procesem kompleksowania, który w większości przypadków oznacza konkurencję pomiędzy jonami metalu i protonami obecnymi w roztworze.

Wartości liczbowe $\log K_1$ stałych trwałości kompleksu jonu M^{+2} z aminokwasami wybrane z pracy Jacymirskiego^{48/}

Aminokwas	pKa grupy NH_2	$\log K_1$				
		Fe^{+2}	Zn^{+2}	Ni^{+2}	Cu^{+2}	Fe^{+3}
Asparagina	8,85	3,40	-	5,58	7,78	8,60
Glutamina	9,01	4,43	4,17	4,94	7,38	-
Arginina	9,05	3,20	4,19	4,92	7,34	8,70
Histydyna	9,16	5,85	6,84	8,69	10,60	4,70
Seryna	9,24	3,67	4,66	5,42	8,40	9,20
Treonina	9,26	3,76	4,74	5,51	8,06	8,60
Fenylalanina	9,31	3,74	4,28	5,56	8,25	10,39
Metionina	9,34	3,24	4,37	5,19	7,87	9,10
Hydroksyprolina	9,47	3,92	-	5,92	8,33	9,00
Tryptofan	9,55	3,43	5,01	5,76	8,71	9,00
Walina	9,62	3,39	5,00	5,37	7,92	9,60
Kwas glutaminowy	9,67	4,60	5,45	5,34	7,85	12,10
Leucyna	9,71	3,42	4,92	5,71	7,89	9,90
Kwas asparaginowy	9,71	4,34	5,84	6,60	9,32	11,40
Norwalina	9,70	-	5,09	5,68	8,07	-
Izoleucyna	9,76	-	4,49	5,52	8,50	-
Glicyna	9,78	4,30	5,52	6,18	8,62	10,00
Norleucyna	9,86	-	-	5,51	8,71	-
Alanina	9,87	3,54	5,21	5,96	8,51	10,98
Tyrozyna	10,14	-	4,16	5,02	7,75	-
Cysteina	10,28	-	9,04	9,00	-	-
Prolina	10,48	4,07	5,36	6,15	8,33	10,00

Liniowa zależność występuje wtedy, jeśli ligandy zawierają te same donorowe atomy w strukturalnie podobnych kompleksach. Liniowość zostaje naruszona, jeśli donorowe atomy tworzą wiązanie π, występują inne atomy donorowe lub w pobliżu atomów donorowych występują duże podstawniki.

Perrin^{44,43/} korelował wartości stałych trwałości Fe^{+2} i Fe^{+3} z aminokwasami z wielkościami pK_a dla grup aminowych aminokwasów. Dane te dopasował do równ. 4. z $a = 0,4$ dla Fe^{+2} i $a = 1,8$ dla Fe^{+3} . Duża różnica współczynnika nachylenia a wskazuje, że wielkości $\log K$ kompleksów Fe^{+3} są bardziej czułe na wartości pK_a , niż wartości $\log K$ dla Fe^{+2} .

Na podstawie odchyień zależności $\log K = f / \text{pK}_a /$, od liniowości Perrin stwierdził, że dwuujemny jon kwasu asparaginowego kompleksuje z jonami Fe^{+2} i Fe^{+3} jako ligand trójkleszczowy.

Korelacje pomiędzy wartościami K_1 , a pK_a wykorzystuje się dla ustalenia kleszczowości ligandu.

Podczas tworzenia pierścienia chelatowego trwałość kompleksu wzrasta /efekt chelatowy/, co tłumaczy dodatni wzrost entropii, spowodowany zwiększeniem ilości cząsteczek wody usuniętych ze sfery wewnętrznej jonu metalu przez wielokleszczowy ligand.

Wzrost trwałości zależy od rozmiaru pierścienia chelatowego.

Największą trwałość wykazują pierścienie pięcioczłonowe następnie sześć-i siedmioczłonowe, przy czym logarytmy stałych trwałości są ok. 1,5 razy większe dla kompleksów z pierścieniami pięcioczłonowymi niż sześcioczłonowymi.

Aniony aminokwasów tworzą trwałe kompleksy z wieloma jonami metali, głównie o składzie $M : L = 1 : 1$ i $1 : 2$ rzadziej $1 : 3$ przede wszystkim z jonami metali przejściowych /tab. 1,2 i 4/.

Takie aminokwasy jak np. glicyna, alanina, walina, prolina, leucyna, tyrozyna, seryna, treonina, lizyna, arginina i metionina kompleksują z jonami Ni /II/, Cu /II/ i Zn /II/ jako ligandy dwukleszczowe ^{30,51-57/}.
Podobieństwo wartości stałych trwałości kompleksów: Zn^{+2} , Fe^{+2} i Fe^{+3} /tabela 2/ wskazuje, że aminokwasy w tych kompleksach koordynują poprzez grupę aminową i karboksylową.

Tabela 3

Wartości ΔG , ΔH i ΔS wyznaczone dla reakcji $M^{2+} + A^- \rightleftharpoons MA^+$
w temp. 298K / A^- - jon aminokwasu /

aminokwas	Cu ⁺²			Ni ⁺²		
	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔS J/mol.deg	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔS J/mol.deg
glicyna ^{50/}	-49,03	-28,30	69,50	-35,30	-17,33	60,3
alanina ^{53/}	-44,84	-23,07	73,27	-31,11	-15,74	51,5
prolina ^{53/}	-43,46	-23,27	74,11	-31,19	-15,95	51,1
tyrozyna ^{54/}	-45,21	-22,69	75,78	-	-	-

W tabeli 3 zestawione są wartości liczbowe zmian energii swobodnej ΔG i entropii ΔS reakcji kompleksowania kilku aminokwasów ^{50,53,54/} z jonami Cu /II/ i Zn /II/.

Dane te wskazują na podobieństwo wielkości ΔG , ΔH i ΔS dla wszystkich przedstawionych aminokwasów.

Ujemna wartość entalpii tych reakcji, która jest w przybliżeniu równa 1/2 ΔH reakcji tworzenia kompleksów z etylenodiaminą ^{50/} wskazuje na dominujący udział w koordynacji atomu N grupy NH_2 /efekt entalpowy/.

Podobnie dodatnia wartość entropii tych reakcji, która jest równa $1/2 \Delta S$ reakcji tworzenia kompleksów szczawianowych, wskazuje na udział w koordynacji atomu O grupy COOH /efekt entropowy/. Podobne korelacje termodynamiczne wyprowadzono dla reakcji tworzenia kompleksów o składzie 1:2.

Wyznaczanie termodynamicznych funkcji, entropii ΔS i entalpii ΔH tworzenia kompleksu zawsze dostarcza informacji o wiązaniu metal - ligand, a także o stereochemii kompleksów.^{59,60}

Termodynamiczne funkcje tworzenia kompleksów jonów metali z aminokwasami są szczególnie ważne ponieważ analogiczne reakcje chelatowania w układzie jon metalu - aminokwas zachodzą dla pewnych reakcji jonów metali aktywizujących enzym.

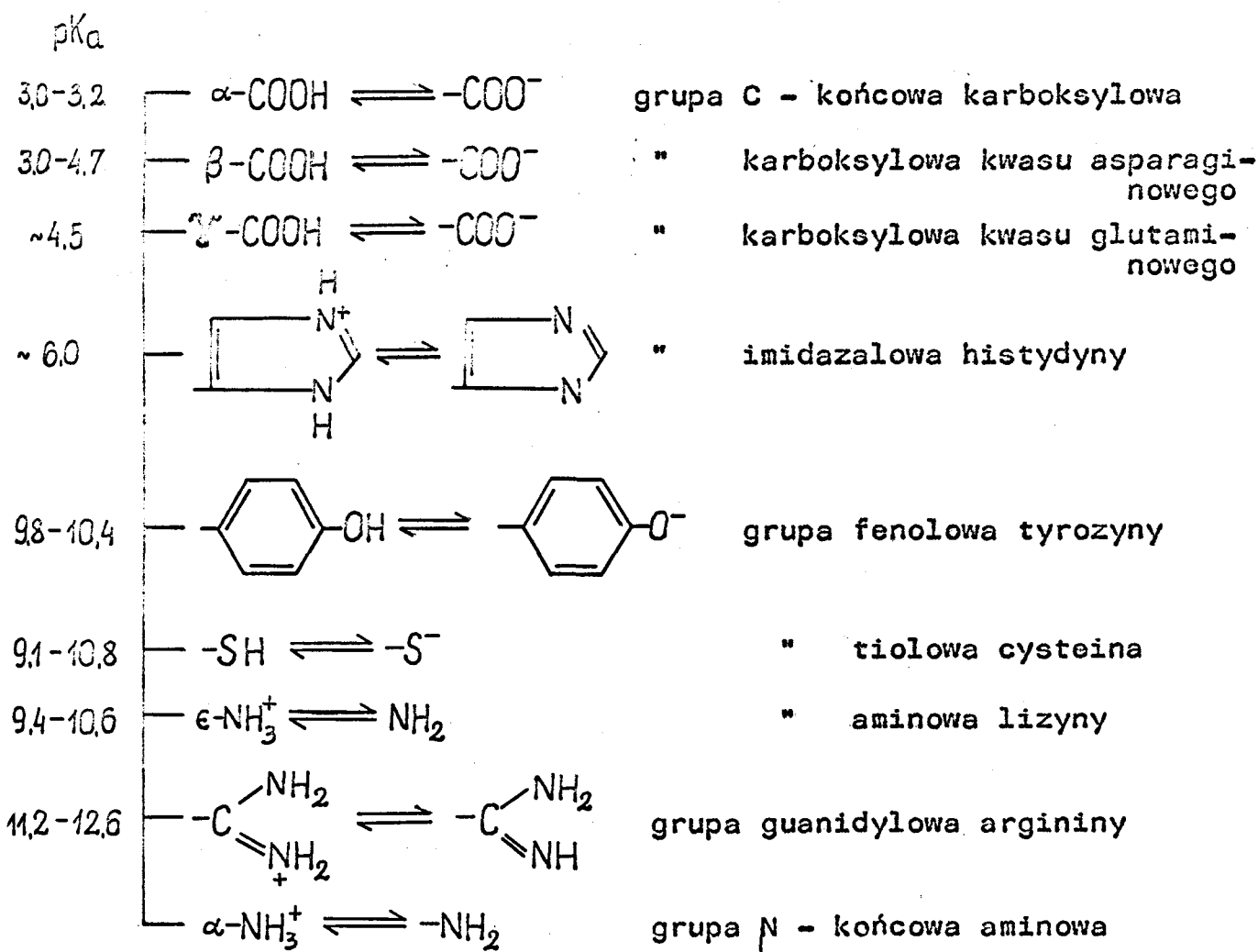
Termodynamiczne dane dla układu jon metalu - aminokwas mogą być zastosowane do bardziej skomplikowanych reakcji enzymów, których termodynamiczne dane są trudne do zmierzenia^{61/}.

Sharma i wsp.^{62,63/} wykazali, że ujemne zmiany entalpii podczas tworzenia kompleksów aminokwasów zostały prawie całkowicie przypisane kowalencyjnemu wiązaniu pomiędzy jonem metalu, a atomem azotu grupy aminowej, natomiast dodatnie zmiany entropii są spowodowane elektrostatycznym oddziaływaniem pomiędzy jonem metalu i grupą karboksylową, a także wymianą cząsteczek wody z hydratowanego jonu metalu.

Siłą napędową tworzenia kompleksu metal - aminokwas jest efekt entalpowy. Stwierdzono^{64/}, że entalpia tworzenia kompleksów jonów metali dwuwartościowych z histydyną i tryptofanem zmieniają się zgodnie z szeregiem Irvinga - Williamsa^{47/}.

1.1.2. Trwałość i charakterystyka kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami potencjalnie trójkleszczowymi.

Interesujące z punktu widzenia biologicznego są kompleksy jonów metali z aminokwasami potencjalnie trójkleszczowymi, które oprócz grupy aminowej i karboksylowej zawierają третią grupę funkcyjną. Grupy te są wolnymi grupami funkcyjnymi białek, najczęściej nie uczestniczą w tworzeniu wiązania peptydowego, "wystają" poza łańcuch peptydowy, mogą brać udział w wiązaniu wodorowym lub kompleksować jony metalu. /rys. 2 /

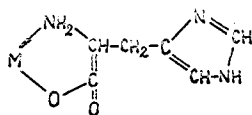


Rys.2. Grupy funkcyjne białek i ich przybliżone wartości liczbowe stałych dysocjacji kwasowej pK_a .

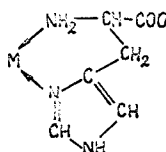
Tabela 4 zawiera wartości stałych trwałości kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami potencjalnie trójkleszczowymi^{65/}.

Wartości te należy traktować z pewną ostrożnością, ponieważ zostały wyznaczone dla różnych warunków i różnymi metodami.

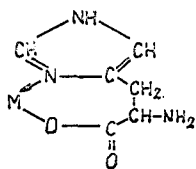
Dodatkowa grupa funkcyjna wnosi do procesu kompleksowania dwa efekty: współzawodnictwo z grupą aminową i karboksylową o miejsce koordynacyjne oraz efekt indukcyjny, który może wpływać na trwałość kompleksu.^{29/} Histydyna i cysteina tworzą najtrwalsze kompleksy spośród wszystkich aminokwasów potencjalnie trójkleszczowych. Kompleksy histydyny były intensywnie badane.^{66,67, 75-77/} Anion histydylowy może oddziaływać z jonem metalu tworząc 5-, 6- lub 7-członowe pierścienie chelatowe /struktury I-IV /.



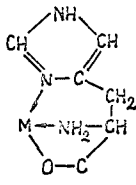
(I)



(II)



(III)



(IV)

Stale trwałości $\log \beta_n$ kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami
potencjalnie trójkleszczowymi 65/a

Ligand Jon metalu	Dep	Dab	Orn	Lys	Arg	AspH	GluH	Ser	Tre	Tyr	His	Asp	Try
Cd ²⁺			6,40	5,80	6,70	8,80	7,90	7,40	7,20	6,40	11,10	7,10	7,00
Co ²⁺	11,80	12,80	6,30	6,80	7,40	10,23	7,40	9,10	7,80	7,38 ^{66/}	12,72	8,01	8,50
Cr ²⁺				10,11 ^{69/}				7,21 ^b				6,97 ^b	
Cu ²⁺	20,34	19,48	13,00	13,00	13,90	15,35	14,16	14,50	15,40	15,23	18,45 ^{66/}	13,42	15,90
Fe ²⁺	5,80 ^b	5,70 ^b	5,00 ^b	4,50 ^b	3,20 ^b	8,5	4,60 ^b	7,70	6,42		9,30	6,50	7,60
Hg ²⁺	15,90 ^{68/}		7,81 ^{57/}		17,40			17,5 ^{71/}	17,5	17,10	20,62		
Mg ²⁺			1,71 ^{57/b}		1,30 ^b	2,43 ^b	1,90 ^b			~2 ^{73/b}		4,00	< 4
Mn ²⁺		4,20 ^b	<2 ^b	2,18	4,58	4,00 ^b	3,40 ^b	6,70	3,98	3,5 ^{66/}	6,16	4,50	~5
Ni ²⁺	15,27	16,40	8,30	8,80	9,20	12,34	9,70	10,60	9,76	9,27 ^{72/}	15,87	10,23	10,20
Pb ²⁺					7,42	7,38	6,22			8,54 ^{74/}	8,96	6,23	
Zn ²⁺	11,50	12,80	6,90	7,30	8,00	10,40	8,80	8,60	8,60	8,27 ^{72/}	12,00	8,50	8,20
Al ³⁺					12,86		38,59 ^{71/c}						
Cr ³⁺				19,60	19,40 ^c	18,50 ^{70/c}		19,40 ^c				18,50 ^c	
Fe ³⁺			8,70 ^b		8,70 ^b	11,40 ^b	12,10 ^b	9,20 ^b	8,60 ^b		4,70 ^b	8,60 ^b	9,00 ^b
Ti ³⁺				9,88 ^{69/}				7,60 ^b				7,20 ^b	

a - wartości $\log \beta_2$

b - wartości $\log \beta_4$

c - wartości $\log \beta_3$

Dep - kwas 2,3-diaminopropionowy

Dab - kwas 2,4-diaminobutylowy

Maley i Mellor^{78/} stwierdzili, że $\log \beta_2$ stałej trwałości kompleksów Cu /II/ z histydyną jest znacznie większy od $\log \beta_2$ kompleksów Cu /II/ z innymi α -aminokwasami /tabela 4/ co przypisali innemu otoczeniu jonu Cu /II/ w kompleksach z histydyną.

Li i wsp.^{79/} twierdzili, że w wiązaniu histydyny z Cu /II/ uczestniczą atomy azotu grupy α -aminowej i imidazalowej, ale Doran i wsp.^{80/} stwierdzili, że kompleksy w układzie Cu /II/ - histydyna mają większą trwałość od kompleksów w układzie Cu /II/ - histamina, co sugeruje udział w koordynacji także grupy karboksylowej.

Leberman i Rabin^{71/} przypisali kompleksom Cu /II/ z histydyną strukturę /IV / stwierdzając, że histydyna w tym kompleksie ma protonowaną grupę α -aminową.

Protonowane kompleksy histydyny wykryli także inni badacze.^{66,76,81/}

Duża różnorodność kompleksów Cu /II/ z histydyną w roztworach wodnych została przypisana możliwości przyjmowania przez jon Cu /II/ struktury sześciokoordynacyjnej w tych kompleksach^{77,81/}. Histydyna koordynuje trójkleszczowo z większością dwuwartościowych jonów metali mających oktaedryczną strukturę.^{77,79,81/}

Kompleksy metali z kwasami 2,3-diaminopropionowym i 2,4-diaminobutylowym /tabela 4/ mają zwiększoną trwałość, co wyjaśniono udziałem w chelatacji obu grup aminowych.^{73,82/} Wartości stałych trwałości lizyny i ornityny są tego samego rzędu co glicyny i α -alaniny; wskazuje to na koordynację z udziałem grupy α -aminowej i α -karboksylowej.^{73,83/} Przy niskiej wartości pH, protonacja końcowej grupy aminowej utrudnia tworzenie chelatu, a przy wysokim pH koordynacja zachodzi z udziałem właśnie tej grupy.^{83/}

Protonacja silnie zasadowej grupy guanidynowej argininy powoduje, że arginina może występować jako jon obojnaczy^{57/}. Niższa trwałość kompleksów argininy wynika z indukcyjnego efektu grupy guanidynowej.^{57,84/}

Grupa karboksylowa, która nie uczestniczy w koordynacji także wpływa na trwałość chelatu poprzez wzrost zasadowości grup donorowych,^{85/} ale wysokie wartości stałych trwałości kompleksów metali kwasu asparaginowego i glutaminowego /tabela 4/ zostały przypisane udziałowi w koordynacji drugiej grupy karboksylowej.^{86/}

Grupa β - hydroksylowa seryny i treoniny tylko nieznacznie wpływa na koordynację aminokwasu^{87,88/}; istnieją jednak pewne dowody wyprowadzone z badań potencjometrycznych i kalorymetrycznych^{89/}, że niezjonizowana grupa hydroksylowa seryny i treoniny może brać udział w tworzeniu kompleksu.

Potencjometryczne badania^{74,90/} także wykazały, że fenylowa grupa tyrozyny i indolowa grupa tryptofanu może uczestniczyć w kompleksowaniu.

W badaniach kompleksów jonów metali z aminokwasami stwierdzono występowanie zjawiska stereoselektywności kompleksów, które było przedmiotem rozważań w pracach^{91-94/}. Stereoselektywność polega na tworzeniu przez optycznie czynne aminokwasy szeregu L i D kompleksów o ogólnym składzie ML_mD_{n-m} . Preferowanie izomeru L nad D lub odwrotnie może być spowodowane przyczynami konformacyjnymi, przestrzennymi, a w przypadku stałych kompleksów obniżeniem energii sieci krystalicznej. Stereoselektywność nie występuje w kompleksach utworzonych przez dwukleszczowe ligandy,^{33/} może natomiast występować

w kompleksach typu 1:2, gdy aminokwas jest trójkleszczowy. Stereoselektywność nie występuje w kompleksach typu 1:2 asparaginy, kwasu asparaginowego i glutaminowego z jonami Cu /II/ i Ni /II/, występuje jednak w kompleksach Co /III/ z kwasem L - glutaminowym.^{95,96/}

Stałe trwałości dla kompleksów 1:2 histydyny z jonami Co /II/, Ni /II/^{97/} i Zn /II/^{98/} wskazują, że stereoselektywność w tych kompleksach występuje w taki sposób, który preferuje tworzenie racemicznych kompleksów /tab. 5 /.

Tabela 5

Stałe trwałości kompleksów histydyny. T=298 K; $\mu=0,1 \text{ mol/dm}^3$

Ligand		log K ₁		log K ₂	
DL-histydyna	Co /II/	6.86 ^a	6.94 ^b	5.51 ^a	5.62 ^b
L-histydyna	Co /II/	6.86	6.92	5.39	5.50
DL-histydyna	Ni /II/	8.64	8.69	7.05	7.15
L-histydyna	Ni /II/	8.65	8.69	6.84	6.89
DL-histydyna	Zn /II/	-	6.53	-	5.63
L-histydyna	Zn /II/	-	6.56	-	5.50

a - dane z pracy^{97/}, b - dane z pracy^{98/}.

Większą trwałość racemicznych kompleksów Ni /II/ i Zn /II/ oraz optycznie aktywnych kompleksów Cu /II/ z histydyną wyjaśniono różnym sposobem wykorzystania trzech miejsc koordynacyjnych histydyny w tych kompleksach. Jest to w zgodzie z twierdzeniem^{98/}, że dwukleszczowa histydyna nie tworzy stereoselektywnych kompleksów.

Z roztworu zawierającego jony Ni /II/ i DL-histydynę Fraser

i Harding^{99/} wydzielili tylko kompleksy Ni /L-His/₂ i Ni/D-His/₂, nie wydzielili natomiast kompleksu Ni /D-His/ /L-His/.

Karczyński i wsp.^{100,101/} badali także wpływ konfiguracji α-aminokwasów na stałe trwałości kompleksów Cu /II/, Ni /II/ z aminokwasami i peptydami.

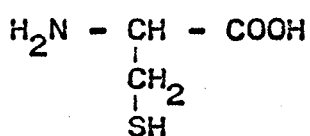
Barnes i Pettit^{102/} uważają, że stereoselektywność powoduje zmiany wartości entalpii ΔH, które wzrastają zgodnie ze wzrostem stałych trwałości kompleksów.

1.1.3. Trwałość i charakterystyka kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami zawierającymi siarkę.

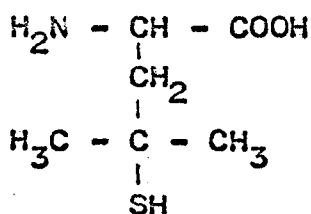
Do tioaminokwasów o znaczeniu biologicznym, których kompleksy były dotychczas najczęściej badane można zaliczyć: aminokwasy zawierające grupę tiolową takie jak: cysteinę /V/, penicyloaminę /VI/, homocysteinę /VII/, zawierające grupę tioeterową: metioninę /VIII/, etioninę /IX/ produkt utlenienia cysteiny: cystynę /X/, produkt rozkładu cysteiny taurynę /XI/.

Kompleksy tioaminokwasów głównie cysteiny, metioniny, penicyloaminy i tauryny były przedmiotem kilku prac przeglądowych.^{103-109/}

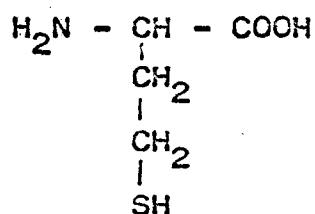
Tabela 6 zawiera stałe trwałości jonów metali przejściowych z tioaminokwasami i niektórymi ligandami zawierającymi siarkę.



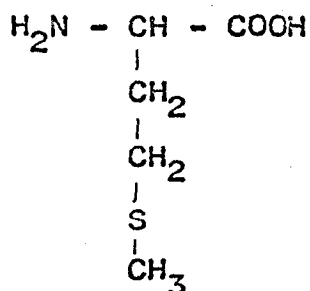
/ V /



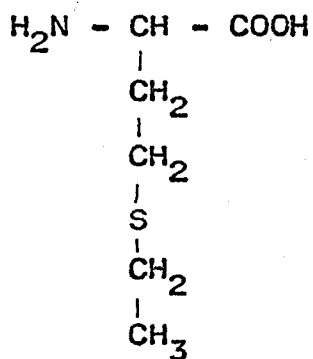
/ VI /



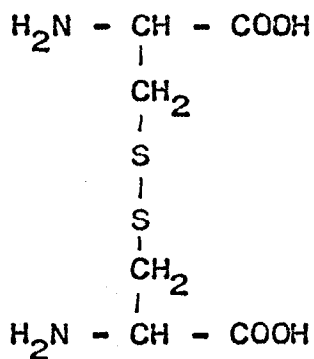
/ VII /



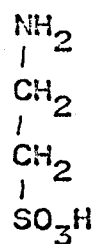
/VIII/



/IX/



/X/



/XI/

Cysteina oddziaływuje z wieloma jonami metali silniej niż pozostałe aminokwasy, tworząc trwałe kompleksy /porównaj dane tabel 2, 4 i 6 /. Ze względu na obecność atomu siarki w grupie tiolowej /"mięka" zasada/ tworzy bardzo trwałe kompleksy z "miękkimi" jonami metali np. Cu /I/, Ag /I/, Hg /II/.^{23/} Stałe trwałości cysteinowych kompleksów Mn/II/, Fe/II/, Co/II/, Ni/II/, Zn/II/ i Pb/II/ są znacznie wyższe od stałych trwałości glicynowych kompleksów /tabela 1/, a także histydynowych kompleksów /tabela 4/ tych metali.

Podobieństwo wartości stałych trwałości kompleksów cysteiny i kompleksów merkaptoetylenoaminy oraz estru metylowego cysteiny /tabela 6/, pozwala sądzić, że cysteina z jonami metali pierwszego szeregu przejściowego koordynuje poprzez grupę aminową i tiolową, a grupa karboksylowa nie bierze udziału. Stałe trwałości cysteiny są także większe od stałych trwałości kompleksów z kwasem merkaptooctowym i merkaptopropionowym.

Penicyloamina koordynuje z jonami Ni/II/ i Zn/II/ przez grupy $-\text{NH}_2$ i $-\text{S}^-$. Wartości $\log \beta$ tych kompleksów są bliskie wartościom kompleksów cysteiny. Penicyloamina i cysteina należą do niewielkiej grupy ligandów, których druga stała trwałości jest większa od pierwszej.

Stable trwałości kompleksów jonów metali przejściowych z tiocyanokwasami
i niektórymi pokrewnymi ligandami x/.

Tabela 6

Ligand	Mn/II/	Co/II/	Ni/II/	Cu/II/	Zn/II/	Cd/II/	Hg/II/	Pb/II/	Fe/II/	Fe/III/
Cysteina										
log β_1	4,90 ^f	9,3 ^c	8,98 ^e	-	8,2 ^g	8,65 ^l	14,21 ^j	11,39 ^j	6,2 ^c	32,10 ^{k,xx/}
log β_2	8,64	16,9	20,16	-	18,21 ^e	16,20			11,77 ^k	
Penicyllozamina										
log β_1	5,80 ^f		10,75 ^e	16,5 ⁿ	9,59 ^e	11,4 ⁿ	17,5 ⁿ	13,0 ^m		
log β_2	10,32		22,89	21,7	19,56	18,5	23,5	17,3		
Kwas merkaptocetowy										
log β_1			6,2 ⁱ		7,80 ⁱ	4,34 ^h				
log β_2			13,00		14,96	6,49				
Kwas merkaptopropionowy										
log β_1			5,21 ⁿ		6,75 ⁿ	5,66 ^h				
log β_2			9,60		12,80	8,51				
Merkaptoetylenozamina										
log β_1					9,90 ^o	10,97 ^o				
log β_2					18,74	19,75				
Ester etylowy cysteiny										
log β_1			7,61 ^p			8,89 ^p		9,13 ^p		
log β_2			17,24		15,91 ^p	16,24		15,29		
Glutation										
log β_1	1,90 ^s	3,7 ^s	4,0 ^s		5,0 ^s					
Metionina										
log β_1	2,77 ^j	4,16 ^r	5,34 ^r	7,85 ^r	4,39 ^r	3,70 ^r	6,62 ^j	4,39 ^j	3,24 ^b	9,1 ^a
log β_2	4,57	7,60	9,40	14,51	8,38	6,97	11,45	8,62	6,7 ^d	
Tauryna										
log β_1		4 ^d		8 ^d						

x/ litery przy wartościach atalnych trwałości wskazuje źródła literaturowe:

a - 44, b - 49, c - 73, d - 78, e - 110, f - 111, g - 112, n - 113, i - 114, j - 115
k - 116, l - 117, m - 118, o - 119, p - 121, r - 122, s - 123.

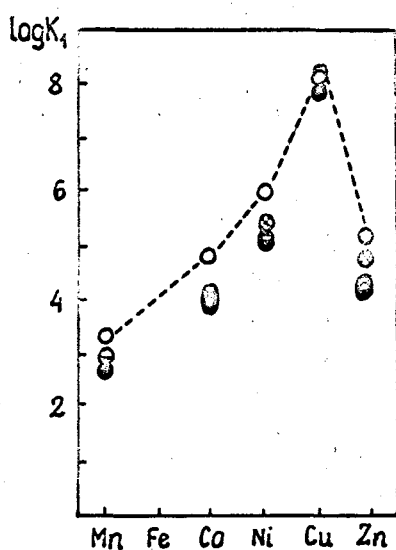
xx/ wartość log β_3

Niskie wartości stałych trwałości peptydu glutationu zawierającego siarkę wskazują na udział koordynacji grup aminowych i karboksylowych.^{123/}

Tioeterowy atom siarki jest mniej spolaryzowany i jest słabszym donorem od siarki tiolowej, ale siarka tioeterowa ma mniej niesparowanych elektronów i powinna być lepszym akceptorem d_{π} -elektronów.^{124/}

Z bocznym łańcuchem metioniny - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SCH}_3$ wiąże się tylko niewielka grupa jonów metali "klasy b" o konfiguracji elektronowej d^8 i d^{10} : Pd/II/, Pt/II/, Ag/I/, Cu /I/ i Hg /II/.

Badania własności koordynacyjnych metioniny^{115,125,126/} i S-metylocysteiny^{115,127/} wskazują, że z jonami metali szeregu Irvinga - Williamsa^{47/} wiążą się one poprzez atomy N i O grup aminowej i karboksylowej; stałe trwałości tych kompleksów spełniają ten szereg /rys. 3 /



Rys.3 Wartości stałych trwałości $\log K_1$ jonów metali szeregu Irvinga - Williamsa z :

O - L-alaniną^{41,56,78/}, O-DL-metioniną^{115/}, O-S-metylocysteiną^{115/} i X - kwasem 2-aminomasłowym.^{62/}

1.1.4. Budowa kompleksów jonów metali przejściowych z tioamino- kwasami.

Tioaminokwasy posiadają atomy donorowe zaliczane wg teorii twardych - miękkich kwasów i zasad Pearsona^{23/} do klasy b /siarka tioeterowa i siarka tiolowa/ i klasy a /tlen karboksylowy i azot aminowy/, zatem chętnie reagują z jonami metali klasy b. Metale te nie tylko tworzą silne δ -wiązania z łatwo polaryzowalnymi ligandami, lecz tworzą także π -wiązania w wyniku powrotnego przeniesienia elektronów z d_{π} - z orbitalu metalu na d_{π} lub p_{π} - orbital liganda /efekt "back donation"/.

Elektroujemność siarki jest niska, a jej polaryzowalność wysoka. Atomy siarki silnie polaryzują się w polu małego jonu metalu o wysokiej gęstości ładunku, zawsze jeżeli jon metalu ma konfigurację d^{10} /Cu /II/, Ag /I/ i Hg /II/ /.

Powstanie wiązania $d_{\pi} - d_{\pi}$ metal $\rightarrow$ ligand z niskospinowymi jonami o konfiguracji d^8 /Pd/II/, Pt/II/ i Au/III/ / powoduje dodatkowe stabilizacje kompleksu spowodowaną przez zwiększenie energii stabilizacji pola krystalicznego.

Specjalne powinowactwo bocznych łańcuchów białek zawierających cysteinę do jonów Ag /I/ i Hg/II/ jest dobrze znane. Trwałości kompleksu $[Ag /H_1Cys/2]^{3-}$ jest w przybliżeniu taka sama, jak kompleksu $[Ag /CN/2]^+$. W roztworach o niskiej wartości pH dominują cząsteczki $[Ag/H_1Cys/2]^+$, a reakcja kompleksowania przebiega już przy pH 1,3^{131/}.

Widma IR wielu stałych cysteinowych kompleksów Zn/II/, Cd/II/, Hg/II/ i Pb/II/ nie wykazują obecności pasma odpowiadającego drganiom grupy SH.^{132/}

Dwa z tych kompleksów $\text{Na}_2 [\text{Zn}/\text{H}_{-1}\text{Cys}/_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Zn}_3/\text{Cys}/_4] \cdot [\text{Zn} \text{Cl}_4]$ zostały otrzymane odpowiednio przy wysokich i niskich wartościach pH. Widmo pierwszego związku wskazuje na koordynację atomu azotu grupy aminowej z jonem metalu, gdy częstotliwości drgań grup karboksylowych $/1588 \text{ i } 1404 \text{ cm}^{-1}/$ jest taka sama, jak dla wolnej grupy COO^- .

Analiza krystalicznej struktury potwierdza, że geometria koordynacyjna jest tetraedryczna, a donorowymi atomami są atomy siarki i azotu.

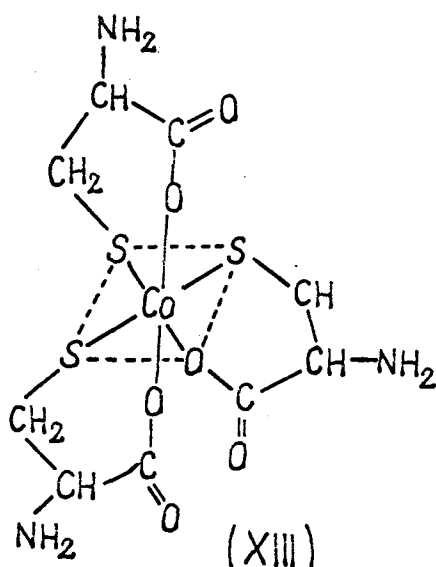
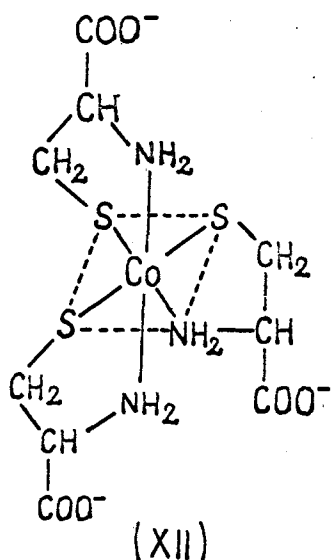
Występowanie i struktura wielordzeniowego jonu $[\text{Zn}\{\text{Zn}/\text{Cys}_2/_2\}]^{2+}$ w drugim kompleksie nie jest pewna, lecz podwójne pasmo $/1510 \text{ i } 1600 \text{ cm}^{-1}/$ i silne pasmo drgań asymetrycznych grupy karboksylowej $/1642 \text{ cm}^{-1}/$ wskazuje, że grupy NH_3^+ są wolne, a COO^- skoordynowane.

Cysteina koordynuje atom cynku atomami siarki i tlenu przy niskich wartościach pH i atomami siarki i azotu przy wysokim pH.^{127/} Ta koordynacja może występować przy braku efektów pola krystalicznego.

Jakościowo potwierdza wiązanie metal - siarka porównanie widm elektronowych kompleksów cysteiny i innych aminokwasów.

Molowy współczynnik absorbancji kompleksu $\text{Pd}/\text{Cys}/_2$ ^{133/}
 $/ \epsilon = 1300 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}/$ jest 3 razy większy niż dla aminokwasów koordynujących przez atom azotu grup $-\text{NH}_2$ i tlenu grup $-\text{COOH}$.

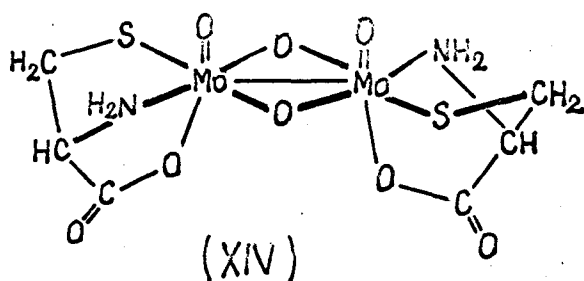
Porównanie widm kompleksów $\text{Co}/\text{III}/$ z cysteiną oraz merkaptetanoloaminą i kwasem merkaptopropionowym wykazało, że w kompleksie $\text{K}_3 [\text{Co} / \text{H}_{-1}\text{Cys}/_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ /XII/ /barwa zielona, wysokie pH/ koordynacja następuje poprzez grupę aminową i tiolową, a w $\text{Co}/\text{Cys}/_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ /barwa czerwona, niskie pH/ poprzez grupę karboksylową i tiolową^{134/} /XIII/



Jony Fe/III/ tworzą z cysteiną kompleksy o składzie 1:1 /barwa niebieska/. W temp. -78°C 1:2 /barwa czerwona/ i 1:3 /o barwie fioletowej i zielonej/. W kompleksach niebieskim, czerwonym i fioletowym cysteina koordynuje poprzez tlen i siarkę, a w zielonym poprzez azot i siarkę.^{135/}

Jony Fe/II/ tworzą kompleks $[\text{Fe} / \text{L-Cys} /_2 / \text{Co} /_2]$, w którym koordynacja następuje poprzez atomy S i N ^{136/}.

Badania spektralne roztworów zawierających Co/II/ i jony cysteiny wykazały trójkleszczową koordynację cysteiny^{137/}. Taka koordynacja występuje też w krystalicznej strukturze związku $\text{Na}_2 [\text{Mo}_2 / \text{L-H}_{-1}\text{Cys} /_2 \text{O}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ /XIV/.^{138/}



Metionina jest ligandem dwukleszczowym w reakcji z dwu - i trójwartościowymi jonami metali. Z widm IR, można stwierdzić, że w kompleksach typu $\text{M} / \text{Met} /_3$ /gdzie $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Bi} /$ ligand koordynuje poprzez atom tlenu i azotu. Kompleksy $\text{M} / \text{Met} /_3$ /gdzie

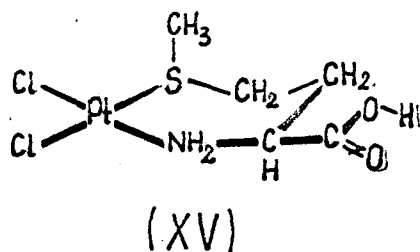
M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb/ są oktaedryczne i tworzą formy polimeryczne poprzez mostek utworzony z atomów tlenu grupy karboksylowej.^{126/}

Widma IR kompleksu M/MetH/Cl₂ /XV/ gdzie M = Pd, Pt wykazały że metionina koordynuje poprzez atomy azotu i siarki.

Kompleksy te tworzą struktury polimeryczne poprzez międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe, łączące grupy karboksylowe.^{139/}

Badania krystalograficzne wykazały, że w kompleksie

[Pd /MetH/Cl₂] długość wiązania Pd-S i Pd-N wynosi odpowiednio 2,265 Å i 2,061 Å



W kompleksie [Ag/Met/2] - atom Ag/I/ jest połączony tylko z atomem siarki, co pozwala na tworzenie mieszanych metalicznych kompleksów z jonami Cr/III/, Fe/III/, Co/II/, Ni/II/ i Cu/II/, które koordynują z wolną grupą karboksylową i aminową metioniny.^{126/}

Livingstone i Nolan^{140/} badali kompleksy DL-etioniny i S-metylo-cysteiny. Badania spektralne i magnetyczne wykazały występowanie czterech typów kompleksów:

a/ Kompleksy typu ML₂ /gdzie L = Etio, Sme, a M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn i Cd/, które w stanie stałym tworzą polimeryczne związki z mostkującymi grupami karboksylowymi; atom metalu jest sześciokoordynacyjny, a aminokwas jest połączony z jednym atomem metalu

poprzez atom azotu jeden atom tlenu, a z drugim atomem metalu poprzez drugi atom tlenu,

b/ kompleksy $M /LH/X_2 /$ gdzie $M = Pd, Pt$, $X = Cl, Br$ /, w których aminokwas jest związany z czterokoordynacyjnym metalem tylko poprzez atomy azotu i siarki /pasma drgań rozciągających H-S występuje w zakresie $385-378\text{ cm}^{-1}$ /.

c/ Kompleksu $[Hg /Etio H/_2] \cdot /ClO_4/_2 \cdot H_2O$, w którym etionina jest związana tylko przez atom azotu.

d/ Mieszanego metalicznego kompleksu $[AgCu/Sme/_2] NO_3$, w którym aminokwas koordynuje jon $Cu/II/$ poprzez atomy azotu i tlenu, a jon $Ag/I/$ poprzez atom siarki.

1.2. Kompleksy mieszane aminokwasów.

Problemom powstawania, trwałości, budowy i kinetyki tworzenia mieszanych kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami, peptydami i innymi ligandami o znaczeniu biologicznym poświęcone są prace Martina i wsp.^{141/}, Sigla^{142/}, Sharmy i Leusinga^{143/} oraz Perrina i Agarwala.^{144/}

Martin^{141/} omawia czynniki wpływające na trwałość i charakteryzujące mieszane kompleksy aminokwasów i peptydów z jonami : $Cu/II/$, $Ni/II/$, $Zn/II/$, $Co/II/$, $Cd/II/$, $Pb/II/$ $Mn/II/$ i $Ca/II/$. Konfiguracja przestrzenna prostych kompleksów w zdecydowany sposób wpływa na możliwość powstawania kompleksów mieszanych^{145/}, często przeszkody przestrzenne są przyczyną nietworzenia mieszanych kompleksów.

Wg Kida^{146,147/} mieszany kompleks nie powstaje, jeśli prosto kompleksy, z których tworzy się mieszany kompleks, różnią się konfiguracją geometryczną /np. jeden kompleks ma płaską, a drugi oktaedryczną konfigurację/. Mogą także występować specjalne

przyczyny nie tworzenia się mieszanego kompleksu jak sprzężenie efektów stabilizacyjnych prostych kompleksów lub tworzenie chelatu.

Kato^{148/} twierdzi, że mieszany kompleks powstaje tylko wtedy, jeśli oba proste kompleksy są tylko niskospinowymi lub tylko wysokospinowymi kompleksami.

W innym przypadku mieszany kompleks wykazuje tendencję do dysproporcjonowania na dwa proste kompleksy.

Zgodnie z inną teorią^{149/}, tworzenie mieszanych kompleksów zależy od typu wiązań pomiędzy jonem metalu i ligandami.

Wiązanie σ - sprzyja powstawaniu mieszanych kompleksów, ponieważ destabilizacja kompleksu wywołana przez odpychanie się ligandów jest mniejsza w mieszanych niż w prostych kompleksach.

Wiązanie π w takich aminokwasach jak tyrozyna, fenyloalanina prowadzi do efektu przeniesienia elektronów z atomu centralnego do nienasyconych π - orbitali. Niższe stężenie elektronów w pobliżu atomu centralnego, wywołuje efekt przeciwny do efektów wywoływanych przez σ -wiązące ligandy.

Jeżeli ligandy są σ - i π - wiążące, to mieszany kompleks tworzy się, a ligand π -wiązący wykazuje tendencję do wyłączenia liganda σ - wiążącego i kompleks jest niestabilny.

Sigel^{142/} uważa, że siłą napędową procesu tworzenia kompleksów mieszanych są przyczyny statystyczne, neutralizacja ładunku w kompleksach mieszanych, mniejsze przeszkody przestrzenne w kompleksach mieszanych /w porównaniu do kompleksów prostych/, efekty elektronowe - tworzenie π - wiązań.

Mieszane kompleksy mogą być bardzo trwałe. Dla przykładu, ligand A może tworzyć bardziej trwały kompleks z M/B/ niż z M/ac/ ; dlatego równowaga $MA + MB \rightleftharpoons MAB + M$ może być przesunięta w prawo.

Pierwszy ligand związany z jonem metalu może wpływać na rodzaj drugiego przyłączanego ligandu.

Wśród parametrów odpowiedzialnych za trwałość mieszanych kompleksów^{141/} można wyróżnić czynniki zewnętrzne - rodzaj rozpuszczalnika, siła jonowa roztworu oraz czynniki wewnętrzne jak efekty statystyczne, siła wiązania metal - ligand, oddziaływania ligandów.

Z rozważań statystycznych można wyliczyć statystyczną stałą trwałości kompleksu mieszanego. Jeśli stałą trwałości kompleksu mieszanego $M_p H_q A_r B_s$, składającego się z p atomów metalu M, q protonów H, r cząsteczek ligandu A i S cząsteczek ligandu B, oznaczmy przez β_{pgrs} , to dla kompleksu o ogólnym wzorze $M A_r B_s$ statystyczna wyliczona stała trwałości jest równa:^{150/}

$$\log \beta_{10rs}/calc/ = \log S + \frac{r}{r+s} \log \beta_{10/r+s/0} + \frac{s}{r+s} \log \beta_{100/r+s/}$$

gdzie S - czynnik statystyczny: $S = \frac{(r+s)!}{r! \cdot s!}$ /4/

$\log \beta_{10/r+s/0}$, $\log \beta_{100/r+s/}$ - stałe trwałości kompleksów prostych czynnik statystyczny S wyjaśnia pewną stabilizację, która występuje w koordynacji mieszanych kompleksów. Różnica wartości stałej trwałości $\log \beta_{10rs}$ eksperymentalnej i wyliczonej statystycznie Δ_{10rs} jest zwykle dodatnia /ale nie zawsze/.

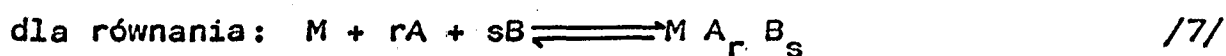
$$\Delta_{10rs} = \log \beta_{10rs} /exp/ - \log \beta_{10rs} /calc/ \quad /5/$$

Parametr Δ_{10rs} jest miarą wzrostu lub spadku trwałości kompleksu po uwzględnieniu efektów statystycznych. Wartość Δ_{10rs} dla mieszanych kompleksów amin i aminokwasów lub kwasów karboksylowych jest zwykle dodatnia, zatem stabilizacja nie może być zawsze wyjaśniona tylko efektami statystycznymi zwłaszcza kiedy

pierścienie chelatowe tworzone przez poszczególne ligandy są podobnego rodzaju. Wtedy wzrost trwałości jest spowodowany tzw. "efektem ligandu".

Parametr $\Delta \log K_{rs}$ ^{6/} wskazuje różnicę między stałą trwałości $\log \beta_{10rs}$ kompleksu mieszanego $M A_r B_s$ i stałymi trwałości kompleksów prostych $\log \beta_{10ro}$ i $\log \beta_{100s}$. Wartość $\Delta \log K_{rs}$ charakteryzuje tendencje do tworzenia mieszanych kompleksów^{151/}.

$$\log K_{rs} = \log \beta_{10rs} - [\log \beta_{10ro} + \log \beta_{100s}] / \quad /6/$$



lub dla równań: $M+B \rightleftharpoons MB$ $K_{MB}^M = [MB]/[M][B]$ /8/

$$MA+B \rightleftharpoons MAB \quad K_{MAB}^{MA} = [MAB]/[MA][B] \quad /9/$$

$$\log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M = \log K_{MBA}^{MB} - \log K_{MA}^M \quad /10/$$

Wg Sigla^{151/} wartość $\Delta \log K_{11}$ jest około dwa razy większa dla dwukleszczowych ligandów w porównaniu do jednokleszczowych. Rodzaj koordynowanych atomów /tlen lub azot/ ma duże znaczenie na zdolność koordynacji ligandu B do kompleksu MA.

Wartości $\Delta \log K$ dla kompleksów mieszanych aminokwasów mogą przyjmować różne wielkości np. dla układu Cu/II/-2,2'-dipirydył - glicyna^{152/} $\Delta \log K = -0,35$, dla układu Cu/II/ - kwas salicylowy - α -aminokwas^{153/} $\Delta \log K \approx 0$, w przypadku kompleksu mieszanego barwnika w układzie Cu/II/ - fiolet R - aminokwas^{154/}

$$\Delta \log K \approx -5.$$

Martin i Paris^{155/} oraz Perrin i wsp.^{156/} otrzymywali zawsze niewielkie ujemne wartości $\Delta \log K$ dla kompleksów mieszanych dwóch aminokwasów.

Wartości $\Delta \log K$ bliskie zeru wskazują na udział w koordynacji atomów azotu i tlenu.

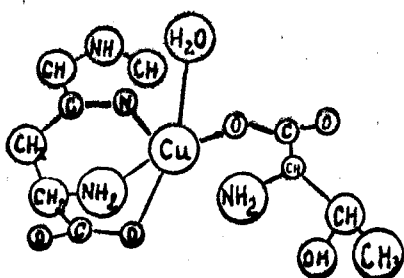
Martin i Paris^{155/} wykryli tworzenie kilku mieszanych chelatów z dwukleszczowymi aminokwasami /glicyna, α -alanina, tyrozyna/ i wyznaczyli ich stałe trwałości potencjometrycznie.

Gergely i wsp.^{157/} wyjaśniają wzrost trwałości mieszanych alifatycznych α -aminokwasów efektem entropowym i statystycznym, gdy wartości Δ są bliskie zeru / $\Delta = 0.0 \rightarrow 0.02$ /. Występowanie łańcucha aromatycznego podnosi nieznacznie wartości / $\Delta = 0.08 \rightarrow 0.12$ /, co tłumaczą stabilizacyjnym efektem przeniesienia elektronów orbitalu t_{2g} jonu Cu/II/ do wolnych π -orbitali liganda.

Efekt stabilizacyjny mieszanej chelatacji osiąga swoje maksimum dla układu Cu/II/ - L-histydyna - L-treonina / $\Delta = 0.91$ / badanego przez Freemana i Martina^{76/}. Podobne wartości otrzymali Sarkar i Kruck^{158/} dla kompleksu Cu/II/ z L-histydyną i L-seryną / $\Delta = 0.87$ /.

W układzie Cu/II/ - L-histydyna/A/ - L-treonina/B/^{76/} poza prostymi kompleksami: MHA, MA, $MH_{-1}A$, $M_2H_{-2}A_2$, MH_2A_2 , MHA_2 , MA_2 , MB, MB_2 , $MH_{-1}B_2$ i $MH_{-2}B_2$ występują trzy mieszane chelaty: MHAB, MAB przy pH < 7 i jeden $MH_{-1}AB$ przy pH > 8.5.

Analiza rentgenograficzna krystalicznego kompleksu Cu(L-His - L-Tre) · H₂O^{159/} /XV/ wykazała trójkleszczową koordynację histydyny, trzecie wiązanie w kompleksie Cu - histydyna. Cu - O /2,58 Å / jest słabsze od odpowiedniego wiązania Cu - O /1,97 Å /. W kompleksie Cu - treonina.



Cu[L-His-L-Tre] · H₂O (XVI)

Histydyna w kompleksie $[Cu /Cys/ /His/]$ - ^{160/} zabezpiecza jon $Cu/II/$ przed redukcją przez anion cysteiny, kompleks mieszany jest trwały w zakresie pH 5 - 8,5.

Williams^{161/} i Berthon^{67/} wyznaczyli metodą potencjometryczną stałe trwałości kompleksów powstających w płazmie krwi.

Williams badał proste i mieszane kompleksy $Cu/II/$, $Ni/II/$ i $Zn/II/$ z kwasem 2,3-diaminopropionowym i histydyną, a Berthon badał kompleksy $Cu/II/$ z histaminą oraz L-histydyną, L-glutaminą i L-treoniną.

Martin^{162/} stwierdził w układzie $Ni/II/$ - glicyna/A/ - DL- α -alanina /B/ /lub diglicyna /C/ / tworzenie trzech mieszanych kompleksów: MAB , MA_2B , MAB_2 MAC , MA_2C , MAC_2 . Wyliczenia wykazały, że roztwór może zawierać do 60 % mieszanych kompleksów.

Mieszane kompleksy $Ni/II/$ są trwalsze od odpowiednich prostych kompleksów, biorąc pod uwagę efekt entropowy /lub statystyczny/, w wyniku zmniejszenia się symetrii wokół atomu metalu.

Perrin i Sharma^{163/} wyznaczyli stałe trwałości kompleksów mieszanych $Ni/II/$ o składzie 1:1:2 lub 1:2:1 histaminy, etylenodiaminy i seryny.

Gergely i wsp.^{112/} wyznaczyli metodą potencjometryczną stałe trwałości kompleksów mieszanych $Ni/II/$ i $Zn/II/$ z D-penicyloaminą oraz glicyną, histydyną i histaminą o składzie 1:1:1.

Wartości stałych trwałości $Zn/II/$ są zgodne z wyliczeniami statystycznymi. Wartość stałej trwałości kompleksu $Ni/II/$ - D-pen-L-his wynosi $\log \beta_{111} = 18,5$ / $\Delta = -0,9$ /, a dla kompleksu $Ni/II/$ - D-pen-hist. $\log \beta_{111} = 17,0$ / $\Delta = -0,7$ /, kompleks $Ni/II/$ - D-pen-gly nie powstaje, co jest zgodne z regułą Kida^{164/} wg której nie tworzy się kompleks mieszany, jeśli kompleksy proste różnią się budową, kompleks $Ni/II/$ - D-pen jest płaski, a $Ni/II/$ - gly oktaedryczny. Duże ujemne

wartości Δ wyjaśniono diamagnetycznymi właściwościami kompleksów Ni/II/ - D-pen-his i możliwą równowagą między oktaedrycznymi i płaskimi kompleksami prostymi histydyny.

Tabela 7 przedstawia wybrane wartości stałych trwałości i stałych tworzenia kompleksów mieszanych Ni/II/.

1.3. Charakterystyka i budowa kompleksów Ni/II/ i Cr/III/ z aminokwasami.

Kompleksy Ni/II/ z aminokwasami zostały w znacznym stopniu, zwłaszcza kompleksy mieszane, omówione w poprzednich rozdziałach. W tym rozdziale poruszono tylko niektóre zagadnienia dotyczące kompleksów Ni/II/, a większą uwagę zwrócono na kompleksy Cr/III/.

1.3.1. Akwo - i hydroksykompleksy Ni/II/ i Cr/III/

Uwodniony, d^8 - elektronowy jon Ni/II/ o konfiguracji $t_{2g}^6 e_g^2$ i uwodniony, d^3 - elektronowy jon Cr/III/ o konfiguracji $t_{2g}^3 e_g^0$ posiadają regularną budowę oktaedryczną. Cząsteczki wody zajmujące sześć, równoważnych miejsc mogą być, w przypadku jonu Ni/II/, łatwo podstawione przez inne ligandy. W silnym polu ligandów następuje tetragonalne odkształcenie struktury kompleksu i przejście oktaedrycznych kompleksów Ni/II/ w konfigurację płaskiego kwadratu. Widmo elektronowe kompleksu $[Ni/H_2O/6]^{+2}$ wykazuje trzy pasma, odpowiadające dozwolonym przejściom elektronowym: 1176 nm $/^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}/$, 725 nm $/^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}/F//$ i 395 nm $/^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}/P//$.^{174/}

Znaczna wartość energii stabilizacji polem ligandu, wynikająca z konfiguracji jonu Cr/III/, powoduje dużą kinetyczną inertność jonu $[Cr/H_2O/6]^{3+}$.

Tabela 7

Wartości stałych trwałości i stałych tworzenia niektórych kompleksów mieszanych Ni/II/

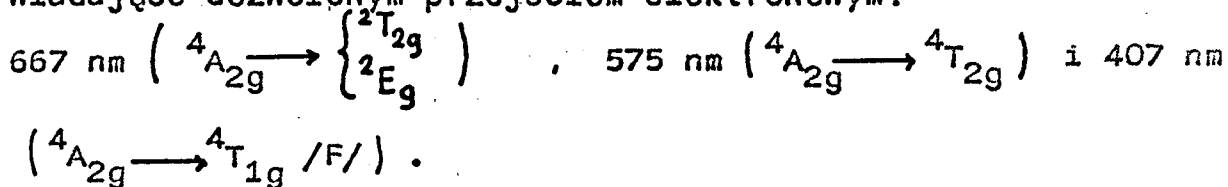
A	B	Metoda badania	Warunki		log K_{MAB}	log β_{1011}	log β_{1021}	log β_{1012}	log β_{1022}	Δ_{1011}	Δ_{1021}	Δ_{1012}	Lit.
			T °C	Siła jonowa μ [mol/dm ³]									
α -ala	SVR	pt	25	0,01	3,62								154
β -ala	en	sp	25	0,5/KNO ₃ /	3,71			8,45					155
β -ala	SVR	pt	25	0,01	3,38								154
erg	NTA	pt	25	0,1/NaClO ₄ /	4,20								165
gly	-ala	pt	25	1 /NaClO ₄ /		10,67	14,25	14,10		0,17	0,28	0,13	152
gly	2,2 -bipy	pt	25	0,1 /NaClO ₄ /	5,62	12,75				0,08			166
gly	dien	sp	25	0,5 /NaCl/	5,13								168
gly	en	sp	25	1 /KNO ₃ /		12,55	15,45	18,51		-0,10	-0,60	-2,12	169
gly	GG	pt	25	1 /NaClO ₄ /		9,31	13,00	11,63		0,14	0,08	0,22	162
gly	NTA	sp	25	0,5 /NaCl/	4,89								168
gly	OX	sp	25	1 /KNO ₃ /			12,53	10,45			-0,12	1,77	169
gly	pyr	pt	25	0,7 /KCl/		8,09	13,00		15,30				170
gly	sal.ald	pt	25	0,5 /KCl/		10,75	15,62		18,89	1,96			171
gly	SVR	pt	25	0,01	4,02								154
his	EDTA	pt	25	0,1 /NaClO ₄ /	2,14								166
his	NTA	pt	25	0,1 /NaClO ₄ /	5,03								166
hom	NTA	pt	15	0,1 /KNO ₃ /	4,16								172
ser	en	pt	25	0,15 /KNO ₃ /		11,78	14,53	16,08					163
ser	hist	pt	25	0,15 /KNO ₃ /		10,98	13,68	14,19					163
ser	NTA	pt	25	0,1 /NaClO ₄ /	4,14								173
tyr	SVR	pt	25	0,01	3,89								154

pt - metoda potencjometryczna, sp - metoda spektrofotometryczna

Skrócone nazwy ligandów, które wcześniej nie były używane: SVR - fiolet R, NTA - kwas nitrylotrójciowy

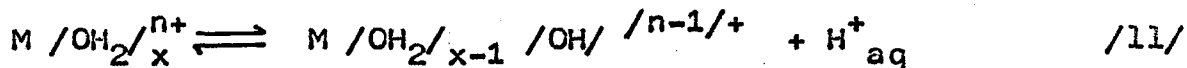
GG - glicyloglicyna, hom - homoprolina, sal.ald - aldehyd salicylowy, pyr - pirogronian, dien - dietylenotrojanina.

Szybkość wymiany cząsteczki wody z pierwszej sfery koordynacyjnej jonu $[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$ jest około $2 \cdot 10^{-15}$ razy mniejsza niż szybkość wymiany cząsteczki wody dla jonu $[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{2+}$. Widmo elektronowe jonu $[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{+3}$ posiada trzy pasma, odpowiadające dozwolonym przejściom elektronowym:



Pasmo o największej energii występuje w ultrafiolecie przy 265 nm $\left({}^4\text{A}_{2g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g} /P/ \right) .$

Akwokationy mogą zachowywać się w roztworach wodnych jak kwasy, odszczepiając protony /11/ :



Kwasowe własności akwokationu charakteryzuje ilościowo ujemny logarytm stałych równowagi $/K_1/$ i $/^*K_1/$; stałe te są nazywane stałymi hydrolizy.^{186/}

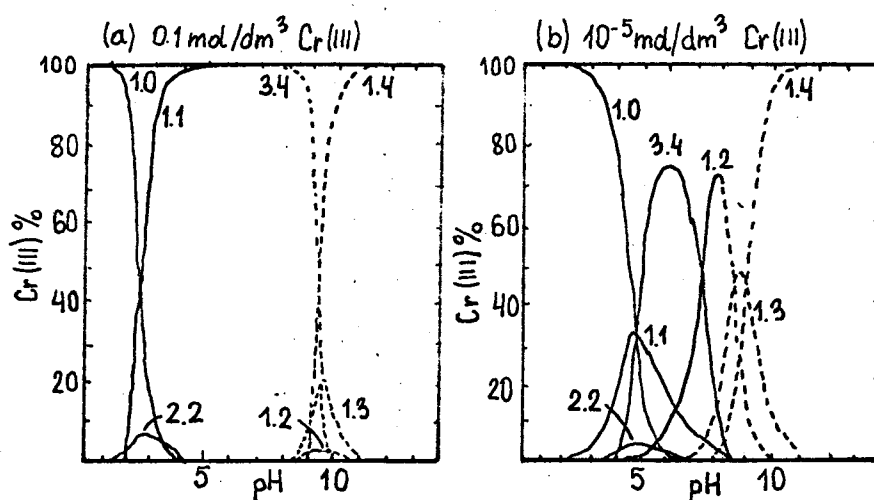
$$K_1 = \frac{[\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]} \quad (12) \quad K_1^* = \frac{[\text{M}(\text{OH})^{(n-1)+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{M}^{n+}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (13)$$

Niektórzy autorzy podają stałą hydrolizy w postaci: $K_h = 1/^*K_1$. Kolejne stałe hydrolizy K_n odpowiadają kolejnej utracie n protonów przez akwokation.

Wartości $\text{p}K_1$ jonu $[\text{Ni}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{2+}$ zmieniają się w zakresie od 9,2 do 10,9 /dla siły jonowej $\mu = 0$ / i od 6,5 do 10,2 $/\mu > 0/$, a dla kationu $[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$ 3,8 - 4,0 $/\mu = 0/$ i 3,8 - 4,4 $/\mu > 0/$. Wartości liczbowe kolejnych stałych hydrolizy kationu

$[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$ wynosząc: $\text{pK}_2 = 5,6 \div 6,2$. $\text{pK}_3 = 6,2$.^{175/}

Występowanie różnych form hydroksokompleksów Cr/III/ w funkcji pH przedstawia rys. 4.^{176/}



Rys.4 Diagram produktów hydrolizy Cr/III/ w roztworze o sile jonowej $\mu = 1 \text{ mol/dm}^3$ NaClO_4 w 298 K, w /a/ 0,1 mol/dm³ Cr/III/ i /b/ $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ Cr/III/. Linie przerywane wskazują obszary przesycone względem Cr(OH)₃.

Liczby na krzywych oznaczają następujące formy:

- 1.0 $[\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}/_6]^{3+}$, 1.1. $[\text{Cr}/\text{OH}/]^{2+}$, 1.2 $[\text{Cr}/\text{OH}/_2]^{+}$
 1.3 $[\text{Cr}/\text{OH}/_3]$ 1.4. $[\text{Cr}/\text{OH}/_4]^{-}$ 2.2 $[\text{Cr}_2/\text{OH}/_2]^{2+}$
 3.4 $[\text{Cr}_3/\text{OH}/_4]$.

1.3.2. Skład i trwałości kompleksów Ni/II/ i Cr/III/ z aminokwasami.

Pelletier^{177/} wyznaczyła metodami potencjometryczną i spektrofotometryczną stałe trwałości kompleksów Ni/II/ z waliną, seryną i metioniną. Stwierdziła powstawanie kompleksów o składzie

Ni : L = 1:1, 1:2 i 1:3. Wyznaczyła także wartości standardowej entalpii ΔH° , entropii ΔS° i energii swobodnej ΔG° tworzenia kompleksów.

Sharma^{178/} stwierdził także powstawanie kompleksów o składzie 1:1, 1:2 i 1:3 w układach: Ni/II/ - seryna i Ni/II/ - treonina.

Swash i Petit^{179/} stwierdzili występowanie słabego efektu stereoselektywnego w kompleksach Ni/II/ z D- i L-metioniną.

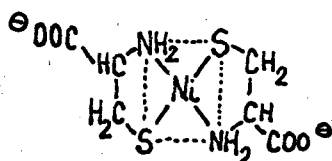
Meso - kompleks [Ni /D-Met/ /L-Met/] jest trwalszy termodynamicznie od kompleksu [Ni /D-Met/ /D-Met/]. Stereoselektywność jest potwierdzeniem trójkleszczowego wiązania metioniny i wskazuje na słabe oddziaływanie pomiędzy atomem niklu /II/ i tioeterowym atomem siarki liganda.

Masłowska i Chruściński^{180/} wyznaczyli stałe trwałości kompleksów prostych i mieszanych, tworzących się w układzie:

Ni/II/ - DL-metionina - DL-etionina.

Srivastava i wsp.^{181/} wyznaczyli wtopniowe stałe trwałości, zmiany entalpii i entropii tworzenia chelatu $[Ni/Cys_2]^{-2}$.

Analiza termodynamicznych wartości wykazała, że chelat posiada płaską strukturę. Widma UV i VIS tego chelatu także potwierdziły płaską strukturę /XVII/.



(XVII)

Perrin i Sayce^{110/} wyliczyli stałe trwałości Ni/II/ z penicyloaminą i cysteiną, stwierdzając tworzenie kompleksów wielordzeniowych i protonowanych cysteiny o składzie NiL_2^{-2} / $\log \beta_{12} = 20.158$ /.

$Ni_2L_3^{2-} / \log \beta_{23} = 33,084/$, $Ni_3L_4^{2-} / \log \beta_{34} = 45,719/$, $Ni/HL/^{+} / \log \beta_{11-1} = 15,426/$.

Porter i wsp.^{121/} również wykryli protonowane i wielordzeniowe kompleksy w układzie: $Ni/II/$ - ester metylowy cysteiny.

W literaturze jest niewiele prac, dotyczących wyznaczania stałych trwałości kompleksów $Cr/III/$ z aminokwasami. Duża inertność akwojonu $[Cr/H_2O_6]^{3+}$, długi okres ustalania się równowagi w układzie $Cr/III/ + L \rightleftharpoons Cr L$ znacznie utrudnia wyznaczanie stałych trwałości.

Jeżowska - Trzebiatowska i wsp.^{182/} wyznaczyli metodą spektrofotometryczną stałe trwałości aż sześciu kolejnych stałych trwałości $Cr/III/$ z glicyną.

Tsuchiya i wsp.^{46,183/} wyznaczyli metodą potencjometryczną w temp. $25^{\circ}C$ i sile jonowej $\mu = 0,1 / NaClO_4/$ stałe trwałości kompleksów $Cr/III/$ z glicyną $/ \log K_1 = 8,65$, $\log K_2 = 7,65 /$ i α -alaniną $/ \log K_1 = 8,53$, $\log K_2 = 7,44 /$ ^{46/} oraz kwasem L-asparaginowym $/ \log K_1 = 10,1$, $\log K_2 = 9,5 /$ ^{194/}.

Porównując te wartości z wartościami stałymi trwałości $Cr/III/$ z kwasami karboksylowymi^{184/}: szczawiowym, antranilowym i piko-
linowym, wykazali udział w koordynacji grup aminowej i karboksylowej aminokwasów.

Khan i Malik^{70/} badali metodami spektrofotometryczną i potencjometryczną kompleksy $Cr/III/$ z waliną, leucyną, asparaginą, glicyną α -alaniną, metioniną, seryną, lizyną i argininą. Stwierdzili tworzenie kompleksów typu: 1:1, 1:2 i 1:3, w których aminokwasy koordynują tylko poprzez atom tlenu grupy karboksylowej.

Masłowska i Chruściński^{185/} wyznaczyli stałe trwałości Cr/III/ z L-cysteiną i DL-metioniną metodą spektrofotometryczną i potencjometryczną.

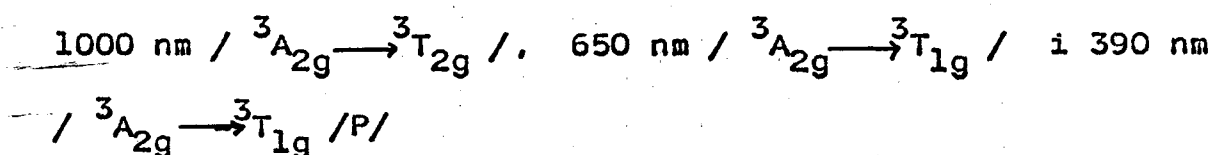
Santappa i wsp.^{186/} badali kompleksy proste i mieszane tworzące się w układach: Cr/III/ - kwas iminodioctowy - kwas glutaminowy lub L - asparaginowy, Cr/III/ - L - cysteina - kwas L - glutaminowy lub L - asparaginowy.

Wyznaczyli oni stałe trwałości kompleksów, ocenili skłonność do powstawania kompleksów mieszanych w badanych układach, wykryli tworzenie kompleksów protonowanych i wielordzeniowych.

1.3.3. Budowa kompleksów Ni/II/ i Cr/III/ z aminokwasami.

Nikiel /II/ tworzy z większością aminokwasów typowe oktaedryczne, wysokospinowe kompleksy, w których atom nikłowy związany jest z atomem azotu grupy aminowej i atomem tlenu grupy karboksylowej.

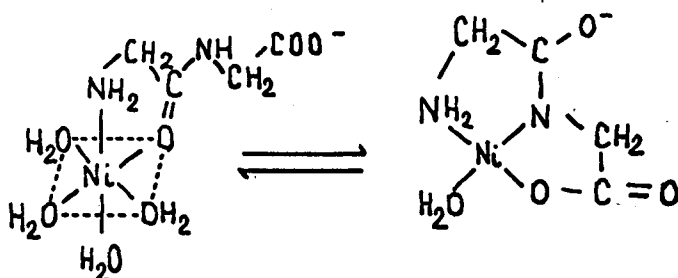
W roztworze wodnym powstają kompleksy o niebiesko-zielonej barwie, których widmo elektronowe wykazuje trzy pasma odpowiadające przejściom:^{187/}



Kompleksy oktaedryczne Ni/II/ mogą zmieniać konfigurację, przechodząc w niskospinowe płaskie kompleksy, o barwie żółtej, jak to ma miejsce w przypadku kompleksów Ni/II/ z peptydami.

Kompleksy płaskie Ni/II/ wykazują w widmie elektronowym trzy pasma, odpowiadające przejściom ${}^3A_{1g} \longrightarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3A_{1g} \longrightarrow {}^3E$ i ${}^3A_{1g} \longrightarrow {}^3B_{1g}$, nakładające się w zakresie 410 - 450 nm.

Oktaedryczny kompleks Ni/II/ z diglicyną^{101,102/} odszczepia przy pH > 9 proton przy wiązaniu peptydowym i przechodzi w kompleks płaski /14/.



Ni/II/-digly /14/

Płaska budowa kompleksu $[Ni/Cys/2]^{-2}$ ^{181/} jest uwarunkowana obecnością grupy tiolowej cysteiny.

Balahura^{188/} badał widma elektronowe kompleksów Cr/III/ w roztworach wodnych z metioniną, S-metylocysteiną i cysteiną, powstałych w wyniku redukcji kompleksu $[en/2Co/L]$, jonem Cr/II/, gdzie L = metionina, S-metylocysteina, lub cysteina. Autor określił na podstawie widm elektronowych udział w koordynacji atomu siarki grupy tiolowej.

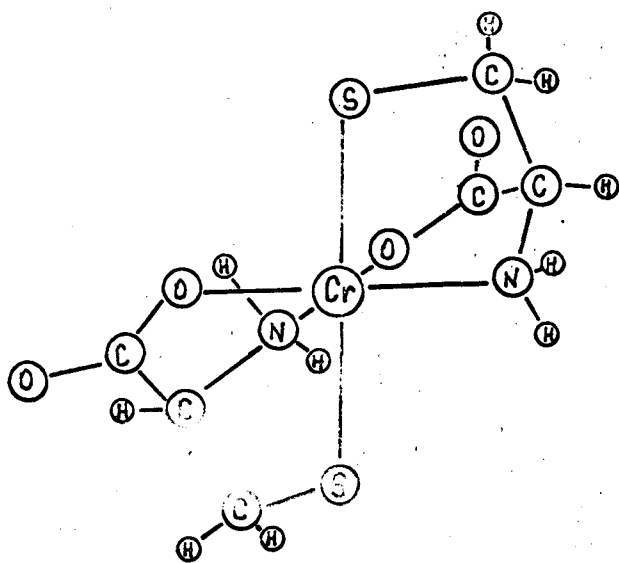
Przeważająca liczba prac dotyczących badania kompleksów Cr/III/ z aminokwasami nie ma celu poznania budowy i własności krystalicznych kompleksów.

Tsuchiya^{189/} i Oki^{190/} zsyntetyzowali stałe kompleksy Cr/III/ o ogólnym składzie: $[Cr L_3]$, $[CrL_2/H_2O/2]$ i $[Cr/OH/L_2H_2O]$, gdzie L = alanina, walina, lizyna, glutamina, leucyna, izoleucyna i norwalina. Zbadali oni widma elektronowe i widma IR tych kompleksów oraz przedstawili ich budowę.

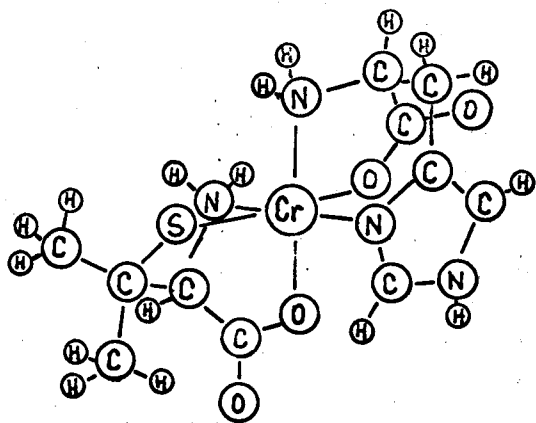
Krzywe dyspersji skręcalności optycznej i dichroizmu kołowego wykazały aktywność optyczną niektórych kompleksów.

Boumiol^{191,192/} otrzymał i wyznaczył krzywe dichroizmu kołowego kompleksów Cr/III/ z alaniną, fenyloalaniną, citruliną, seryną i cysteiną.

Meester i wsp.^{193,194/} wyznaczyli metodą rentgenograficzną struktury kompleksów: $\text{Na} [\text{Cr/L-Cys/}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /XVIII/ i $[\text{Cr/L-his/ /D-pen/}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ /XIX/.



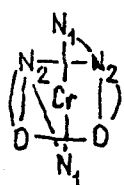
$[\text{Cr}(\text{L-Cys})_2]^-$ (xviii)



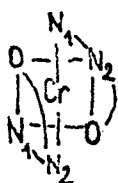
$[\text{Cr}(\text{L-his})(\text{D-pen})]$ (xix)

L - cysteina i D - penicyloamina jest trójkleszczowa w obu strukturach.

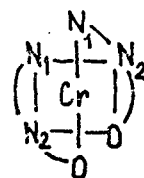
Hoggarol^{195/} i O'Connor^{196/} otrzymali krystaliczne kompleksy oktaedryczne Cr/III/ z L-histydynę o składzie $[\text{Cr/L-his/}_2] \text{NO}_3$ i $[\text{Cr/L-his/}_2/\text{OH/}]_2$. Kompleks $[\text{Cr/L-his/}_2] \text{NO}_3$ można zsyntetyzować w postaci 3 izomerów, różniących się położeniem wiązań grup imidazolowych /XX/, grup karboksylowych /XXI/ i grup aminowych /XXII/.



Izomer
Trans-imidazolowy
(XX)



Izomer
Trans-karboksylowy
(XXI)



Izomer
Trans-aminowy
(XXII)

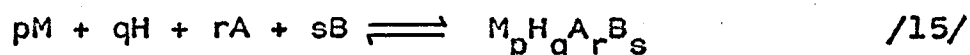
2. Metody numeryczne wyznaczania stałych trwałości kompleksów w oparciu o pomiary potencjometryczne.

2.1. Ogólne zasady wyliczania stałych trwałości metodami numerycznymi.

Potencjometryczne metody z użyciem elektrody szklanej są szeroko stosowane do badania trwałości kompleksów metali z ligandami posiadającymi własności zasadowe. W celu otrzymania dokładnych wartości stałych trwałości istnieje potrzeba posługiwania się dużą liczbą danych eksperymentalnych /pomiary w szerokim zakresie stężeń/ i zastosowanie skutecznego programu komputerowego.

Rozpatrzmy równowagę /15/ zachodzącą w roztworze pomiędzy jonem metalu M, dwoma ligandami A i B oraz jonem wodorowym H.

/dla uproszczenia ładunki jonów pominięto/. Dla reakcji /15/ można zapisać wartość stałej trwałości β_{pqrs} /16/ i wyznaczyć całkowite stężenia poszczególnych składników: C_M /17/, C_H /18/, C_A /19/, C_B /20/ w stanie równowagi.



$$\beta_{pqrs} = \frac{[M_p H_q A_r B_s]}{[M]^p [H]^q [A]^r [B]^s} \quad /16/$$

$$C_M = [M] + \sum p(\beta_{pqrs} [M]^p [H]^q [A]^r [B]^s) \quad /17/$$

$$C_H = [H] - [OH] + \sum q(\beta_{pqrs} [M]^p [H]^q [A]^r [B]^s) \quad /18/$$

$$C_A = [A] + \sum r(\beta_{pqrs} [M]^p [H]^q [A]^r [B]^s) \quad /19/$$

$$C_B = [B] + \sum s(\beta_{pqrs} [M]^p [H]^q [A]^r [B]^s) \quad /20/$$

Współczynniki p, r, s przyjmują wartości 0, 1, 2, 3.....

Współczynnik q przyjmuje całkowite liczby ujemne dla jonów OH^- i całkowite liczby dodatnie dla jonów wodorowych H^+ . Równanie /15/ może uwzględniać powstawanie prostych, mieszanych i wielordzeniowych kompleksów. Ponadto uwzględnia hydrolizę jonu metalu, hydroksokompleksy, protonację ligandów. Z pomiarów potencjometrycznych znamy wartości całkowitych stężeń: jonu metalu C_M , kwasu mineralnego C_H , stężenia ligandów C_A i C_B oraz stężenie wolnych jonów wodorowych $[H]$, a także czasami stężenie wolnego jonu metalu $[M]$ wyznaczone elektrodą amalgamatową lub jono-selektywną.

Aby rozwiązać podane powyżej układy równań /16-20/ i znaleźć wartości stałych trwałości poszczególnych kompleksów korzysta się z odpowiednich programów komputerowych opracowanych na podstawie odpowiednich metod matematycznych, najczęściej

stosowanych algorytmów nieliniowych metod najmniejszych kwadratów. Są to algorytmy oparte na metodach Gaussa - Newtona, Newtona - Raphsona, Marguardta i Fletchera - Powella^{197/}.

Dane wejściowe wprowadzane do maszyny cyfrowej: stężenia całkowite reagentów, stężenie miareczkującej zasady lub kwasu, poszczególne punkty krzywej miareczkowania $\text{pH} = f / \text{cm}^3 \text{NaOH}$ oraz przypuszczalny skład kompleksów występujących w danym zakresie pH wraz z ich przybliżonymi wartościami stałych trwałości, który ustala się w oparciu o metody graficzne wyznaczania stałych trwałości, znajomości składu i stałych trwałości dla podobnych układów badawczych lub innych danych opisujących badany układ.

Program uściśla wprowadzone stałe trwałości.

Wprowadzając do maszyny dla tych samych danych eksperymentalnych różny skład i różne wartości stałych trwałości, można metodą prób i błędów dobrać najbardziej adekwatny model kompleksów tworzących się w danym układzie badawczym. O tym czy dany model kompleksów jest najbardziej dopasowany do danych eksperymentalnych /czyli czy krzywa miareczkowania wyliczona wg poprawionych stałych pokrywa krzywą miareczkowania eksperymentalną/ wskazuje funkcja U która jest minimalizowana w programie przez iteracyjną nieliniową metodę najmniejszych kwadratów. Stałe trwałości w kolejnym cyklu iteracyjnym programu są tak zmieniane /zmniejszane lub powiększane/ aż funkcja U osiągnie minimum:

$$U = \sum_1^N (F_{\text{CALC}} - F_{\text{OBS}})^2$$

gdzie N jest liczbą danych punktów.

Minimalizowana funkcja U jest sumą kwadratów różnic pomiędzy parametrem F_{OBS} , otrzymanym doświadczalnie i parametrem obli-

czonym F_{CALC} na podstawie uściślonych stałych trwałości. Tym parametrem F może być objętość V dodanej zasady, stężenie analityczne jonów wodorowych H , stężenie analityczne jonów metalu C_M lub ligandów C_A , C_B . Funkcję U określa się także jako sumę kwadratów odchyłeń lub sumę kwadratów błęd.

2.2. Przegląd programów komputerowych stosowanych do wyznaczania stałych trwałości kompleksów.

Rozwój techniki komputerowej pozwolił począwszy od lat sześćdziesiątych na zastosowanie ich do wyliczania stałych trwałości.

Pionierskim programem był LETAGROP^{148,149/}, opracowany przez Szkołę Sillena, pozwalający na wyliczenie stałych trwałości kompleksów z danych potencjometrycznych. Program minimalizuje kilka parametrów, takich jak: średnia liczba ligandowa, analityczne stężenie jonów wodorowych lub siła elektronotoryczna powstałego ogniwa. Program stosuje obecnie już przestarzały algorytm Newtona - Raphsona.

GAUSS^{114/} jest pierwszym programem wykorzystującym metodę minimalizacji Gaussa - Newtona. Jest to wariant wcześniejszego programu^{200/} stosowany do danych miareczkowania kwasowo-zasadowego z udziałem jednego jonu metalu i jednego jonu lub cząsteczki ligandu.

W 1968 r. Sayce^{201/} przedstawił program SCOGS, który jest modyfikacją programu GAUSS, stosowany do wyliczania stałych trwałości z danych pH-metrycznych. Może on być stosowany do wyliczania stałych trwałości maksymalnie 20 kompleksów, utworzonych przez dwa jony metali i dwie cząsteczki ligandu.

Sumę kwadratów odchyleń objętości dodanej zasady minimalizuje metodą Gaussa - Newtona.

Programem wykorzystującym metodę iteracyjną programu GAUSS jest program COMICS^{202/}, służący do wyliczania stężeń równowagowych w układach multi-metal - multi-ligand, który był testowany dla układu zawierającego 10 różnych metali i 10 różnych ligandów /razem 195 kompleksów/. Programy GAUSS i SCOGS często okazywały się nieskuteczne, z powodu powstających w trakcie obliczeń dużych poprawek, powodujących oscylację wyników i brak zbieżności.

Program LEASK^{203/} opracowany przez Sarkara i Krucka stosuje się do wyznaczania stałych trwałości kompleksów z eksperymentów przeprowadzonych wg. metody powierzchni potencjometrycznych. Program sam eliminuje kompleksy, które nie spełniają procesu wyliczeń. Wyliczenie najlepszej zgodności stałych trwałości z wybranym modelem przeprowadza się metodą poszukiwań, w której kolejno zmienia się każdy parametr i rozpatruje wpływ kolejnego przesunięcia wartości stałej trwałości kompleksu na sumę kwadratów różnic analitycznych stężeń.

Programy LEAST^{204/}, STEW^{205/} i MINIQUAD^{206/} zostały opracowane przez Vacca i Gausa i Sabatiniego; zastosowano je do wyznaczania stałych trwałości kompleksów z pomiarów potencjometrycznych. MINIQUAD, a także późniejszy wariant MINIQUAD-75 minimalizuje sumę różnic stężeń analitycznych jonów wodorowych, jonów metalu i ligandu. Program MINIQUAD oparty jest na algorytmie Newtona - Gaussa lub Newtona - Raphsona. W porównaniu do wcześniejszego programu LEAST dla zabezpieczenia zbieżności stosuje się liniową optymalizację przesunięcia, co powoduje, że początkowe wartości stałych trwałości mogą być bardzo przybliżone.

MINIQUAD można stosować do danych z pomiarów potencjometrycznych i pH-metrycznych dla dwóch jonów metali, dwóch różnych ligandów, dwudziestu kompleksów i do 300 punktów pomiarowych. Program DALSFEK^{207/} pozwala wyliczyć stałe trwałości kompleksów zarówno z danych potencjometrycznych jak i spektrofotometrycznych.

Do programów wykorzystujących pomiary spektrofotometryczne można zaliczyć SPECON I i II^{208/} oraz SQUAD^{209/}, które są wariantami programu SCOGS. Autorzy programów przyznają, że dla zabezpieczenia zbieżności niezbędne są dobre przybliżenia początkowe stałych trwałości.

Leggett^{210/} opracował program POLAG, który można stosować do wyznaczania stałych trwałości kompleksów prostych i mieszanych z pomiarów polarograficznych.

Do programów stosujących zmodyfikowaną metodę Newtona - Raphsona należy EQUIL^{211/} i LETAGROPVRID^{212/} stosowany do wyznaczania stężeń kompleksów z pomiarów potencjometrycznych.

Program HALTAFALL^{213/} pozwala wyznaczać stałe równowagi dla kompleksów w układach wielofazowych.

Wszystkie wyżej wymienione programy były przeznaczone dla dużych komputerów. Szybki rozwój mikrokomputerów pozwolił opracować programy stosowane do mikrokomputerów. Zaletą programów MARFIT i TITFIT^{214/} to możliwość bezpośredniego ingerowania użytkownika w trakcie egzekucji programu, co znacznie skraca czas znalezienia najlepszego modelu tworzonych kompleksów.

III. C E L P R A C Y

Zrozumienie roli mikroelementów w organizmach zarówno zwierzęcych jak i roślinnych wymaga dokładnego poznania chemii koordynacyjnej kompleksów jonów metali z ligandami biologicznie aktywnymi.

Kompleksy jonów metali z aminokwasami zwracają szeroką uwagę badaczy /chemików, fizyków i biologów/, ponieważ stanowią modelowy układ służący do wyjaśnienia oddziaływań mikroelementów z białkami i enzymami. Szczególnie ważne są badania kompleksów w roztworach, gdyż mogą się one przyczynić do poznawania równowag zachodzących w płynach fizjologicznych pomiędzy jonami metali i bioligandami.

Badania kompleksów jonów metali z aminokwasami, oprócz aspektu typowo poznawczego, pozwalają ponadto opracować środki terapeutyczne stosowane do leczenia chorób spowodowanych niedoborem lub nadmiarem mikroelementów^{24,215/}.

Kompleksy mikroelementów z ligandami nieorganicznymi nie znalazły zastosowania w medycynie ze względu na ich toksyczność i małą skuteczność.

Związki koordynacyjne mikroelementów z aminokwasami są bardziej aktywne, mniej toksyczne i wykazują silne działanie katalityczne. Reakcje kompleksowania jonów metali z aminokwasami są także wykorzystywane w analityce aminokwasów, peptydów i białek^{30/}.

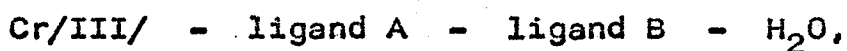
Szczególnie interesującą grupą aminokwasów są tioaminokwasy, które mogą wiązać się z jonami metali występującymi w białkach spełniając ważne funkcje utleniająco-redukujące. Takie metalobiałka biorą udział w procesie fotosyntezy, obiegu azotu, hydroksylacji sterydów i terpenów^{188/}.

Jony metali przejściowych przyspieszają proces hydrolizy pochodnych cysteiny i katalizują utlenianie cysteiny i tioli^{104/}. Występowanie mieszanych kompleksów jonów metali przejściowych z aminokwasami /także siarkowymi/ stwierdzono w płazmie krwi^{67,112,161/}.

Śladowe ilości Cr/III/ występujące w organizmach zwierzęcych są m.in. odpowiedzialne za poziom glukozy we krwi, stanowiąc tzw. czynnik tolerancji glukozy. Biologicznie aktywny kompleks Cr/III/ zawiera różne aminokwasy i kwas nikotynowy, a biologiczna aktywność Cr/III/ w dużym stopniu zależy od chemicznej natury tego kompleksu^{186,216/}.

Dokładne poznanie roli śladowych ilości Cr/III/ i Ni/II/ w organizmach żywych wymaga dalszych badań, zwłaszcza badań nad mieszanymi kompleksami Cr/III/ i Ni/II/ z aminokwasami. Ze względu na interesujący problem kompleksowania w roztworach wodnych jonów Cr/III/ lub Ni/II/ z aminokwasami i tioaminokwasami oraz brak w literaturze prac dotyczących mieszanych kompleksów w tych układach wykonanie takich badań wydawało się celowe.

Podjąłem więc systematyczne badania doświadczalne prostych i mieszanych kompleksów Cr/III/ z aminokwasami lub tioamino-^{i Ni(II)} kwasami w układach:



1. gdzie A = DL-metionina; B = DL-etionina, L-cysteina, kwas DL-2-aminomasłowy, kwas L-glutaminowy i kwas L-asparaginowy;
2. gdzie A = DL-etionina, B = L-cysteina, kwas DL-2-aminomasłowy, kwas L-glutaminowy i kwas L-asparaginowy;

3. gdzie A = L-cysteina, B = kwas DL-2-aminomasłowy,
L-seryna i L-treonina;
Ni(II) - ligand A - ligand B - H₂O
4. gdzie A = DL-metionina, B = DL-etionina, kwas DL-2-amino-
masłowy, tauryna, kwas L-glutaminowy, kwas L-aspa-
raginowy;
5. gdzie A = DL-etionina, B = kwas DL-aminomasłowy i tauryna;
kwas L-glutaminowy, kwas L-asparaginowy.

W przedstawionych układach mieszanych występują dwa amino-
kwasy zawierające siarkę lub dwa aminokwasy z których jeden
zawiera siarkę, a drugi nie zawiera atomu siarki.

Podjąłem także próby otrzymania niektórych stałych, krysta-
licznych kompleksów Cr/III/ w wymienionych układach.

Celem badań było :

1. Poznanie własności i składu tworzących się kompleksów;
2. Wyznaczenie wartości liczbowych stałych trwałości;
3. Otrzymanie niektórych stałych krystalicznych kompleksów
Cr/III/ ;
4. Sformułowanie wniosków dotyczących trwałości i struktury
badanych kompleksów.

Przedstawiona praca została wykonana w ramach Problemu

MR - I - 11.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Odczynniki stosowane w badaniach.

W pracy niniejszej stosowałem następujące odczynniki: chlorek chromowy sześciowodny cz.d.a. /Hopkin and Williams/, wodorotlenek chromowy cz.d.a. /Hopkin and Williams/, 70 % kwas nadchlorowy cz.d.a. /Hopkin and Williams/, nadchloran sodowy jednowodny cz.d.a. /Koch-Light/, DEAE-Sephadex A25 /Farmacie Fine/, Dowex 50W-X4 /Dow Chemicals/, zasadowy węglan niklawy, wodorotlenek sodowy, stęż. kwas solny, chlorek sodowy, kwaśny ftalan potasowy, fosforan jednopotasowy, fosforan dwusodowy, bezwodny nadmanganian potasowy, sól sodowa kwasu wersenowego, siarczan amonowo-żelazawy sześciowodny /sól Mohra/, jod, 30 % woda utleniona, mureksyd, ferroina. Wszystkie odczynniki o stopniu czystości cz.d.a., produkcji POCh-Gliwice.

W charakterze ligandów stosowano następujące odczynniki: chlorowodorek L-cysteiny jednowodny, kwas L-glutaminowy, kwas L-asparaginowy, L-treonina, L-seryna, wszystkie aminokwasy do celów biochemicznych produkcji firmy Merck. Poza tym stosowano: DL-metioninę i kwas DL-2-aminomasłowy czyste chromatograficznie, produkcji firmy Reanal oraz taurynę cz.d.a. /BDH Chemicals/.

2. Przygotowanie roztworów do badań.

Wszystkie roztwory stosowane w badaniach przyrządzałem z soli dwukrotnie krystalizowanych, stosując wodę dejonizowaną, poddaną dodatkowo redestylacji.

W badaniach stosowałem roztwory wyjściowe nadchloranu chromowego $\text{Cr} / \text{ClO}_4 / 3$ o stężeniu $0,11037 \text{ mol/dm}^3$ i nadchloranu niklowego $\text{Ni} / \text{ClO}_4 / 2$ o stężeniu $0,09075 \text{ mol/dm}^3$.

$\text{Cr} / \text{ClO}_4 / 3$ otrzymałem, działając na wodorotlenek chromowy nadmiarem mieszaniny 70 %-wego kwasu nadchlorowego i 30%-wej wody utlenionej.^{217/} Roztwór był ogrzewany i mieszany, a $\text{Cr} / \text{ClO}_4 / 3$ krystalizował po oziębieniu roztworu. Osad odsącałem i suszyłem w ciągu kilku godzin w temp. 100°C .

$\text{Ni} / \text{ClO}_4 / 2$ otrzymałem, działając 70%-owym HClO_4 na zasadowy węglan niklawy. $\text{Ni} / \text{ClO}_4 / 2$ krystalizowałem i suszyłem podobnie jak $\text{Cr} / \text{ClO}_4 / 3$.

Roztwór wyjściowy nadchloranu sodowego NaClO_4 o stężeniu $2,00 \text{ mol/dm}^3$ stosowano do ustalania stałej siły jonowej.

Aminokwasy oczyszczałem przez krystalizację z roztworów wodno-etanolowych. Roztwory wyjściowe aminokwasów o stężeniu $0,10 \text{ mol/dm}^3$ sporządzałem każdorazowo przed serią pomiarów przez rozpuszczenie odpowiedniej naważki stałego związku w kolbie miarowej. Aby zapobiec utlenieniu L-cysteiny, usuwałem z wody tlen przez przepuszczenie w ciągu 10 min. strumienia azotu wolnego od tlenu.

Wolny od węglanów roztwór wyjściowy zasady sodowej o stężeniu ok. 1 mol/dm^3 stosowany do miareczkowania otrzymywałem przez rozcieńczenie stężonego roztworu zasady sodowej /ok. 16 moli/dm^3 . Roztwór wyjściowy NaOH przechowywałem w butelce z tworzywa sztucznego zabezpieczonej przed dostępem CO_2 rurką z wapnem sodowanym.

3. Metody analizy.

Zawartość jonów Cr/III/ w roztworze wyjściowym, jak również w próbkach kompleksów krystalicznych oznaczałem metodą rodoksymetryczną^{218/}, a zawartość jonów Ni/II/ metodą kompleksometryczną, stosując miareczkowanie roztworem EDTA wobec mureksydu^{218/}.

Czystość aminokwasów sprawdzałem metodą chromatograficzną lub metodą miareczkową, miareczkując 50 cm³ próbkę 0,1 mol/dm³ aminokwasu 0,1 mol/dm³ roztworem NaOH,

Dodatkowo czystość chlorowodorku L-cysteiny oznaczono jodometrycznie^{219/}. Zawartość kwasu nadchlorowego w roztworach wyjściowych nadchloranów metali oznaczono metodą jonowymienną, stosując kationit Dowex 50W-X4.

Stężenie jonów nadchloranowych oznaczyłem metodą spektrofotometryczną^{220/}, stosując reakcję z błękitem metylenowym^{220/}.

Zawartość węgla, wodoru, azotu i siarki oznaczyłem w próbkach stałych metodami mikroanalizy organicznej.

4. Aparatura i metodyka pomiarów.

4.1. Pomiary potencjometryczne.

4.1.1. Aparatura.

Metodą potencjometryczną badałem reakcje tworzenia prostych i mieszanych kompleksów Cr/III/ i Ni/II/ z aminokwasami.

Pomiary pH wykonałem przy użyciu cyfrowego pHmetru OP-208 /Radelkis/, stosując elektrodę szklaną OP-0718P i kalomelową OP-0830P.

Elektrodę szklaną kalibrowałem przy użyciu roztworów buforowych:

0,05 mol/dm³ roztworu kwaśnego ftalanu potasowego pH=4,008 oraz 0,025 mol/dm³ KH₂PO₄ i 0,025 mol/dm³ Na₂HPO₄ roztworów buforu

fosforanowego pH = 6,865 w temp. 298 K.

Miareczkowania i pomiary pH wykonywałem w specjalnie zbudowanym naczyniu^{221/} /rys.5/ o pojemności 70 cm³, które termostatowałem za pomocą termostatu U 10 /produkcji NRD/ z dokładnością $\pm$ 0,1 K.

Elektrody szklana i kalomelowa, czujnik temperatury, termometr przewody doprowadzające roztwór NaOH i azot, służący do mieszania i usuwania tlenu umocowałem w pokrywce naczynia. Aby zapobiec zmianie temperatury elektrod, zwłaszcza elektrody kalomelowej, której potencjał jest czuły na zmiany temperatury, przestrzeń nad pokrywą naczynia jest także termostatowana.

Elektroda kalomelowa kontaktuje się z roztworem badanym przez klucz elektrolityczny wypełniony 3 % roztworem agaru zawierającym 1,4 mol/dm³ NaNO₃ i 0,2 mol/dm³ NH₄NO₃.

Roztwór miareczkujący NaOH dostarczany był z biurety automatycznej ABU 11 /Radiometr/.

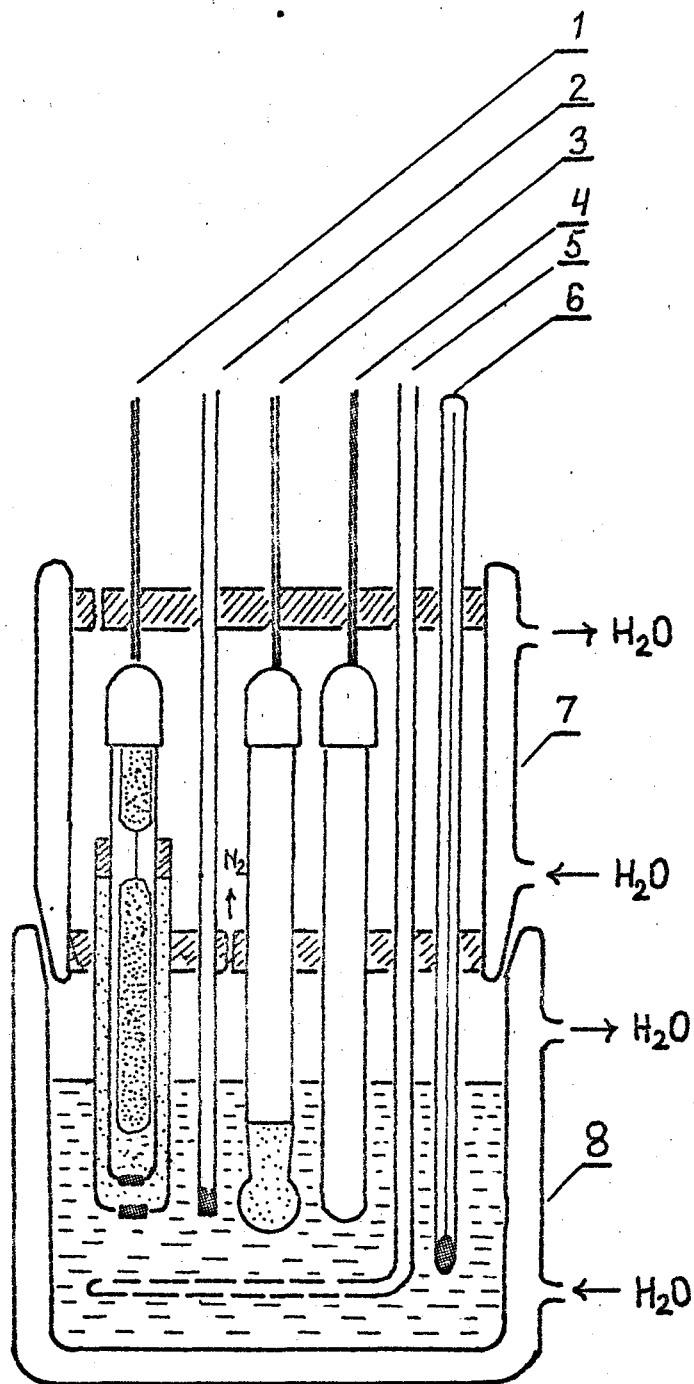
4.1.2. Przygotowanie roztworów do badań.

Badania potencjometryczne prostych kompleksów Cr/III/ z aminokwasami przeprowadziłem zachowując stosunek metal : ligand 1:1, 1:3 i 1:6.

Badania kompleksów mieszanych wykonałem przy stosunku metal: ligand A i ligand B równym 1:1:1, 1:3:3 i 1:6:6.

Stężenie jonów Cr/III/ wynosiło $3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ i $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, a siła jonowa roztworów była stała i równa $\mu = 0,1$ mol/dm³ /NaClO₄/.

Ze względu na wolne ustalanie się równowagi pomiędzy jonami Cr/III/ i cząsteczkami ligandów zastosowałem specjalną technikę pomiarów.



Rys. 5 Schemat naczynia stosowanego do pomiarów potencjometrycznych

1. Elektroda kalomelowa
2. Końcówka biurety
3. Elektroda szklana
4. Czujnik temperatury
5. Rurka doprowadzająca azot
6. Termometr
7. Płaszcz termostatujący
8. Naczynie z płaszczem termostatującym

W każdej serii pomiarowej przygotowywałem kilkadziesiąt próbek roztworów zawierających jony Cr/III/, aminokwas lub aminokwasy o stężeniu podanym jak wyżej i objętości 70 cm^3 . Do każdej próbki dodawałem określone objętości roztworu zasady sodowej o znacznym stężeniu /stężenie miareczkującego roztworu NaOH zmieniało się w różnych eksperymentach i wynosiło ok. 1 mol/dm^3 /. Próbki ogrzewałem w ciągu 2 godzin w temp. 353 K , a następnie termostatowałem w temp. 298 K w ciągu 1,5 miesiąca. Po tym okresie mierzyłem wartość pH roztworu każdej próbki w temp. 298 K . Próbki w których wytrącał się wodorotlenek chromowy lub były mętne odrzucałem. Wykreślając objętość dodanej zasady od wartości pH otrzymywałem krzywą miareczkowania.

Na podstawie wstępnych badań wartości pH i absorbancji roztworów stwierdziłem, że równowaga między jonami Cr/III/ i aminokwasami ustalała się w ciągu 1 miesiąca. Aby stwierdzić czy podczas przechowywania próbek nie zachodzi rozkład aminokwasów w tych samych warunkach termostatowałem roztwory zawierające same ligandy. Roztwory zawierające L-cysteinę przechowywałem w warunkach zapobiegających jej utlenieniu.

Badania potencjometryczne prostych kompleksów Ni/II/ wykonałem zachowując stosunek metal : ligand 1:1, 1:3 i 1:6, a badania kompleksów mieszanych przy stosunku metal : ligand A i ligand B 1:1:1, 1:3:3 i 1:6:6. Stężenie jonów Ni/II/ wynosiło $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ lub $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Miareczkowanie potencjometryczne roztworów o objętości 50 cm^3 zawierających określone ilości jonów Ni/II/ i aminokwasów wykonałem w sposób typowy, dodając z mikrobiurety roztwór NaOH i po każdej dodanej porcji NaOH mierzyłem pH roztworu. Pomiar przeprowadziłem w temp. 298 K i przy sile jonowej $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ /NaClO₄ /.

W celu wyznaczenia stałych dysocjacji badanych aminokwasów wykonałem także potencjometryczne miareczkowania samych aminokwasów. Stężenie aminokwasów, temperatura i siła jonowa były takie same jak podczas miareczkowań prowadzonych w obecności jonów Cr/III/ lub Ni/II/.

Jako roztwór miareczkujący stosowałem roztwór NaOH lub roztwór HClO₄ o stężeniu 1,0451 mol/dm³. Stałe dysocjacji aminokwasów wyznaczyłem konwencjonalnymi metodami.^{222/}

4.2. Pomiary spektrofotometryczne.

4.2.1. Aparatura.

Badania spektrofotometryczne wykonałem stosując spektrofotometr Specord UV-VIS. Wykonałem widma elektronowe w zakresie 200 - 800 nm. Używałem także spektrofotometr VSU-2P.

Oba aparaty wyprodukowano przez firmę Carl Zeiss Jena.

Temperatura pomiarów wynosiła 298 K.

4.2.2. Metodyka pomiarów.

W badaniach spektrofotometrycznych stężenie jonów Cr/III/ wynosiło $5 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$ i $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³, a stężenie ligandów zmieniało się w granicach od $5 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ mol/dm³.

Roztwory zawierające odpowiednie stężenia jonów Cr/III/ i aminokwasu przygotowywałem w kolbkach o pojemności 25 cm³. Aby przyspieszyć reakcję między jonami Cr/III/ i ligandami roztwory w kolbkach ogrzewano w ciągu 2 godzin w temp. 353 K, a następnie po ochłodzeniu roztworu do temp. 298 K wykonywano ich widma.

W badaniach spektrofotometrycznych stężenie jonów Ni/II/^K i aminokwasu zmieniałem odpowiednio w zakresie $8 \cdot 10^{-3}$ - $2,5 \cdot 10^{-2}$ i $8 \cdot 10^{-3}$ - $7,5 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³.

Widma roztworów wykonywano w temp. 298 K.

Pomiary przeprowadziłem w dwóch seriach; w pierwszej zachowując stały stosunek metal : ligand wykonałem widma przy zmieniającym się pH, w drugiej przy stałej wartości pH i stałym stężeniu jonu metalu wykonałem widma dla rosnącego stężenia ligandu.

Badania spektrofotometryczne^K wykonałem przy stałej sile jonowej $\mu = 0,1$ mol/dm³ /NaClO₄ /.

4.3. Widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni.

Widma IR wykonałem w zakresie 4000 - 400 cm⁻¹, stosując spektrofotometr^K Specord 71 IR i UR 10 /Carl Zeiss Jena/. Położenie pasm w widmach określiłem z dokładnością ± 5 cm⁻¹.

Przed wykonaniem widm związki suszono w komorze odwilżającej nad P₂O₅.

Widma wykonywano w stałym KBr.

4.4. Badania derywatograficzne.

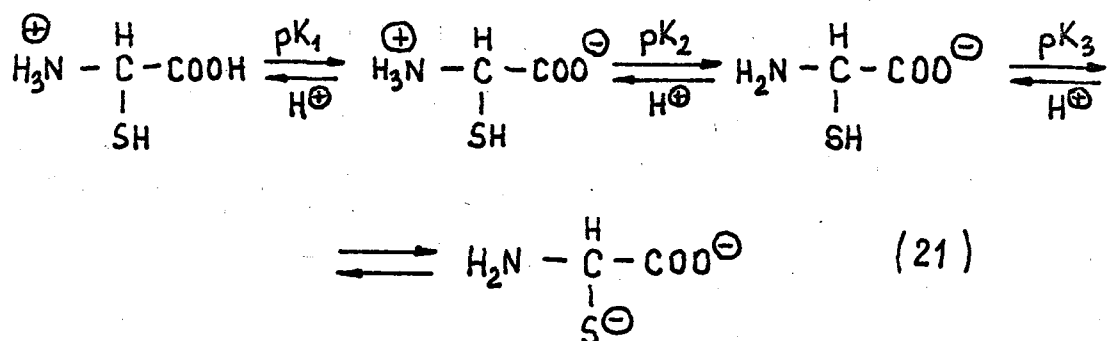
Badania derywatograficzne wykonałem w atmosferze powietrza, stosując derywatograf systemu F.Paulinga, J.Palinga, L.Erdeya, produkcji MOM-Budapest. Substancją odniesienia był termicznie obojętny α -Al₂O₃. Pomiary wykonałem w zakresie temperatur 293 - 1273 K i z szybkością ogrzewania 5 deg/min oraz dokładnością DTA - 1/15, DTG-1/15 i TG-50.

V. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH I ICH INTERPRETACJA.

1. Potencjometryczna metoda wyznaczenia stałych dysocjacji badanych aminokwasów.

Potencjometryczne badania kompleksów Cr/III/ i Ni/II/ z aminokwasami rozpocząłem od wyznaczenia wartości liczbowych stałych dysocjacji badanych aminokwasów. Te wartości są potrzebne do wyliczenia stężenia wolnego nieskompleksowanego ligandu.

Schemat /21/ przedstawia dysocjację aminokwasu zawierającego 3 grupy funkcyjne np. cysteiny.



Do wyliczenia wartości liczbowych stałych dysocjacji wykorzystałem krzywe miareczkowania pH-metrycznego roztworów zawierających same aminokwasy. Przykładowe krzywe miareczkowania DL-metioniny, DL-etioniny i kwasu L-glutaminowego przedstawione są na rys. 6, 7 i 10, 11.

Na podstawie krzywych miareczkowania aminokwasów wyliczyłem wartości funkcji tworzenia Bjerruma ^{223/} $\bar{n}_H$, która oznacza średnią liczbę protonów związanych z ligandem.

$$\bar{n}_H = \frac{C_L + C_H - [H^+] + K_W \cdot [H^+]^{-1}}{C_L} \quad (22)$$

gdzie C_L - stężenie aminokwasu

C_H - stężenie kwasu nadchlorowego

K_W - iloczyn jonowy wody / $K_W = 1,008 \cdot 10^{-14}$ w temp. 298°K i przy sile jonowej $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ / 224/

$[H^+]$ - stężenie równowagowe jonów wodorowych.

Wykres zależności $\tilde{n}_H = f / pH /$ daje krzywą tworzenia z której dla wartości $\tilde{n} = 2,5 : 1,5 : 0,5$ wyznaczyłem przybliżone wartości ujemnych logarytmów stałych dysocjacji pK_1 , pK_2 i pK_3 dla aminokwasów zawierających 3 grupy funkcyjne, a dla aminokwasów dwufunkcyjnych pK_1 i pK_2 wyznaczyłem dla wartości $\tilde{n} = 1,5 : 0,5$.

W przypadku aminokwasów, których pK_1 dysocjacji grupy karboksylowej jest niższe od pH od którego rozpoczynano miareczkowanie, pK_1 wyznaczono z krzywej miareczkowania pH-metrycznego aminokwasu roztworem kwasu nadchlorowego, pK_1 wyliczyłem wg wzoru /23/ podanego przez Basolo i Chena^{225/}.

$$pK_1 = pH - \log \left(\frac{C_L}{C_H - [H^+]} - 1 \right) \quad /23/$$

gdzie C_L - stężenie aminokwasu

C_H - stężenie dodanego kwasu nadchlorowego

Stężenie początkowe aminokwasów podczas miareczkowania w różnych seriach pomiarowych wynosiło $3 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$, $1,8 \cdot 10^{-2}$ i $3 \cdot 10^{-2} \text{ mola/dm}^3$ i odpowiadało stężeniom aminokwasów podczas miareczkowań wykonywanych z udziałem jonów Cr /III/ i Ni /II/.

Przybliżone wartości stałych dysocjacji były uściślane przy zastosowaniu programu komputerowego MINQUAD opracowanego przez Sabatiniego i wsp.^{206/}, który może być stosowany do

do wyliczania stałych protonacji, stałych trwałości kompleksów prostych i mieszanych z pomiarów potencjometrycznych.

Program MINIQ AD dostosowałem do wymagań maszyny liczącej ODRA 1305 i stosowałem także do uściślenia stałych trwałości kompleksów prostych i wyliczania stałych trwałości kompleksów mieszanych. Opis programu MINIQAD przedstawiłem w załączniku 1.

W tabeli 8 przedstawiłem wartości liczbowe ujemnych logarytmów pK stałych dysocjacji i odpowiadające im wartości $\log \beta$ stałych protonacji. Dla porównania przedstawiłem też wartości pK wyznaczone przez innych autorów.

2. Potencjometryczne badania kompleksów prostych w układach $Cr/III/- L - H_2O$ i $Ni/II/ - L - H_2O$.

2.1. Potencjometryczne badania kompleksów prostych w układzie $Cr/III/ - L - H_2O$.

Przeprowadziłem badania potencjometryczne układu $Cr/III/ - L - H_2O$ gdzie L = DL-metionina, DL-etionina, L-cysteina, kwas DL-2-aminomasłowy, kwas L-asparaginowy, kwas L-glutaminowy, L - seryna, L - treonina, których celem było wykazanie składu i trwałości tworzących się kompleksów prostych. Z uwagi na wolne ustalanie się równowagi pomiędzy jonami $Cr/III/$ a badanymi ligandami wykresy krzywych miareczkowania sporządziłem na podstawie pomiaru pH próbek zawierających w danej serii pomiarowej te same stężenia jonu Cr^{+3} i danego aminokwasu i różne stężenie dodanego roztworu NaOH. Dokładny opis pomiarów oraz stężenia reagentów przedstawiłem w części doświadczalnej rozdziale 4.1.2.

Przebieg przykładowych krzywych miareczkowania dla układu Cr/III/-DL-metionina, Cr/III/-L-cysteina oraz Cr/III/-DL-etionina przedstawiłem na rys. 6 i 7 /krzywa 3 i 4/. Krzywe miareczkowania pozostałych badanych układów przedstawiłem w postaci tablicy zawierającej pH każdego pomiaru i ilość cm^3 dodanej zasady w załączniku 2.

Znaczna różnica w przebiegu krzywej miareczkowania roztworu zawierającego sam aminokwas i krzywej miareczkowania roztworów zawierających aminokwas i jony Cr/III/ wskazuje na zachodzący proces kompleksowania. Dodatkowym potwierdzeniem kompleksowania jest zmiana barwy roztworu na fioletowo-czerwoną.

Krzywa miareczkowania układu Cr/III/-L-H₂O udało się wyznaczyć dla zakresu pH 1,9 - 4,2, powyżej pH 4,2 - 4,3 następowało wyrażanie się wodorotlenku chromowego.

Na podstawie wartości pH i stężenia dodanej zasady sodowej dla punktów leżących na krzywej miareczkowania układu Cr/III/-L-H₂O wyliczyłem wartość funkcji Bjerruma $\bar{n}$, która oznacza średnią liczbę ligandów związanych z jonem metalu oraz wartość wolnego nieskompleksowanego ligandu [L]. Wielkości te wyrażone są wzorami /24/ i /25/

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L] (1 + \beta_1[H] + \beta_2[H]^2 + \beta_3[H]^3)}{C_M} \quad (24)$$

$$[L] = \frac{\alpha \cdot C_L + C_H - [H] + K_W[H]^{-1} - C_{OH}}{\beta_1[H] + 2\beta_2[H]^2 + 3\beta_3[H]^3} \quad (25)$$

gdzie C_L - stężenie ligandu

C_M - stężenie metalu

C_H - stężenie kwasu nadchlorowego

C_{OH} - stężenie dodanej zasady sodowej

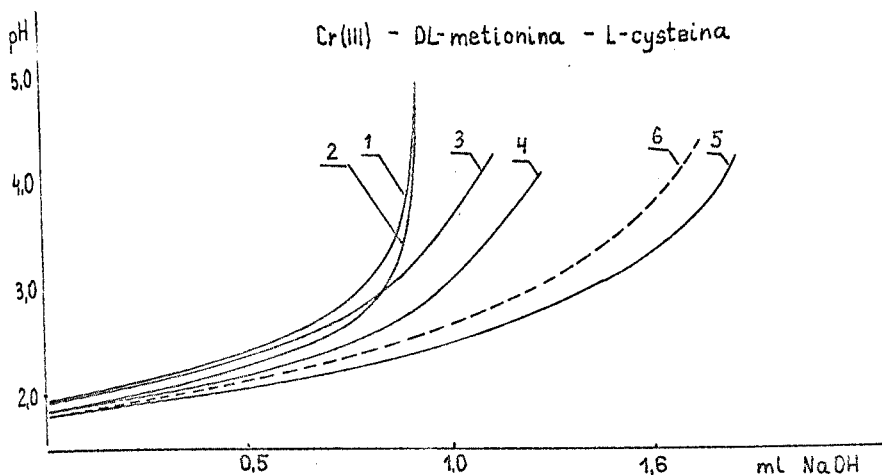
[H] - stężenie równowagowe jonów wodorowych

Wyznaczone wartości pK badanych aminokwasów i odpowiadające im wartości $\log \beta$ stałych protonacji

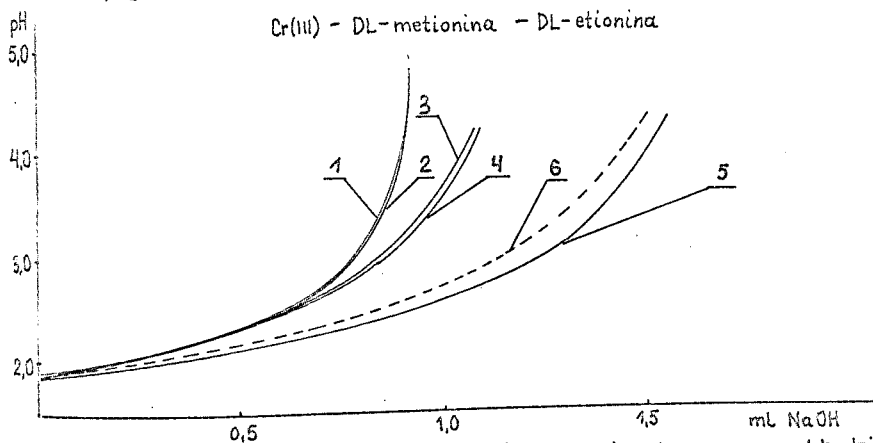
Wartości w nawiasach przedstawiają odchylenie standardowe stałych dysocjacji $\mu = 0,1 / \text{NaClO}_4 / T = 298^\circ \text{K}$

Aminokwas	pK ₁	pK ₂	pK ₃	log β_1	log β_2	log β_3	siła jonowa	Temp.	Literatura
DL - metionina	2,321 /3/	9,150 /4/		9,150	11,471		0,1	298	ta praca
DL - etionina	2,210 /4/	9,190 /4/		9,190	11,400		0,1	298	"
L - cysteina	1,766 /5/	8,365 /4/	10,512/6/	10,512	18,877	20,643	0,1	298	"
tauryna	1,545 /3/	8,916 /2/		8,916	10,461		0,1	298	"
Kwas DL - 2 aminosasłowy	2,534 /2/	9,622 /3/		9,622	12,156		0,1	298	"
Kwas L - glutaminowy	2,301 /2/	4,526 /4/	9,974/3/	9,974	14,500	16,801	0,1	298	"
Kwas L - asparaginowy	1,932 /3/	3,964 /4/	9,918 /5/	9,918	13,882	15,814	0,1	298	"
L - seryna	2,211 /2/	9,171 /2/		9,171	11,382		0,1	298	"
L - treonina	2,162 /3/	9,103 /3/		9,103	11,265		0,1	298	"
DL - metionina	2,125	9,28					0,1	298	177
DL - etionina	1,786	9,084					0,1	298	226
L - cysteina	1,92	8,40	10,34				0,1	293	227
tauryna	-	8,99					-	313	228
Kwas DL - 2 aminosasłowy	2,55	9,60					0,1/NaCl/	298	228
Kwas L - glutaminowy	2,30	4,51	9,95				0,1	298	228
Kwas L - asparaginowy	1,94	3,90	9,90				0,1	298	228
L - seryna	2,21	9,15					-	293	228
L - treonina	2,09	9,10					-	293	228

$\times/$ pK = 2,321 /3/ oznacza pK = 2,321 $\pm$ 0,003



Rys.6 Wykresy krzywych miareczkowania potencjometrycznego w układzie Cr(III) - DL-metionina - L-cysteina; $C_{Cr} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_{Met} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_{Cys} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Krzywa 1 - sama DL-metionina, 2 - sama L-cysteina, 3 - Cr(III) + DL-metionina, 4 - Cr(III) + L-cysteina, 5 - Cr(III) + DL-metionina + L-cysteina, 6 - Krzywa teoretyczna dla układu Cr(III) - DL-metionina - L-cysteina przy założeniu, że nie powstają kompleksy mieszane.



Rys.7. Wykresy krzywych miareczkowania potencjometrycznego w układzie Cr(III) - DL-metionina - DL-etionina; $C_{Cr} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_{Met} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $C_{Etio} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Krzywa 1 - sama DL-metionina, 2 - sama DL-etionina, 3 - Cr(III) + DL-metionina, 4 - Cr(III) + DL-etionina, 5 - Cr(III) + DL-metionina + DL-etionina, 6 - Krzywa teoretyczna dla układu badanego przy założeniu że nie powstają kompleksy mieszane.

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ - pierwsza, druga i trzecia stała protonacji ligandu
a - liczba protonów odszczepianych przez cząsteczkę ligandu
 K_w - iloczyn jonowy wody

Utworzone z par wartości $\tilde{n}$ i $[L]$ krzywa tworzenia Bjerruma $\tilde{n} = f(-\log [L])$ dla układów Cr/III/-L-H₂O przedstawilem na rys. 8 i 9.

Krzywe tworzenia zostały wyznaczone dla trzech różnych stosunków metal : ligand 1:1, 1:3, 1:6.

Analiza krzywych tworzenia wykazała, że we wszystkich przypadkach maksymalne wartości $\tilde{n}$ są większe od jedności i wynoszą $\tilde{n} = 1,2$ dla DL-metioniny i kwasu DL-2-aminomasłowego, $\tilde{n} = 1,4$ dla kwasu L-glutaminowego $\tilde{n} = 1,6$ dla L-seryny i L-treoniny $\tilde{n} = 1,7$ dla DL-etioniny i L-cysteiny oraz $\tilde{n} = 1,8$ dla kwasu L-asparaginowego. Wartości te wskazywały na możliwość tworzenia kompleksów o składzie 1:1 i 1:2, ale ponieważ wartości dla trzech stosunków metal : ligand nie układały się na jednej krzywej tworzenia należało oczekiwać występowania w badanych układach kompleksów protonowanych lub wielordzeniowych.

Na możliwość tworzenia kompleksów protonowanych wskazywał niski zakres pH 1,9 - 4,2 w którym następuje kompleksowanie.

W tym zakresie ligandy mogą występować w znacznym stopniu w postaci niecałkowicie zdysocjowanej formy H₂L i HL[⊖].

Występowanie innych kompleksów niż prostych uniemożliwiło zastosowanie metod graficznych wyznaczania stałych trwałości.

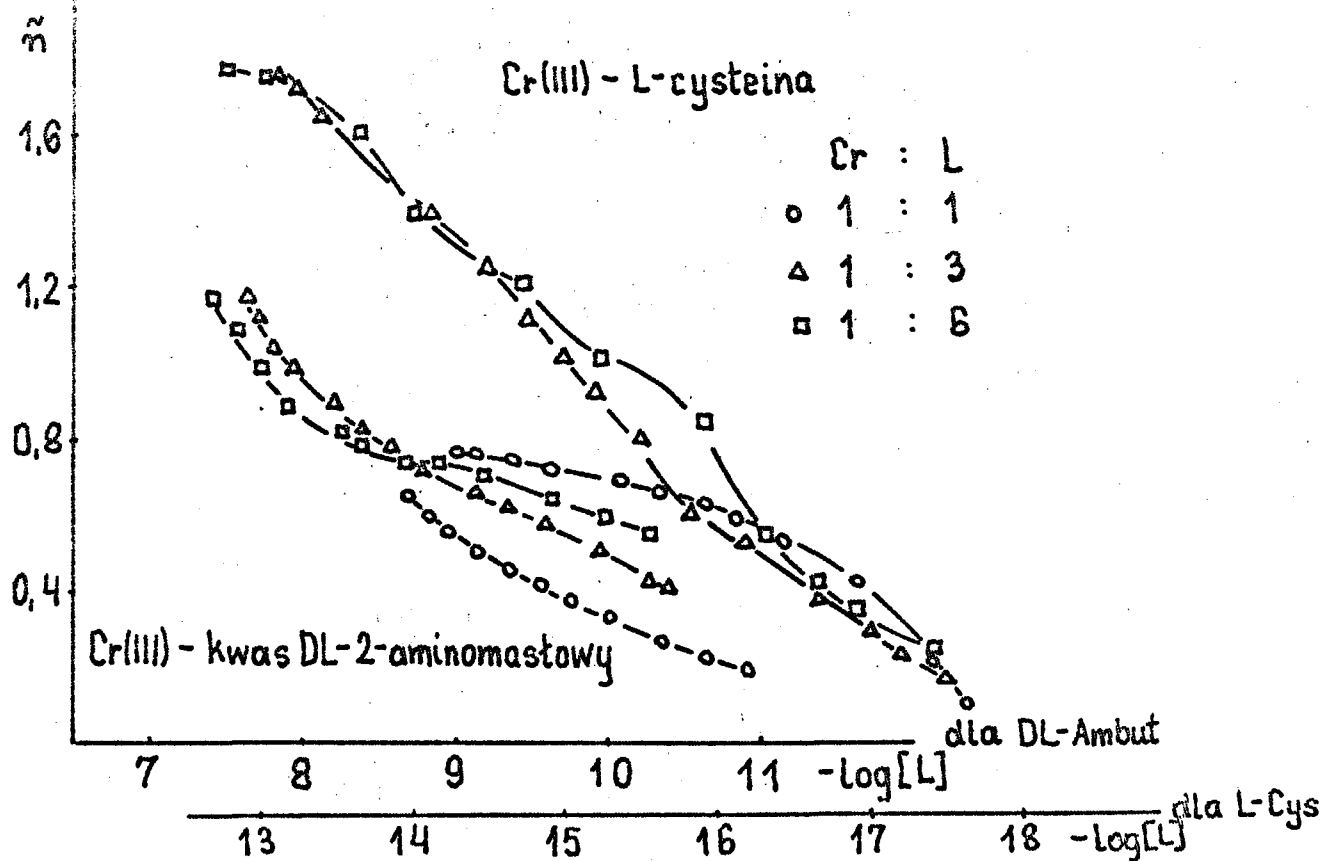
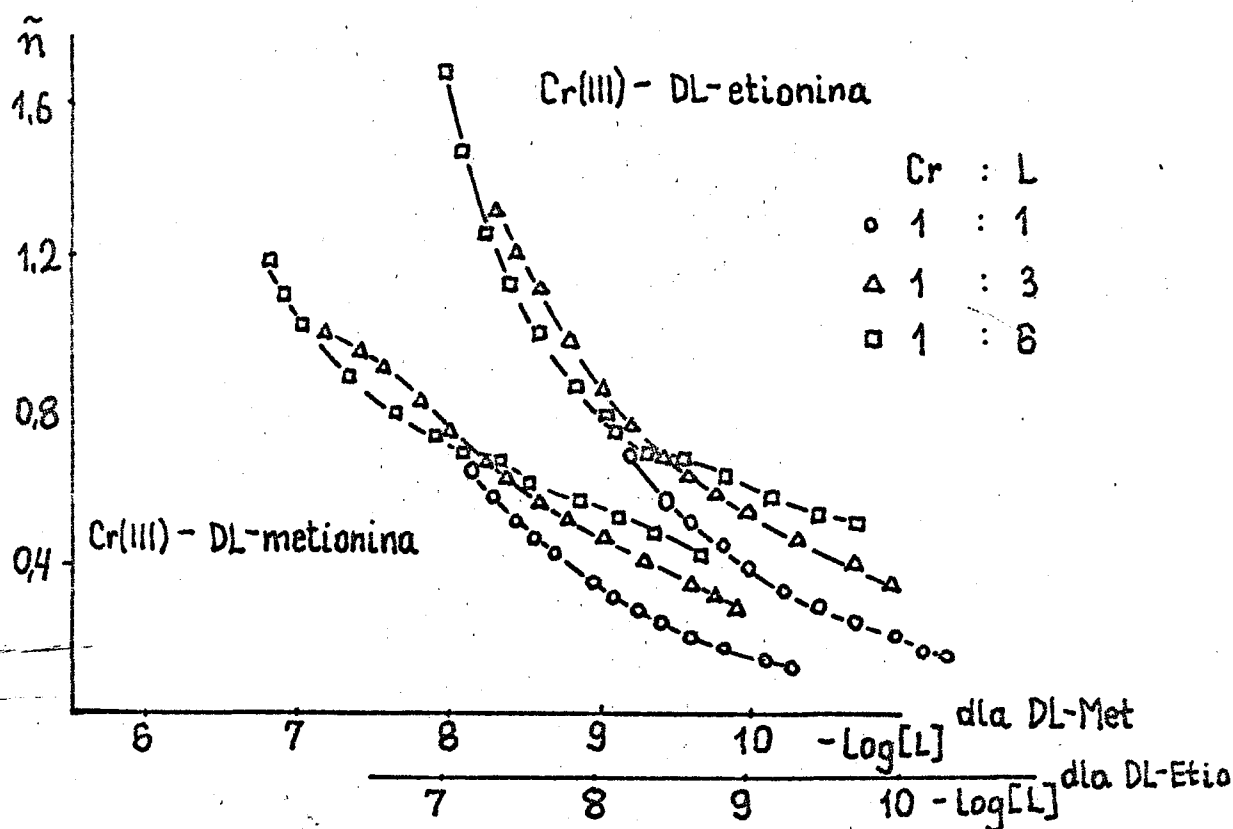
Z tego powodu do wyznaczenia składu i stałych trwałości zastosowałem metodę numeryczną wyznaczania stałych trwałości z użyciem programu komputerowego MINIQAD. Uwzględniając występowanie kompleksów prostych, protonowanych, wielordzeniowych oraz możliwość hydrolizy jonów Cr/III/ w badanym zakresie pH założyłem kilka możliwych modeli występowania kompleksów w badanych

układach. Rozwazałem występowanie następujących kompleksów:

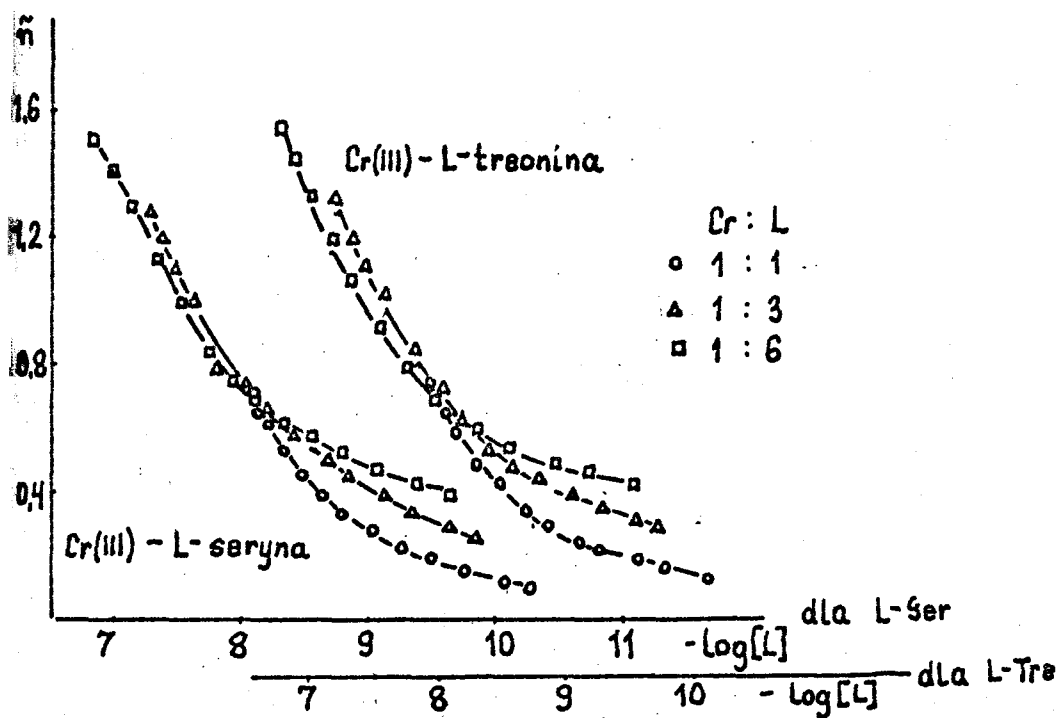
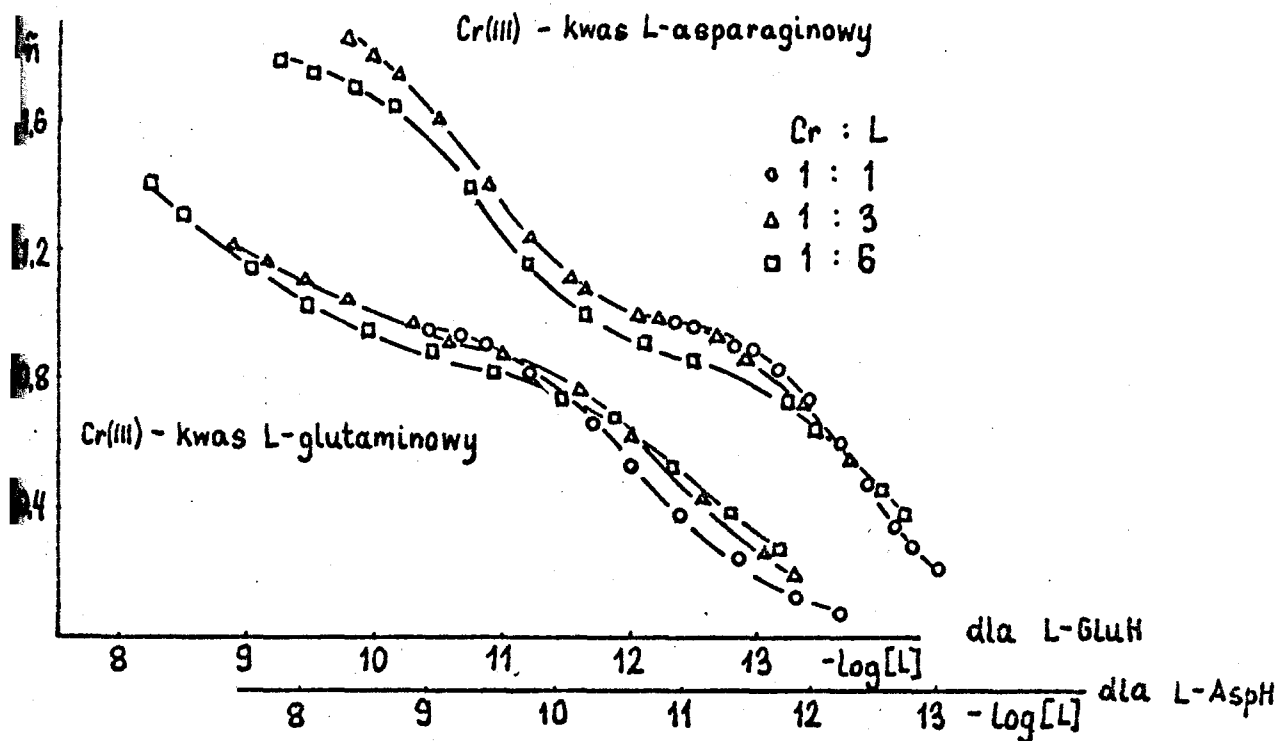
ML , ML_2 , ML_3 , MHL , MH_2L , MHL_2 , MH_2L_2 , $M/OH/$, $M/OH/L$,

M_2L_3 , M_3L_4 , $M_2/OH/L_2$.

O najlepszym dopasowaniu danego modelu do danych eksperymentalnych świadczą wartości odchyleń standardowych otrzymanych dla stałych trwałości. Stwierdziłem, że najmniejsze wartości odchylenia standardowego otrzymałem dla następujących modeli kompleksów prostych występujących w układach: $Cr/III/-L-H_2O$ gdzie L = DL-metionina, DL-etionina, kwas DL-2-aminomasłowy, L-seryna, L-treonina - kompleksy ML , ML_2 i MHL $Cr/III/-L$ -cysteina - H_2O - kompleksy MHL , MHL_2 i MH_2L_2 , $Cr/III/$ - kwas -L-asparaginowy - H_2O - kompleksy ML , ML_2 , MHL_2 , $Cr/III/$ - kwas - L-glutaminowy - H_2O - kompleksy ML , ML_2 , MHL , MHL_2 . Otrzymane wyniki stałych trwałości w badanych układach przedstawiłem w tabeli 9.



Rys.8 Wykresy krzywych tworzenia $\tilde{\eta} = f(-\log[L])$ dla układów
 Cr(III) - L - H₂O $c_{Cr} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$



Rys.9 Wykresy krzywych tworzenia dla układów
Cr(III) - L - H₂O $c_{Cr} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Wyznaczone wartości $\log \beta_{pgr}$ stałych trwałości kompleksów MH_qL_r w układach
 $Cr/III/ - L - H_2O$; $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3 / NaClO_4 /$.

W nawiasach podane wartości odchylenia standardowego.

Temp. = 298°K

L	ML	ML ₂	MHL	MHL ₂	MH ₂ L ₂
	$\log \beta_{101}$	$\log \beta_{102}$	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{122}$
DL - metionina	8,35 /10/	15,52 /12/	11,41 /8/		
DL - etionina	8,46 /4/	15,67 /7/	11,50 /6/		
L - cysteina			18,64 /1/	32,35 /12/	36,25 /10/
Kwas DL-2-aminosąowy	8,84 /6/	16,09 /3/	12,25 /7/		
L - seryna	8,31 /5/	15,44 /6/	11,27 /4/		
L - treonina	8,17 /4/	15,30 /5/	11,04 /3/		
Kwas L - asparaginowy	12,46 /7/	21,86 /5/		24,30 /10/	
Kwas L - glutaminowy	11,79 /8/	19,46 /10/	14,58 /7/	24,19 /11/	

2.2. Potencjometryczne badania kompleksów prostych w układach $Ni/II/ - L - H_2O$.

Wykonałem badania potencjometryczne układu $Ni/II/ - L - H_2O$ gdzie $L =$ DL-etionina, DL-metionina, tauryna, kwas 2-aminomasłowy, kwas L-asparaginowy, kwas L-glutaminowy. Celem badań było wyznaczenie składu i stałych trwałości.

Miareczkowania potencjometryczne roztworów zawierających aminokwas i jony $Ni/II/$ wykonywane były w sposób klasyczny, ich opis oraz stężenia reagentów przedstawiłem w części doświadczalnej w rozdziale 4.1.2.

Krzywe miareczkowania układów $Ni/II/ -$ DL-metionina, $Ni/II/ -$ DL-etionina oraz $Ni/II/ -$ kwas L-glutaminowy przedstawiłem na rys. 10, 11.

Krzywe miareczkowania pozostałych układów przedstawiłem w postaci tablicy wartości pH - objętość dodanej zasady w załączniku 3. Z przedstawionych rysunków wynika, że w badanych układach zachodzi proces kompleksowania, świadczy o tym znaczna różnica w przebiegu krzywych miareczkowania samego aminokwasu i roztworu zawierającego aminokwas i jony $Ni/II/$. Kompleksowanie następuje w zakresie pH 4-9. Przy pH 8 roztwory zawierające jony $Ni/II/$ i aminokwas przyjmowały barwę niebieską, co dodatkowo świadczy o kompleksowaniu.

Dla badanych roztworów przy początkowym stosunku metal : ligand równym 1:1 i 1:3 przy pH około 9,5 - 10 następowało wytrącanie wodorotlenku nikłowego /linia przerywana krzywe 3,4 rys.10 i 11/. Z krzywych miareczkowania wyliczyłem wartości krzywych tworzenia $\tilde{m} = f(-\log [L])$ stosując wzory /24/ i /25/.

Krzywe tworzenia Bjerruma wyznaczone dla trzech stosunków metal : ligand 1:1, 1:3 i 1:6. Wartości funkcji tworzenia $\tilde{n}$ są

większe od 2,5 i układają się na jednej krzywej, co wskazuje na powstawanie kompleksów o składzie metal : ligand 1:1, 1:2 i 1:3.

Rys. 12/. Tylko w przypadku układu Ni/II/ - tauryna - H_2O osiąga wartości bliskie jedności i wartości $\tilde{m}$ układają się na jednej krzywej. Tworzy się tylko jeden kompleks 1:1.

Z krzywych tworzenia wyznaczyłem graficznie dla wartości $\tilde{m} = 0,5; 1,5$ i 2,5 przybliżone wartości kolejnych stopniowych stałych trwałości K_1 , K_2 i K_3 . Wartości te uściślałem przy pomocy programu MINIQUAD. Przykładowy wydruk komputerowy stałych trwałości układu Ni/II/-DL-metionina - H_2O znajduje się w załączniku 4.

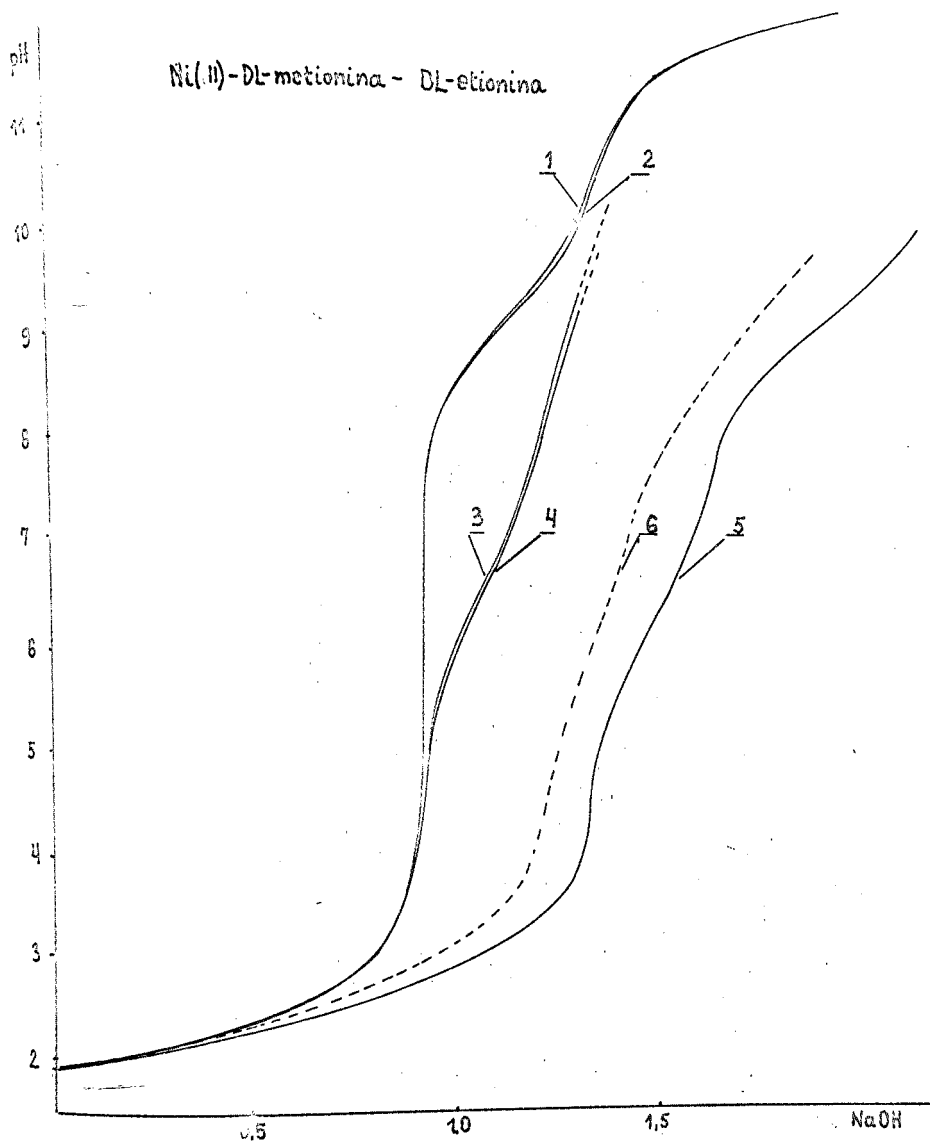
Wartości $\log \beta$ stałych trwałości wyznaczonych metodą graficzną i numeryczną zestawilem w tabeli 10.

10. Potencjometryczne badania kompleksów mieszanych Cr/III i Ni/II/.

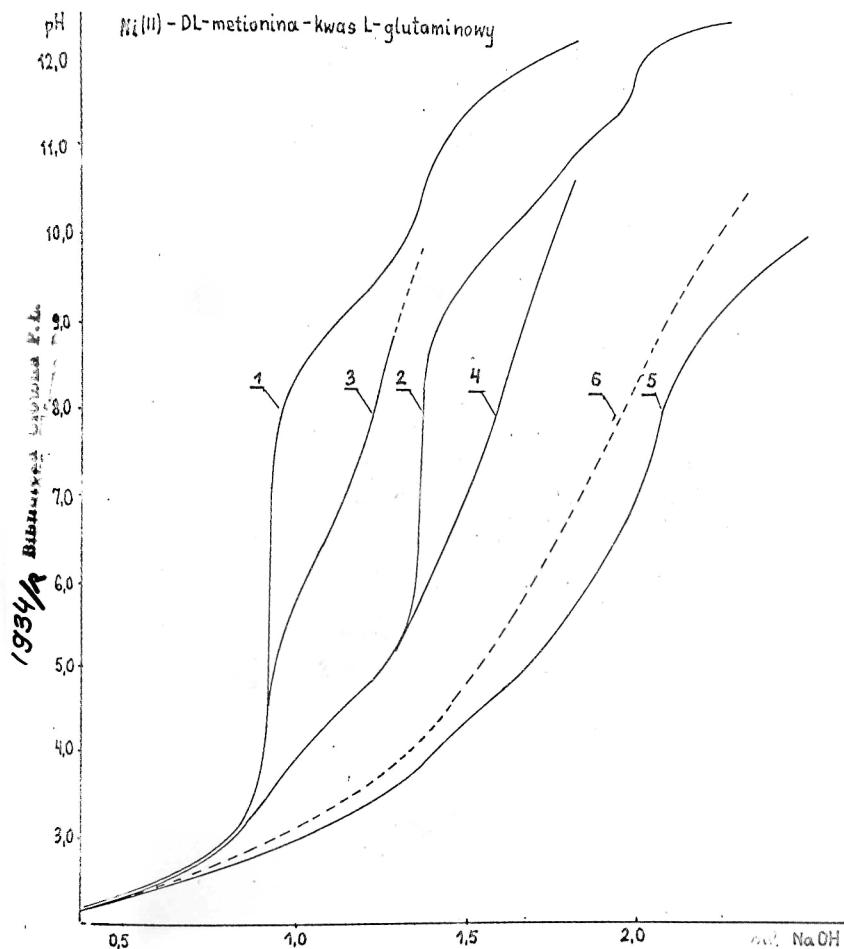
11. Potencjometryczne badania kompleksów mieszanych w układach Cr/III/ - ligand /A/ - ligand /B/.

Wykonałem pomiary potencjometryczne roztworów zawierających aminokwas /A/ i aminokwas /B/ oraz jony Cr/III/ w sposób opisany w części doświadczalnej w rozdziale 4.1.2. Na podstawie tych pomiarów otrzymałem krzywe miareczkowania układów. Krzywe miareczkowania układów Cr/III/-DL-metionina - DL-metionina i Cr/III/ - DL-metionina - L - cysteina przedstawione są na rys. 6 i 7. Krzywe miareczkowania pozostałych układów zestawione w postaci tablicy znajdują się w załączniku 5.

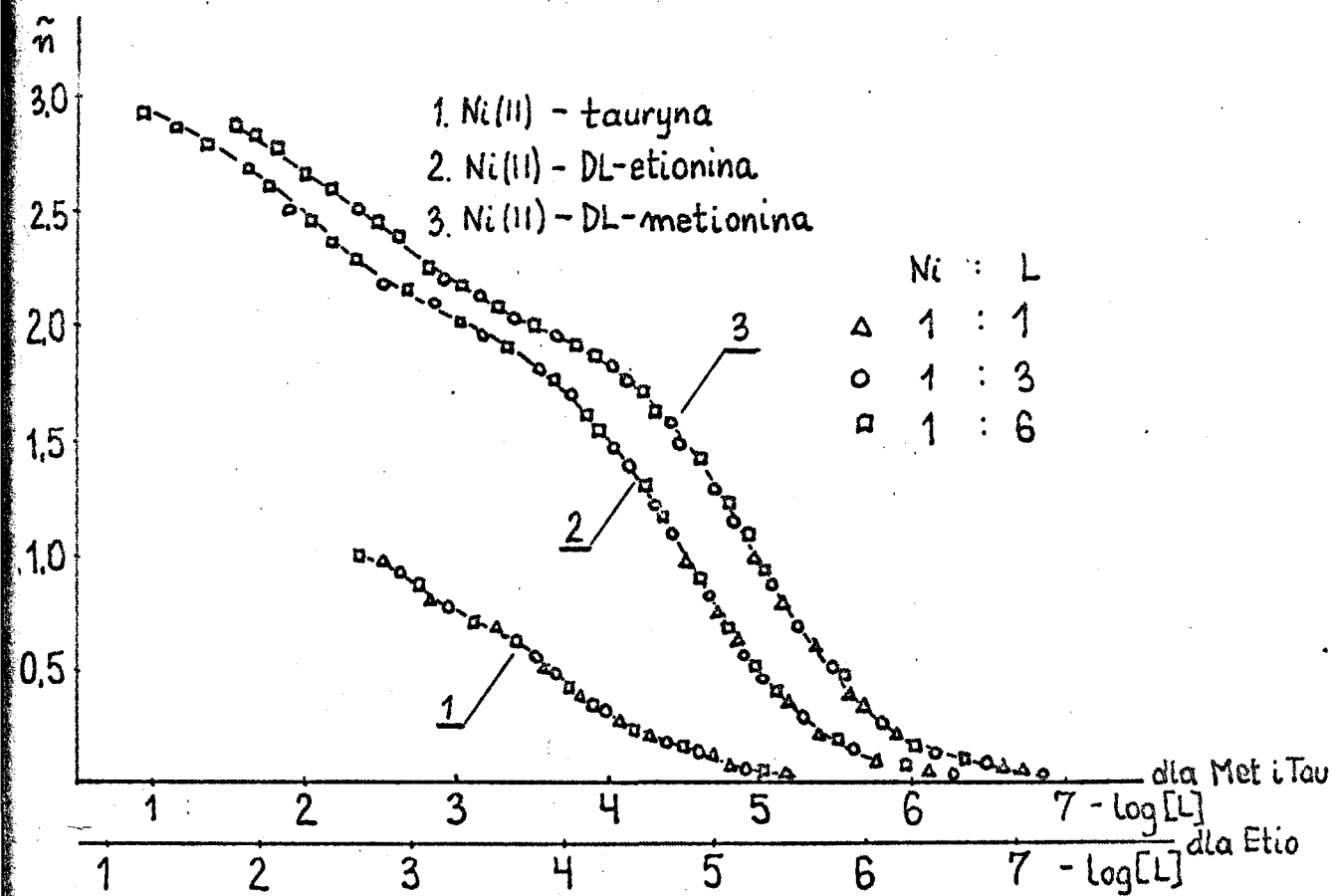
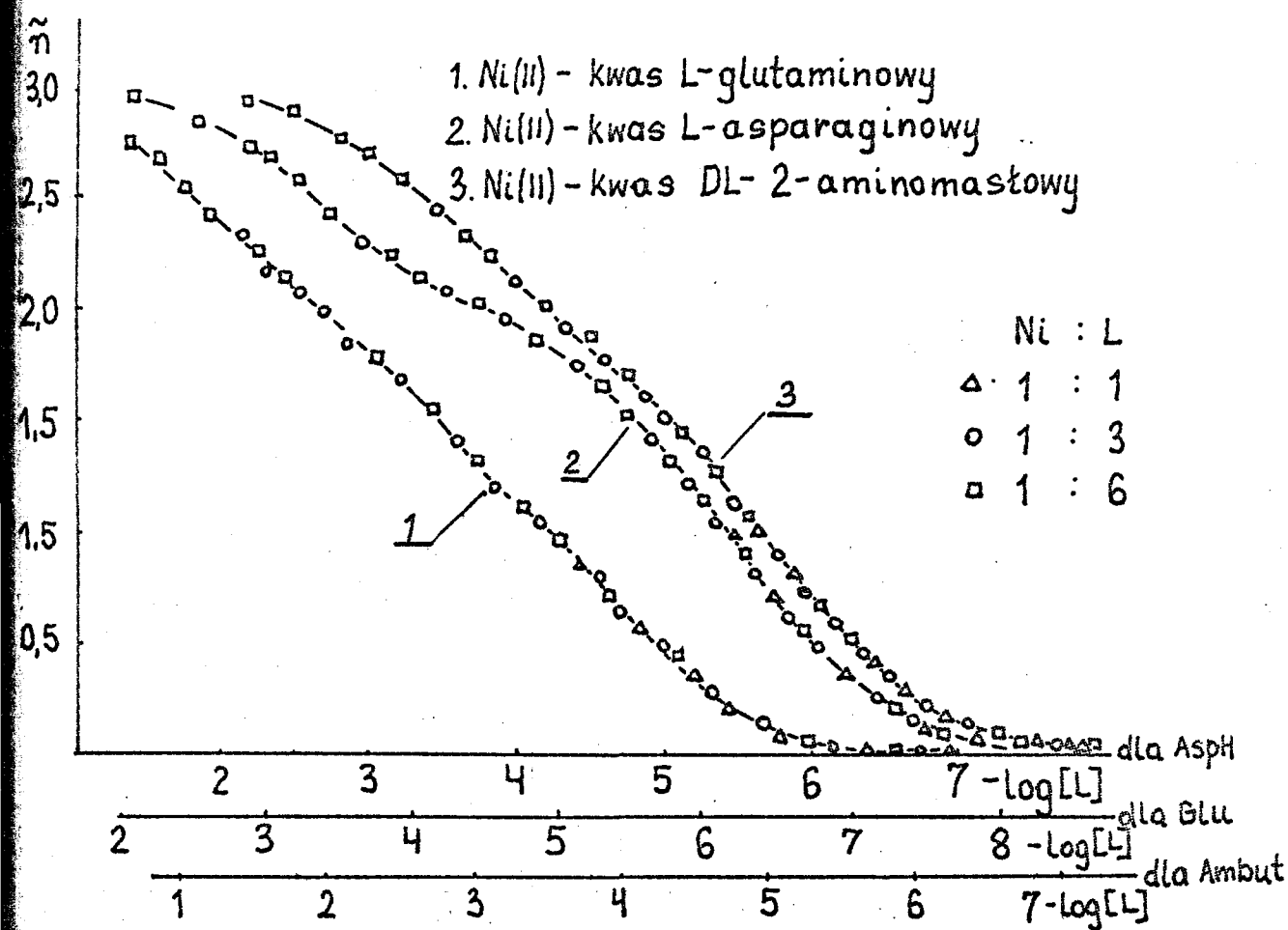
Analiza krzywych miareczkowania wykazała, że w badanych układach tworzą się kompleksy mieszane. Wskazuje na to przebieg teoretycznej krzywej miareczkowania wyliczonej na podstawie wartości stałych trwałości kompleksów prostych. Gdyby w danym układzie nie tworzyły się kompleksy mieszane to krzywa teoretyczna /linia kreskowana 6 na rys. 9,10/ powinna w przybliżeniu pokrywać z krzywą miareczkowania układu mieszanego. Ale jak widać na rys. 6 i 7 tak nie jest. Do wyliczenia stałych trwałości kompleksów mieszanych użyłem programu MINIQUAD, sprawdzając dopasowanie kilku modeli kompleksów mieszanych do danych eksperymentalnych.



Rys.10 Wykresy krzywych miareczkowania potencjometrycznego w układzie Ni(II) - DL-metionina - DL-etionina; $C_{Ni} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $C_{Met} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $C_{Etio} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Krzywa 1 - sama DL-metionina, 2 - sama DL-etionina, 3 - Ni(II) + DL-metionina, 4 - Ni(II) + DL-etionina, 5 - Ni(II) + DL-metionina + DL-etionina. 6 - Krzywa teoretyczna dla badanego układu przy założeniu, że nie powstają kompleksy mieszanne.



Rys. 11. Wykresy krzywych miareczkowania potencjometrycznego w układzie Ni(II) - DL-metionina - kwas L-glutaminowy; $C_{Ni} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $C_{Met} = 9 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $C_{GluH} = 9 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Krzywa 1 - sama DL-metionina, 2 - samo kwas L-glutaminowy, 3 - Ni(II) + DL-metionina, 4 - Ni(II) + kwas L-glutaminowy, 5 - Ni(II) - DL-metionina - kwas L-glutaminowy. 6 - krzywa teoretyczna dla układu badanego przy założeniu, że nie powstają kompleksy mieszane.



Rys. 12 Wykresy krzywych tworzenia Bjerruma $\{\bar{\eta} = f(-\log[L])$ dla układu Ni(II) - L - H₂O $C_{Ni} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Wyznaczone wartości $\log \beta$ stałych trwałości kompleksów ML_n w układach $Ni/II/ - L - H_2O$
 $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3 / NaClO_4 /$. Temp. 298 K.

W nawiasach podane wartości odchylenia standardowego.

L	Metoda graficzna			Metoda numeryczna		
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
DL - metionina	5,45	9,92	12,27	5,284 /2/	9,922 /2/	12,276/3/
DL - etionina	5,25	9,55	11,78	5,143 /3/	9,625 /4/	11,873/2/
L - tauryna	3,60			3,621 /4/		
kwase DL-2-aminomasłowy	5,60	9,95	12,65	5,512 /3/	9,874 /5/	12,628/4/
kwase L-asparaginowy	5,95	10,71	13,32	5,944 /2/	10,812 /2/	13,489/3/
kwase L-glutaminowy	5,70	9,90	12,45	5,643 /1/	9,895 /3/	12,478/3/

Brałem pod uwagę możliwość powstawania kompleksów typu MAB, MABH, MABH₂, MA₂B lub MAB₂. Najlepsze dopasowanie danych otrzymałem dla kompleksów, których stałe trwałości przedstawione są w tabeli 11. Przy uściślaniu stałych trwałości kompleksów mieszanych, wartości stałych trwałości kompleksów prostych były stałe i równe wartościom podanym w tabeli 10.

Tabela 11.

Wyznaczone wartości $\log \beta_{pgrs}$ kompleksów mieszanych $M_p H_q A_r B_s$ w układach Cr/III/ - ligand(A) - ligand(B) $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ /NaClO₄/. Temp. 298°K.

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego.

Ligand A	Ligand B	MAB $\log \beta_{1011}$	MHAB $\log \beta_{1111}$
metionina	kwas - L - glutaminowy	18,75 /12/	22,68 /9/
"	kwas - L - asparaginowy	19,75 /6/	23,90 /12/
"	L - cysteina	22,78 /7/	26,40 /4/
"	DL - etionina	15,91 /6/	19,94 /11/
"	kwas - DL - 2-aminomasłowy	16,25 /3/	20,06 /5/
- etionina	kwas L-glutaminowy	18,82 /6/	22,75 /9/
"	kwas L-asparaginowy	19,84 /5/	24,08 /7/
"	L - cysteina	22,86 /7/	26,73 /9/
"	kwas - DL-2-aminomasłowy	16,31 /3/	20,21 /14/
- cysteina	kwas DL-2-aminomasłowy	23,01 /7/	26,85 /10/
"	L - seryna	22,92 /4/	26,68 /7/
"	L - treonina	22,80 /12/	26,61 /7/

3.2. Potencjometryczne badania kompleksów mieszanych w układach Ni/II/ - ligand /A/ - ligand /B/.

Krzywe miareczkowania potencjometrycznego układu Ni/II/ - DL - metionina - DL - etionina przedstawione są na rys. 10 i 11.

Krzywe miareczkowania pozostałych badanych układów Ni/II/ - ligand /A/ - ligand /B/ przedstawione są w postaci tablicy w załączniku 6.

Podobnie jak w przypadku mieszanych kompleksów Cr/III/, przebieg krzywej teoretycznej /krzywa 6 rys. 10, 11/ miareczkowania znacznie różni się od krzywej doświadczalnej, co wskazuje na występowanie kompleksów mieszanych. Uwzględniając możliwości powstawania mieszanych kompleksów Ni/II/ z badanymi aminokwasami rozważałem następujące mieszane kompleksy MAB, MHAB, MAB₂, MA₂B. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych otrzymałem w przypadku tworzenia kompleksu typu MAB.

Wartości stałych trwałości kompleksu mieszanego przedstawia tabela 12.

Tabela 12.

Wartości $\log \beta_{\text{pgrs}}$ stałych trwałości kompleksów mieszanych $M_p H_g A_r B_s$ tworzących się w układach Ni/II/ - ligand /A/ - ligand/B/ $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ temp. = 298°K.

W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego

Ligand A	Ligand B	MAB $\log \beta_{1011}$
DL-metionina	DL-etionina	9,88 /5/
	tauryna	9,03 /6/
	kw. DL-2-aminomasłowy	10,04 /2/
	kw. L-asparaginowy	10,54 /6/
	kw. L-glutaminowy	10,10 /4/

Ligand A	Ligand B	MAB $\log \beta_{1011}$
DL - etionina	tauryna	8,82 /5/
	kwas DL-2-aminomasłowy	9,94 /7/
	kwas L-asparaginowy	10,52 /7/
	kwas L-glutaminowy	9,98 /3/

4. ^KSpektrofotometryczne badania kompleksów prostych w układach: Cr/III/-L-H₂O i Ni/II/-L-H₂O.

4.1. Badanie układu: Cr/III/ - L - H₂O.

Badając metodą spektrofotometryczną proste kompleksy w układach typu: Cr/III/-L-H₂O /gdzie L = DL-metionina, DL-etionina L-cysteina, kwas L-glutaminowy, kwas L-asparaginowy, kwas DL-2-aminomasłowy, L-seryna, L-treonina/ rejestrowałem kolejno w zakresie widzialnym widma absorpcyjne roztworów zawierających jony Cr/III/ i wymienione wyżej odczynniki. Metodykę pomiarów i używane stężenia reagentów opisałem w rozdziale 4.2.2. części doświadczalnej. Typowe zmiany widm zachodzące w badanych układach przedstawiłem na przykładach kompleksów Cr/III/ z DL-metioniną i Cr/III/ z L-cysteiną /rys. 13-16/. Najpierw wyznaczyłem krzywe absorpcji roztworów zawierających jony Cr/III/ i badane aminokwasy w stosunku molowym 1:3 dla zmiennych wartości pH. Z rys. 13 i 14 wynika, że w miarę podwyższania pH roztworów wzrasta ich absorbancja, co oznacza, że stężenie powstających kompleksów zależy od stężenia jonów wodorowych.

W widmach badanych roztworów występują dwa pasma absorpcji, których maksimum zmienia położenie w granicach od 410 do 415 nm oraz od 580 do 560 nm przy pH wzrastającym od 1,5 do 4,5.

Rys.13. Krzywe absorpcyjne kompleksów Cr(III) z L-cysteiną

$d = 2 \text{ cm}$

Stężenie $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Stężenie $\text{Cys} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Krzywe: 1 - pH = 1,5

2 - pH = 2,0

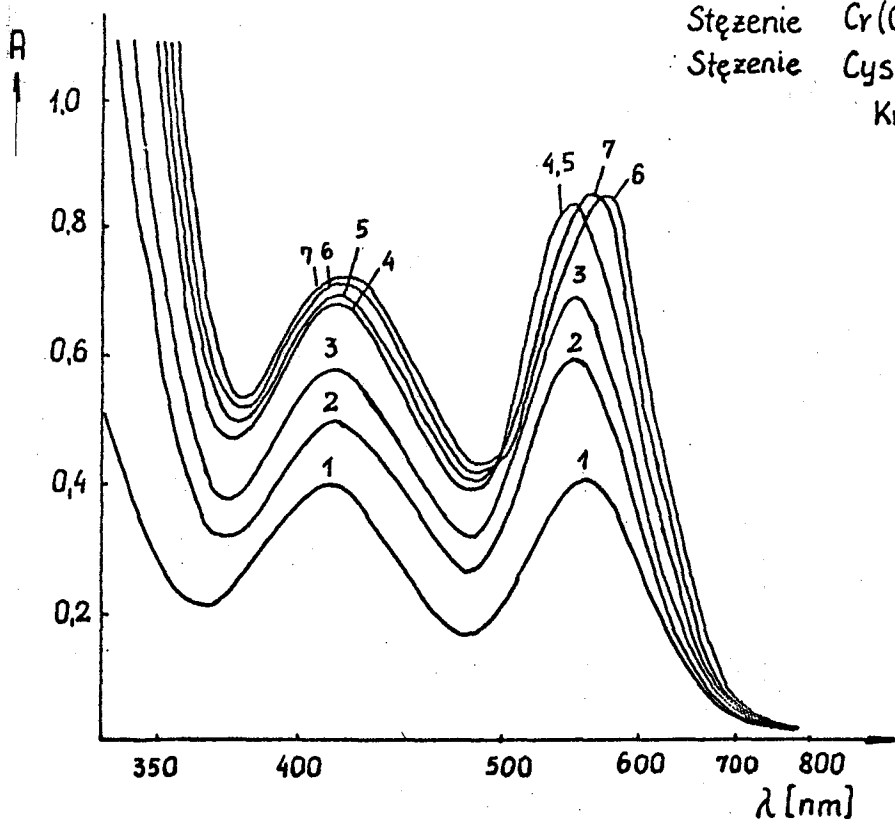
3 - pH = 3,0

4 - pH = 4,0

5 - pH = 4,5

6 - pH = 5,0

7 - pH = 5,5



Rys.14. Krzywe absorpcji kompleksów Cr(III) z DL-metioniną

$d = 5 \text{ cm}$

Stęż. $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

Stęż. Met = $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Krzywe 1 - pH = 1,5

2 - pH = 2,0

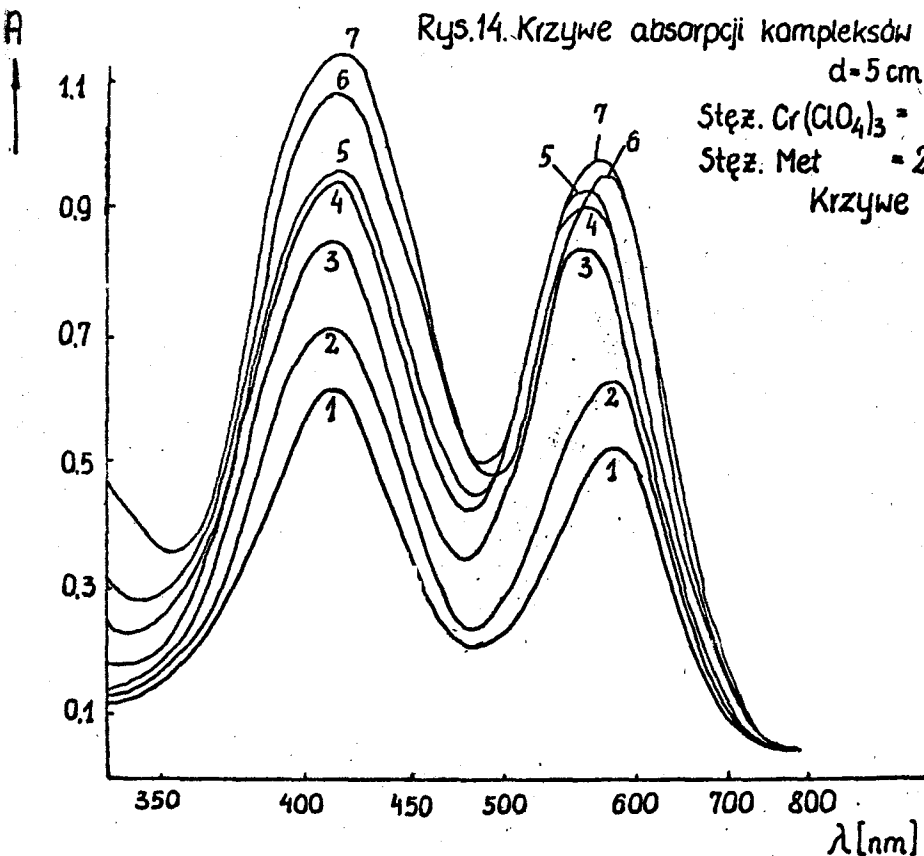
3 - pH = 3,0

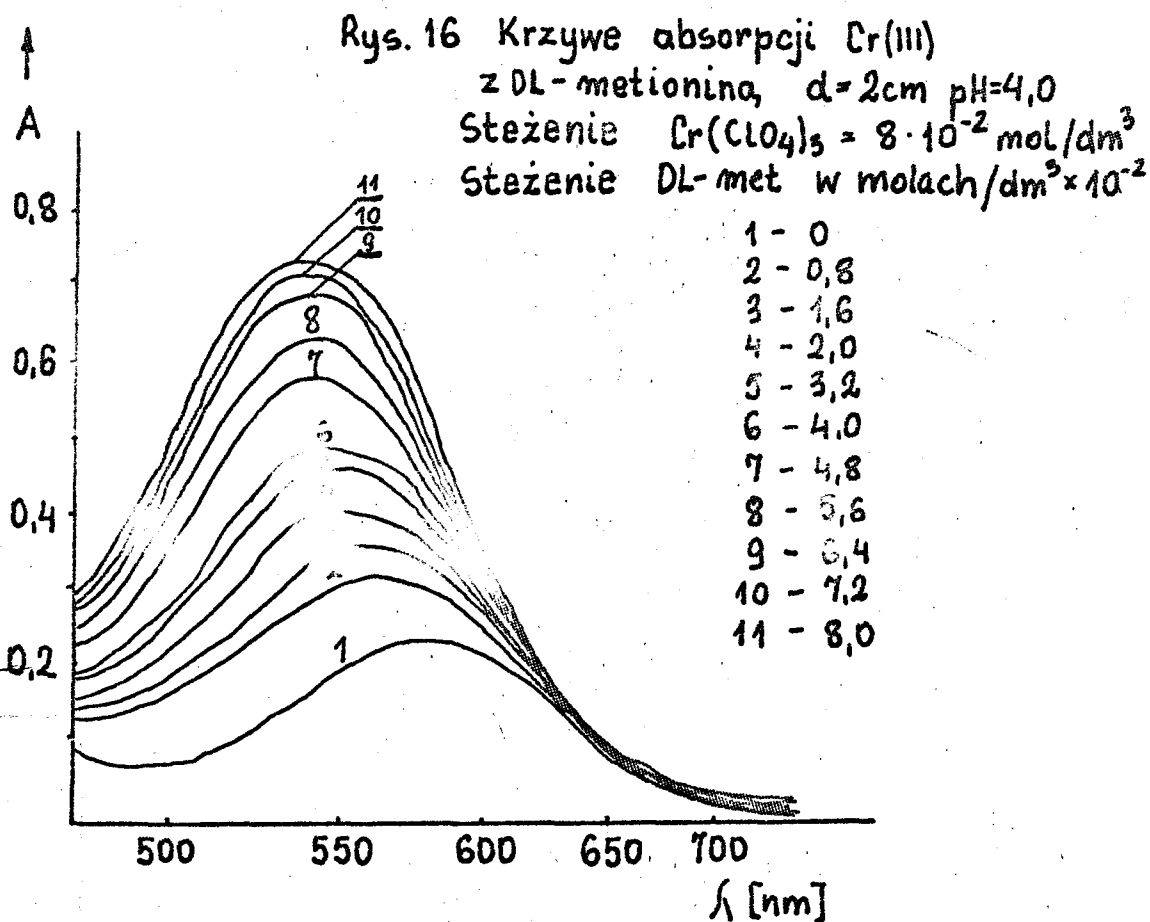
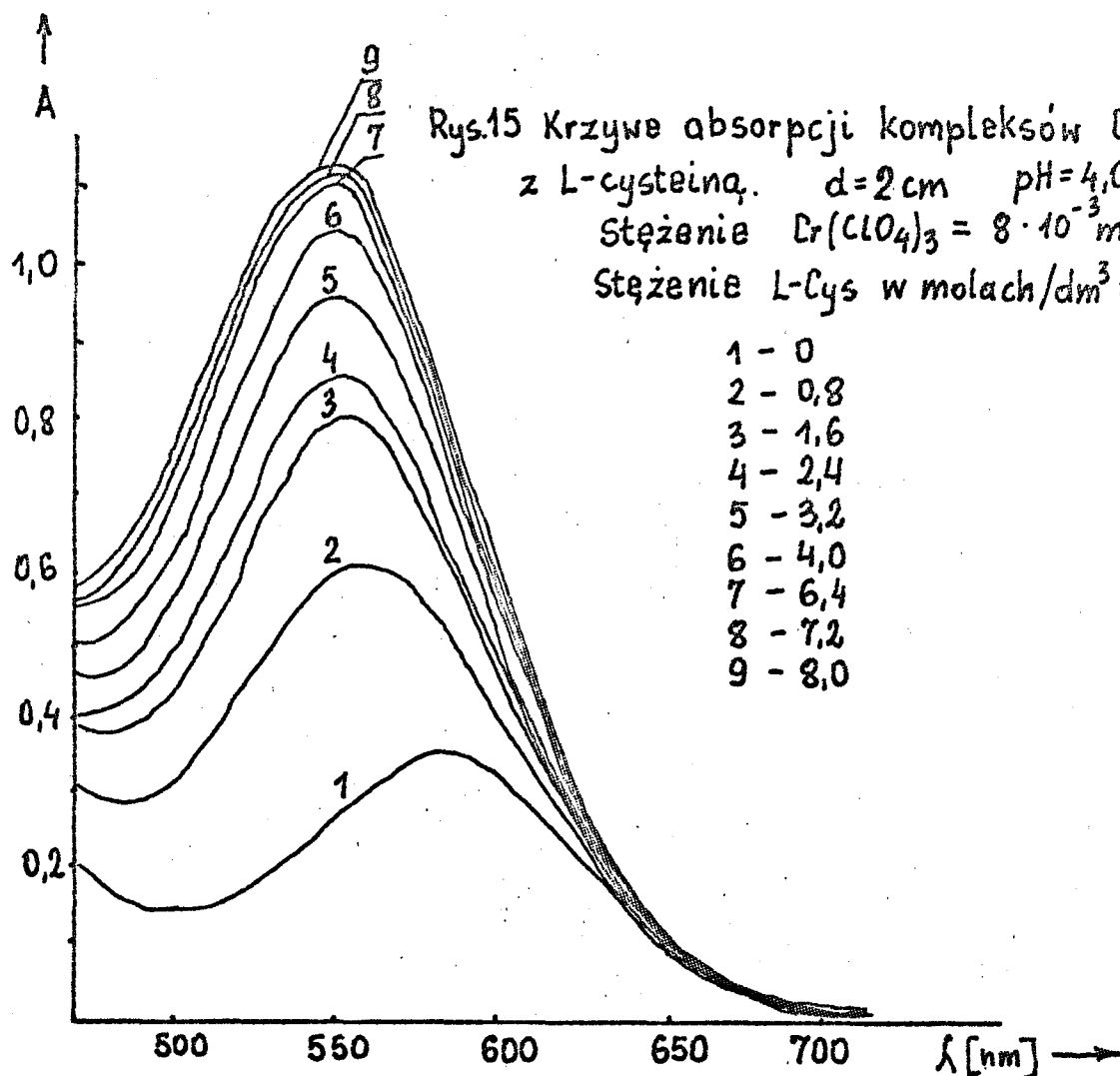
4 - pH = 4,0

5 - pH = 4,5

6 - pH = 5,0

7 - pH = 5,5





Z położenia pasm można wnioskować, że odpowiadają one przejściom elektronowym d-d w polu symetrii oktaedrycznej: 407 nm

$(^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{1g} \text{ /F/})$ i 575 nm $(^4A_{2g} \longrightarrow ^4T_{2g})$ dla akwojonu $[\text{Cr} / \text{H}_2\text{O} /_6]^{+3}$ /patrz str. 39/. Przy pH wyższym od 4,5

następuje dalszy nieznaczny wzrost absorpcji i przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych, powyżej 560 nm.

Przy dalszym wzroście pH powyżej 5,5 następuje zmętnienie roztworów i wytrąca się osad.

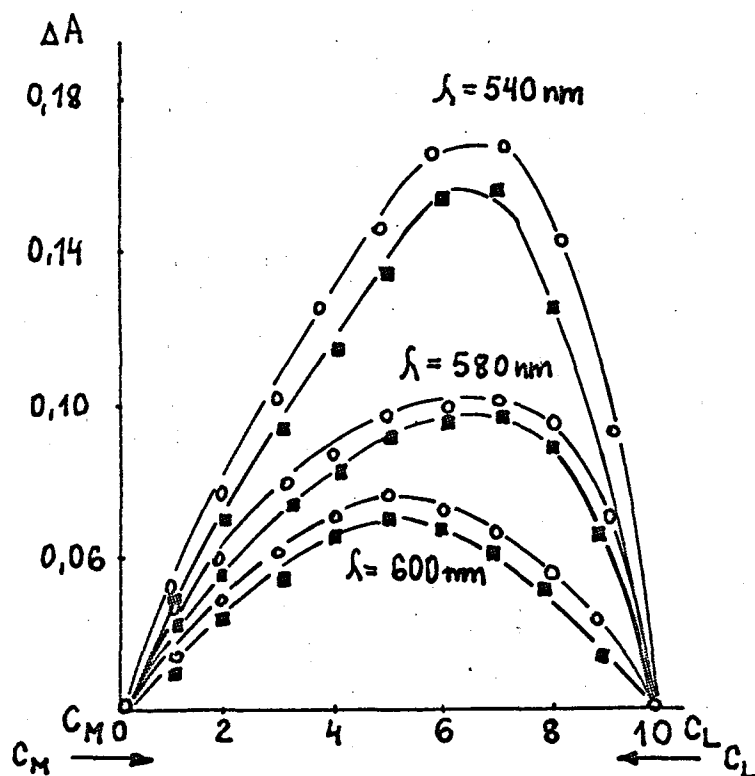
Dalsze badania prowadziłem przy stałym pH równym 4,0. Zbadałem wpływ nadmiaru ligandu na tworzenie się kompleksów przy stałym pH /rys. 15, 16 /. Z analizy widm /rys. 15, 16 / wynika, że ze wzrostem stężenia ligandu wzrasta absorbancja roztworów, a maksimum absorpcji $\lambda = 580$ nm przesuwa się w kierunku fal krótszych do $\lambda = 540$ nm. Zmiany w paśmie $\lambda = 410$ nm są mniejsze i mniej charakterystyczne. Przedstawione widma potwierdzają wniosek że w roztworach przebiegają reakcje stopniowego kompleksowania z utworzeniem kompleksów typu CrL_n , gdzie $n \geq 1$.

Skład powstających kompleksów wyznaczyłem metodą serii izomolowych Joba^{229/}. Wyniki uzyskane tą metodą przedstawiłem na rys. 17.

Pomiary wykonałem dla 3 różnych długości fal 540, 580 i 600 nm.

Z rys. 17 wynika, że w badanych układach mogą tworzyć się kompleksy o składzie 1:1, które wykazują maksimum absorbancji przy $\lambda = 600$ nm, oraz o składzie 1:2, z pasmem $\lambda = 540$ nm.

Można też zakładać występowanie kompleksów 1:3, z pasmem $\lambda = 580$ nm.



Rys. 17 Wyznaczanie składu kompleksów metodą zmian ciągłych
Joba^{22/} d = 1 cm, suma stężeń 0,06 mol/dm³

$\Delta A = A_m - A_{Cr}$ A_m - absorbancja mieszaniny,
 A_{Cr} - absorbancja Cr /ClO₄ /₃ o - L-cysteina,
■ - DL - metionina pH = 4,0.

Próbowałem także określić skład metodą stosunków molowych, ale krzywe otrzymane tą metodą nie wykazywały ostrego załamania i nie dawały jednoznacznej odpowiedzi, co do składu powstających kompleksów.

Do wyznaczenia stałych trwałości zastosowałem metodę Bjerruma^{223.230/} Stężenie wolnego, niezwiązanego ligandu [L] w stanie równowagi oraz funkcję tworzenia Bjerruma $\tilde{M} = f(-\log [L])$ wyznaczyłem metodą "roztworów odpowiadających sobie".

Równanie funkcji tworzenia Bjerruma dla kompleksów jedno-
rdzeniowych przyjmuje postać :

$$\tilde{\eta} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad /26/$$

gdzie C_L i C_M oznaczają całkowite stężenia ligandu i metalu,
[L] stężenie wolnego ligandu w stanie równowagi. Dla dwóch
roztworów "odpowiadających sobie" tzn. o jednakowych wartoś-
ciach [L] i określonych stężeniach jonu metalu i ligandu
musi być spełniony warunek :

$$C_L' - \tilde{\eta} C_M' = C_L - \tilde{\eta} C_M \quad /27/$$

$$\text{stąd} \quad [L] = \frac{C_L - C_L'}{C_M - C_M'} \quad /28/$$

a po wstawieniu do równania /26/ oblicza się stężenie wolnego
ligandu w stanie równowagi [L] /29/ :

$$[L] = \frac{C_M C_L' - C_M' C_L}{C_M - C_M'} \quad /30/$$

Mając te dane sporządza się wykres zależności $\tilde{\eta} = f(-\log [L])$,
z którego dla wartości połówkowych funkcji tworzenia $\tilde{\eta} = \eta - 0,5$
wyznacza się stopniowe stałe trwałości K_n .

Wyznaczone z krzywej tworzenia stałe trwałości są stałymi tzw.
warunkowymi, które są zależne od pH roztworu. Aby wyliczyć
rzeczywiste stałe trwałości należy uwzględnić jedynie stężenie
anionowych form ligandu, które są przede wszystkim w równowa-
dze z jonami metalu. Dla aminokwasów dwufunkcyjnych ligand
występuje w postaci /32/ :

$$[L] = [L]^+ + [L]^{+-} + [L]^- \quad /31/$$

a rzeczywista stała trwałości wyrażona jest wzorem /32/ :

$$K_n = \frac{[H^+]^2 + [H^+] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot k_n \quad /32/$$

gdzie k_n - stała warunkowa, K_{a1} , K_{a2} - stałe dysocjacji liganda

Dla aminokwasów posiadających 3 grupy funkcyjne ligand występuje w postaci /33/ :

$$[L] = [L]^+ + [L]^{+-} + [L]^- + [L]^{-2} \quad /33/$$

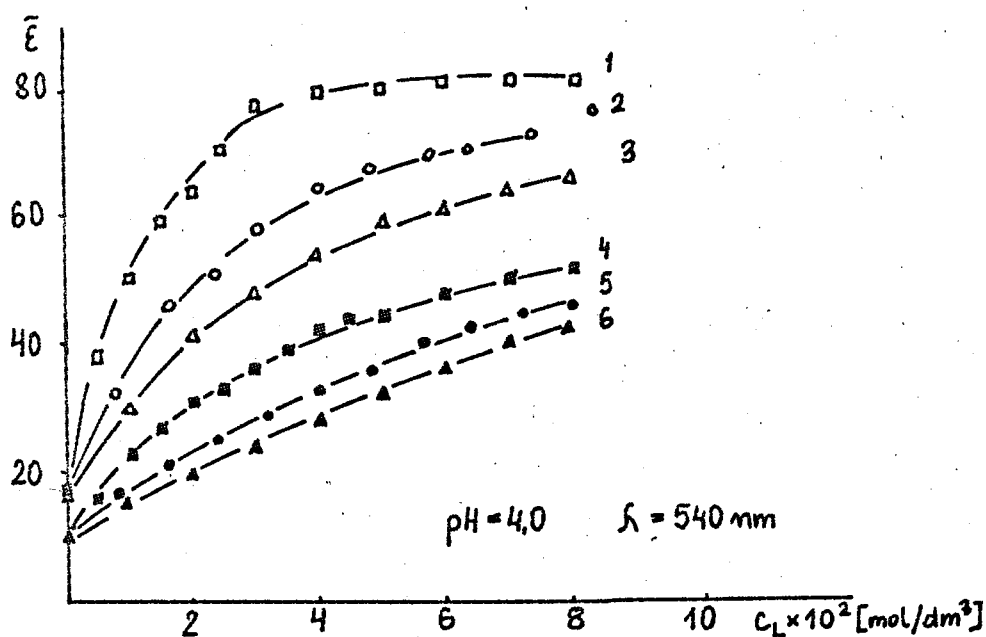
a rzeczywista stopniowa stała trwałości :

$$K_n = \frac{[H^+]^3 + [H^+]^2 \cdot K_{a1} + [H^+] K_{a1} K_{a2} + K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{([H^+] + K_{a3}) \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot k_n \quad /34/$$

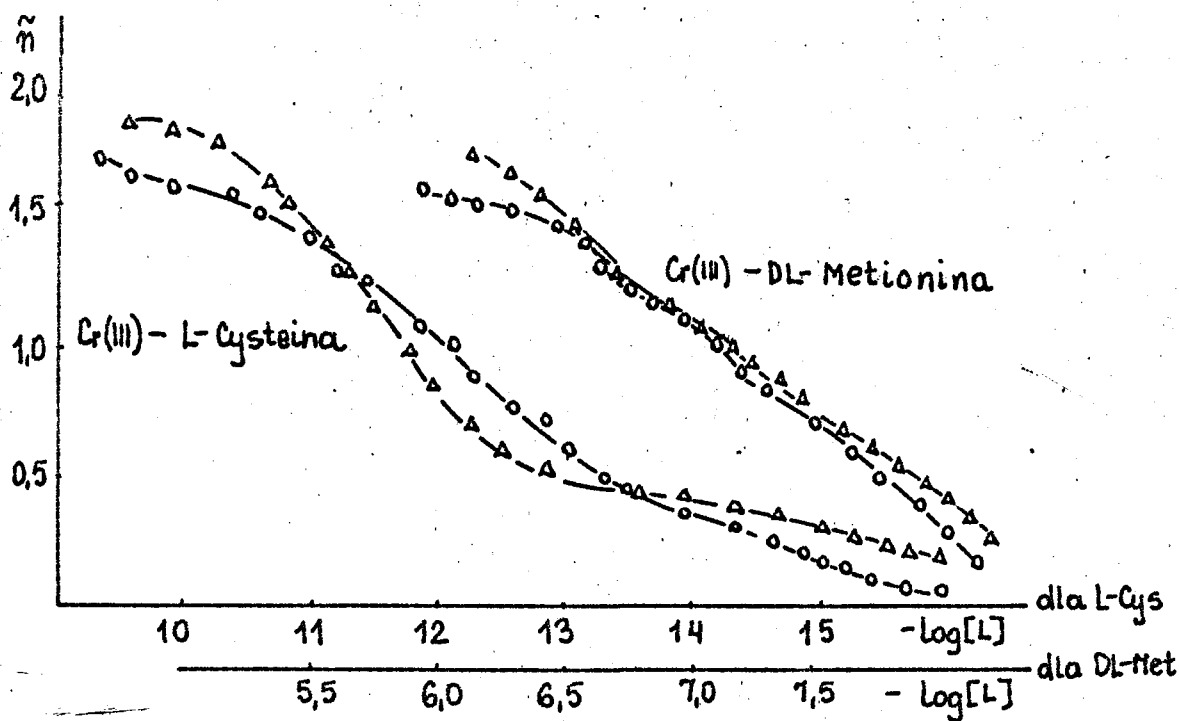
Wyniki dla "roztworów odpowiadających sobie" dla układu Cr/III/ - L-cysteina i Cr/III/-L-DL metionina przedstawiłem na rys. 18. Z krzywych przedstawionych na rys. 18 wyliczyłem wartości funkcji tworzenia Bjerruma $\tilde{m} = f(-\log [L])$ /rys.19/ Funkcje przyjmuje w stosowanym zakresie stężeń jonów metalu i liganda wartości $\tilde{m} \approx 2$.

Z kształtu krzywych można wnioskować, że L-cysteina i DL-metionina tworzą trwałe kompleksy o składzie 1:1 i 1:2, ale widać wyraźnie różnice w przebiegu krzywych tworzenia dla różnych stężeń jonów Cr/III/, co świadczy o możliwości powstawania innych kompleksów niż 1:1 i 1:2 /kompleksy protonowane lub wielordzeniowe/.

Krzywe tworzenia dla pozostałych badanych układów: Cr/III/-L-H₂O przedstawiłem w załączniku 7. Tabela 13 zestawia wartości rzeczywistych stałych trwałości $\log \beta_m$, wyznaczonych metodą spektrofotometryczną dla układów: Cr/III/-L-H₂O. Do wyliczenia rzeczywistych stałych trwałości, wykorzystano stałe dysocjacji otrzymane metodą potencjometryczną.



Rys. 18 Wykresy zależności średniego molowego współczynnika $\bar{\epsilon}$ od stężenia ligandu c_L przy stałym stężeniu metalu; krzywe: 1-3 Cr(III) + L-Cys, 4-6 Cr(III) + DL-Met krzywe 1,4 - $c_{Cr} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, 2,5 - $c_{Cr} = 8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, 3,6 - $c_{Cr} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³



Rys. 19 Wykresy krzywych tworzenia dla układów: Cr(III) - L - H₂O; o - $c_{Cr} = 5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, Δ - $c_{Cr} = 8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³

Tabela 13

Wartości $\log \beta_n$ rzeczywistych stałych trwałości kompleksów Cr/III/ z aminokwasami wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

Temp. 298°K $\mu = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ /NaClO₄ /.

Aminokwas	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
DL-metionina	7,8	14,3
DL-etionina	7,9	14,6
L-cysteina	13,2	24,0
kwas L-asparaginowy	10,9	18,4
kwas L-glutaminowy	10,5	17,7
L - seryna	7,4	13,5
L - treonina	7,2	13,2
kwas 2-aminomasłowy	8,1	14,7

4.2. Badanie układu : Ni/II/ - L - H₂O

Badania spektrofotometryczne kompleksów tworzących się w układach: Ni/II/ - L - H₂O /gdzie L = DL-metionina, DL-etionina, kwas 2-aminomasłowy, kwas L-asparaginowy, kwas L-glutaminowy/ wykonanem w podobny sposób, jak dla analogicznych kompleksów Cr/III/. Zmiany zachodzące w widmach w tym przypadku są podobne, jak przedstawiają widma kompleksów Ni/II/ z DL-metioniną /rys. 20 i 21 /.

Z rys. 20 wynika, że ze wzrostem pH roztworów następuje kompleksowanie Ni/II/ z DL-metioniną, przy pH > 5 zanikają pasma absorpcji, odpowiadające akwokompleksom $[\text{Ni} / \text{H}_2\text{O} /_6]^{+2}$ 690 i 640 nm, następuje wzrost absorbancji i tworzy się jedno pasmo, którego maksimum dla pH 9 przesuwają się do $\lambda = 610 \text{ nm}$, natomiast pasmo 390 nm przesuwają się do $\lambda = 370 \text{ nm}$.

Widma wykonane dla stałego pH = 7 /rys.21/ wykazują, że ze wzrostem stężenia ligandu następuje wzrost absorbancji i prze-

sunięcia pasma o długości fali $\lambda = 640$ nm w kierunku fal krótszych do $\lambda = 590$ nm, a pasma $\lambda = 385$ nm do długości fali $\lambda = 360$ nm. Przedstawione pasma można przypisać przejściom elektronowym d-d w polu symetrii oktaedrycznej: 360 nm $(^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} /P/)$ i 590 nm $(^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} /F/)$. /patrz str. 39 i 43/. Powyższe fakty świadczą o powstawaniu w układzie Ni/II/-DL-metionina - H_2O kompleksów typu ML_n .

Stałe trwałości tworzących się w badanym układzie kompleksów wyznaczyłem "metodą" "roztworów odpowiadających sobie" 223,230/. /rys. 22/. Z danych na rys. 22 wyliczyłem funkcje tworzenia Bjerruma $\tilde{m} = f(-\log [L])$. Funkcje Bjerruma dla badanego układu mają regularny przebieg i osiąga maksymalną wartość $\tilde{m} = 2$. /rys. 23/, co świadczy o powstawaniu kompleksów 1:1 i 1:2.

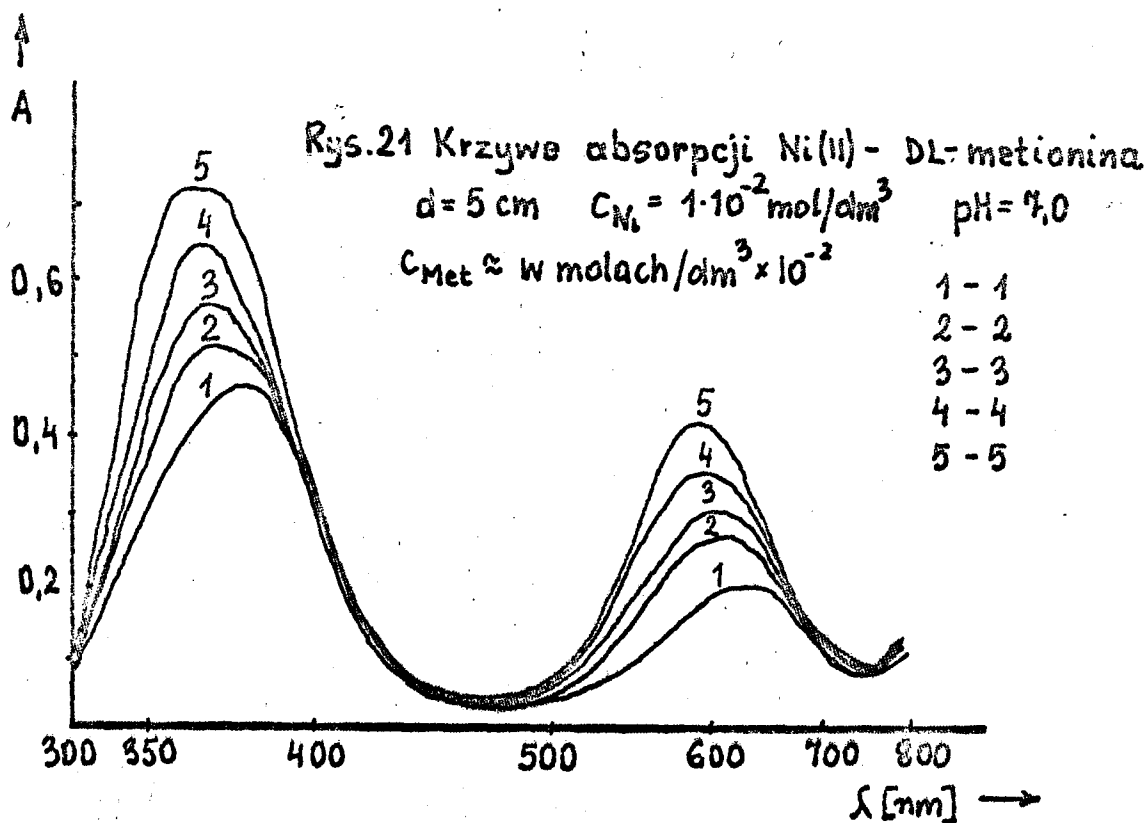
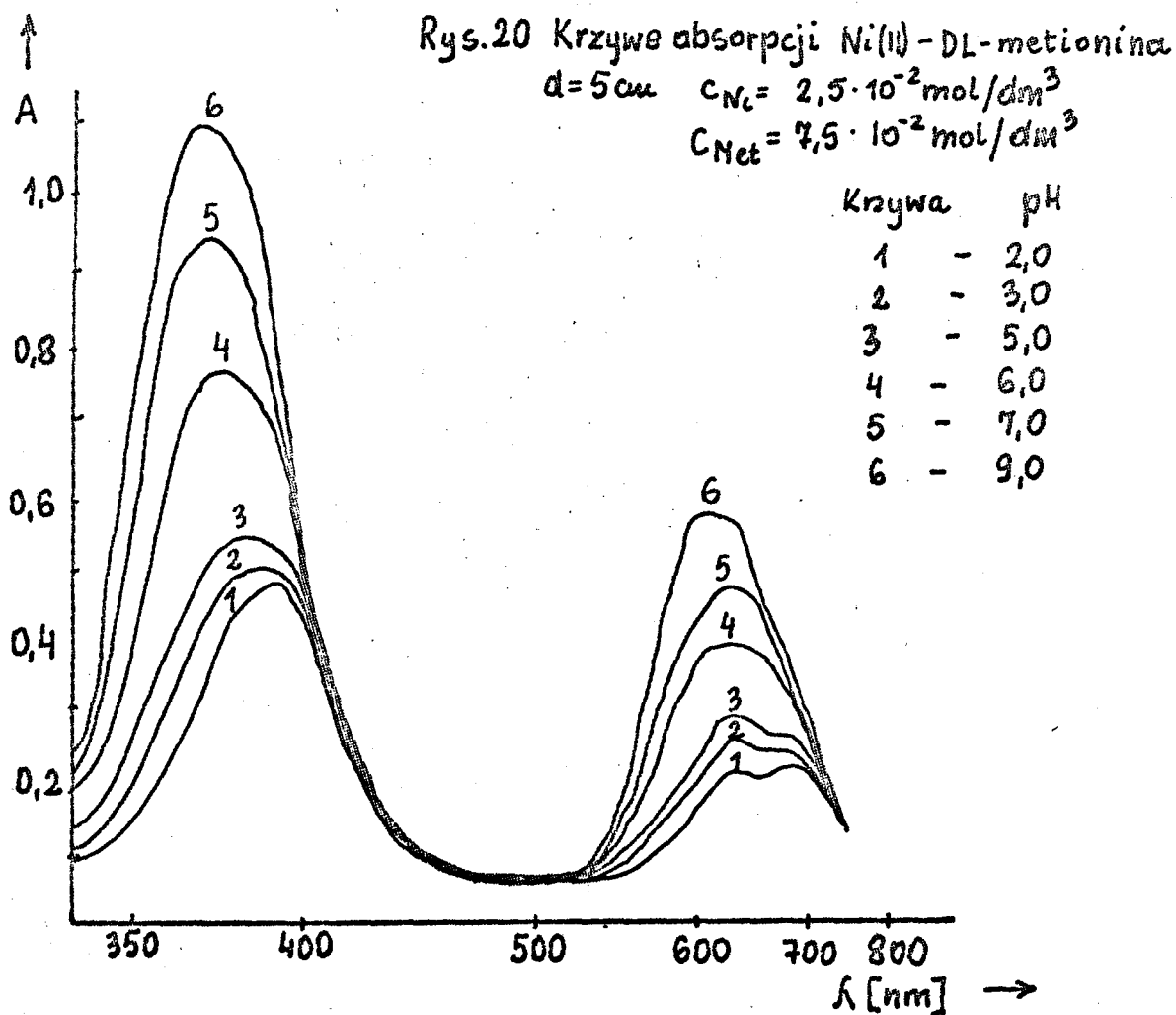
Funkcje tworzenia Bjerruma dla pozostałych układów Ni/II/-L- H_2O przedstawiłem w załączniku 8, a wartości rzeczywistych stałych trwałości $\log \beta_n$ badanych układów przedstawiłem w tabeli 14.

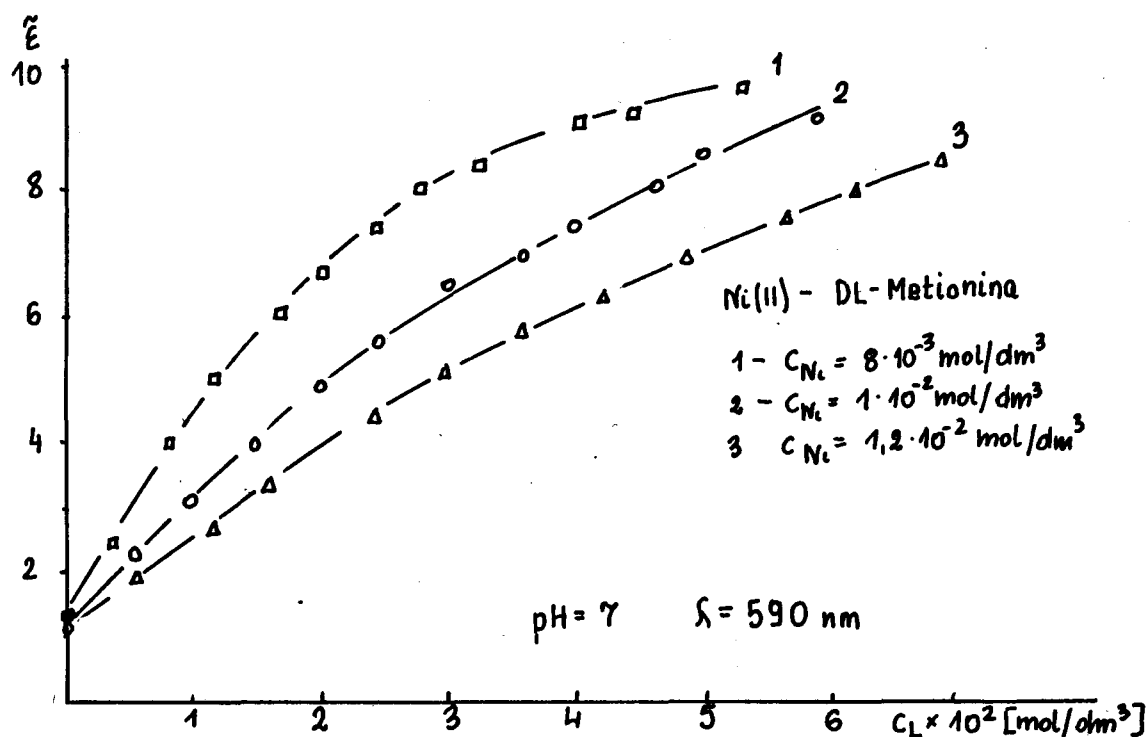
Tabela 14

Wartości $\log \beta_n$ rzeczywistych stałych trwałości kompleksów Ni/II/ z aminokwasami wyznaczone metodą spektrofotometryczną.

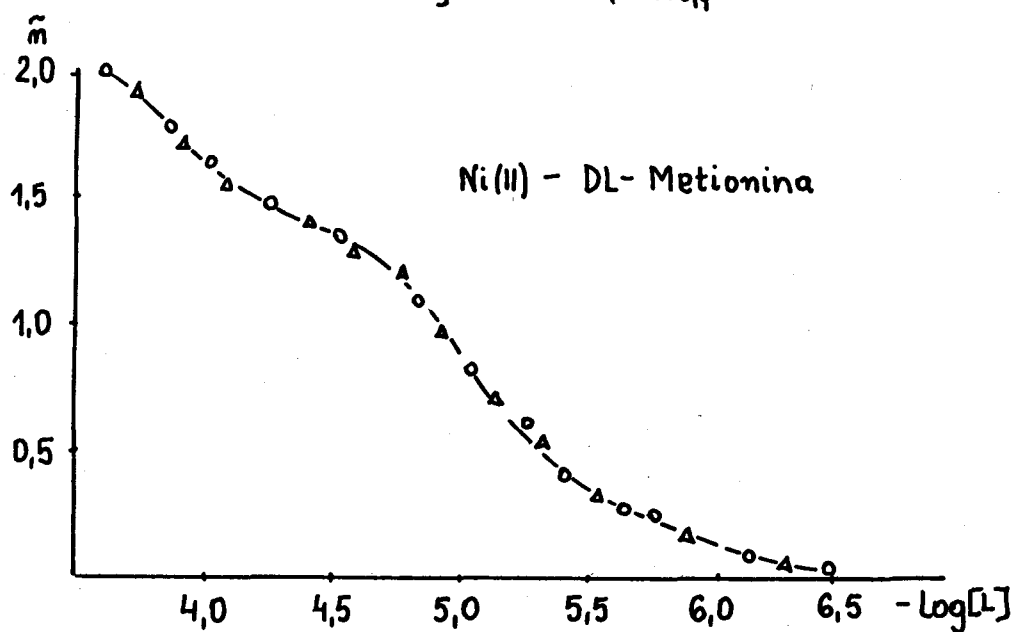
Temp. 298 K $\mu = 0,1$ mol/dm³ /NaClO₄ /

L	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
DL - metionina	5,22	4,20
DL - etionina	5,14	4,15
kwas DL-2-aminomasłowy	5,46	4,28
kwas L-asparaginowy	5,80	4,52
kwas L-glutaminowy	5,58	4,46





Rys.22 Wykresy zależności średniego molowego współczynnika absorpcji $\bar{\epsilon}$ od stężenia ligandu $\bar{\epsilon} = f(c_L)C_N$



Rys.23 Wykres krzywej tworzenia $\bar{n} = f(-\log[L])$; o - $C_{Ni} = 8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$
Δ - $C_{Ni} = 1 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

5. Kompleksy Cr/III/ z aminokwasami w stanie krystalicznym.

5.1. Otrzymywanie i własności kompleksów.

Krystaliczne kompleksy typu: $[\text{Cr/L/}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /gdzie L = DL-metionina, DL-etionina, kwas 2-aminomasłowy, L-seryna lub L-treonina/ oraz kompleks o składzie $\text{Na} [\text{Cr/L-Cys/}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ otrzymałem z roztworów wodnych.

W celu ich otrzymania odpowiednie ilości $\text{Cr/ClO}_4/3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ /ok. $5 \cdot 10^{-3}$ mola/ rozpuszczałem w 25 cm^3 wody i mieszałem z 25 cm^3 roztworu zawierającego ligand /ok. $1,5 \cdot 10^{-2}$ mola/. Otrzymany roztwór ogrzewałem w kolbie z chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej w ciągu 2 godz. Kiedy barwa roztworu zmieniała się z zielonej na czerwono-fioletową dodawałem po kropli nasycony roztwór NaHCO_3 . Gdy pH roztworu osiągnęło wartość 7 - 8, z roztworu wypadał fioletowy osad, a w przypadku L-cysteiny powstawał osad o barwie czarno-niebieskiej. Osad odsączano przemywano alkoholem etylowym i eterem i suszono w temp. 105°C do stałej masy.

Otrzymałem drobnokrystaliczne związki o barwie jasnofioletowej lub purpurowej, a w przypadku L-cysteiny grubokrystalicznej związek o barwie ciemnogramatowej bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie. Pozostałe stałe kompleksy były nierozpuszczalne w wodzie, rozcieńczonych kwasach, alkoholu etylowym, acetonie, benzolu i innych rozpuszczalnikach organicznych, natomiast rozpuszczały się w 30 % kwasie nadchlorowym.

Wyniki analizy elementarnej wskazują, że kompleksy stałe Cr/III/ z DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser i L-Tre charakteryzują się składem Cr/III/ : L = 1:3, a z L-Cys składem 1:2.

W tabeli 15 podałem wzory kompleksów oraz zawartość procentową poszczególnych pierwiastków.

Tabela 15

Wyniki analizy elementarnej kompleksów stałych Cr/III/ z aminokwasami.

Skład otrzymanych kompleksów	Wyniki analizy składu											
	Obliczono /%/						Otrzymano /%/					
	C	H	O	N	S	Cr	C	H	O	N	S	Cr
[Cr /DL-Met/ ₃] · 2 H ₂ O	33,63	6,96	23,89	7,84	17,95	9,70	33,50	7,02	24,00	7,89	17,80	9,58
[Cr /DL-Etio/ ₃] · 2 H ₂ O	37,42	7,50	22,15	7,27	16,64	8,99	36,95	7,31	22,38	7,36	16,64	8,80
[Cr /DL-Ambut/ ₃] · 2 H ₂ O	36,26	7,86	32,20	10,57	-	13,08	36,15	7,68	32,29	10,89	-	12,95
[Cr /L-Ser/ ₃] · 2 H ₂ O	26,80	6,24	43,63	10,41	-	12,89	27,02	6,12	43,89	10,23	-	12,68
[Cr /L-Tre/ ₃] · 2 H ₂ O	32,36	7,01	39,51	9,43	-	11,67	32,17	6,89	39,65	9,40	-	11,53
Na [Cr/L-Cys/ ₂] · 2 H ₂ O	20,39	5,13	27,16	7,92	18,14	14,71	20,51	5,33	27,31	7,87	18,02	14,65

5.2. Badania widm w podczerwieni.

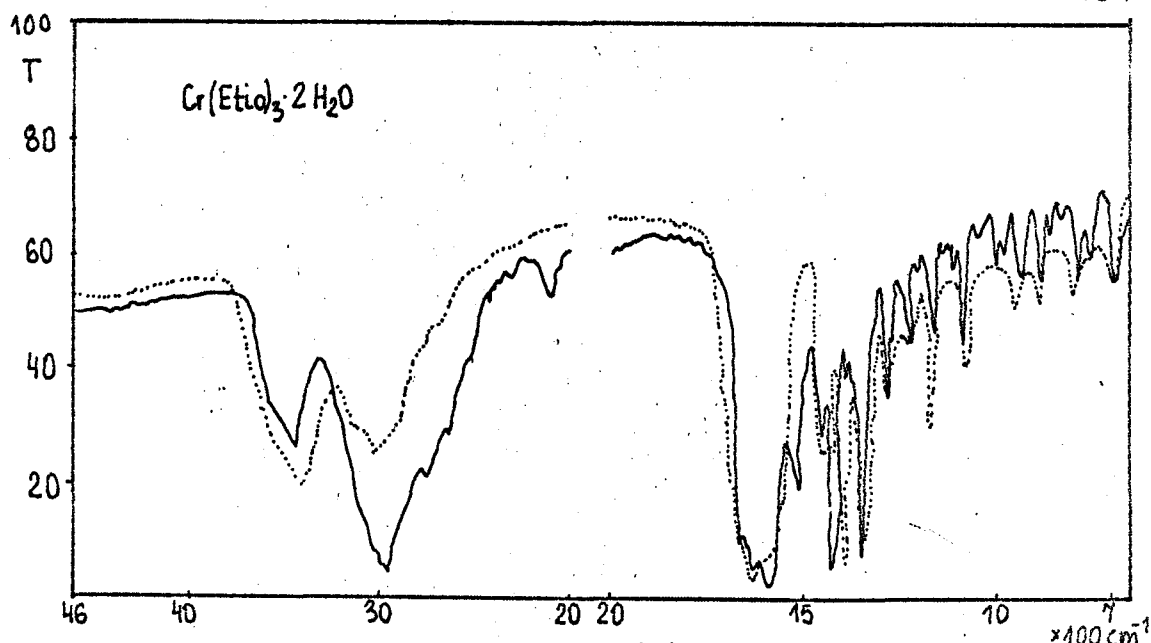
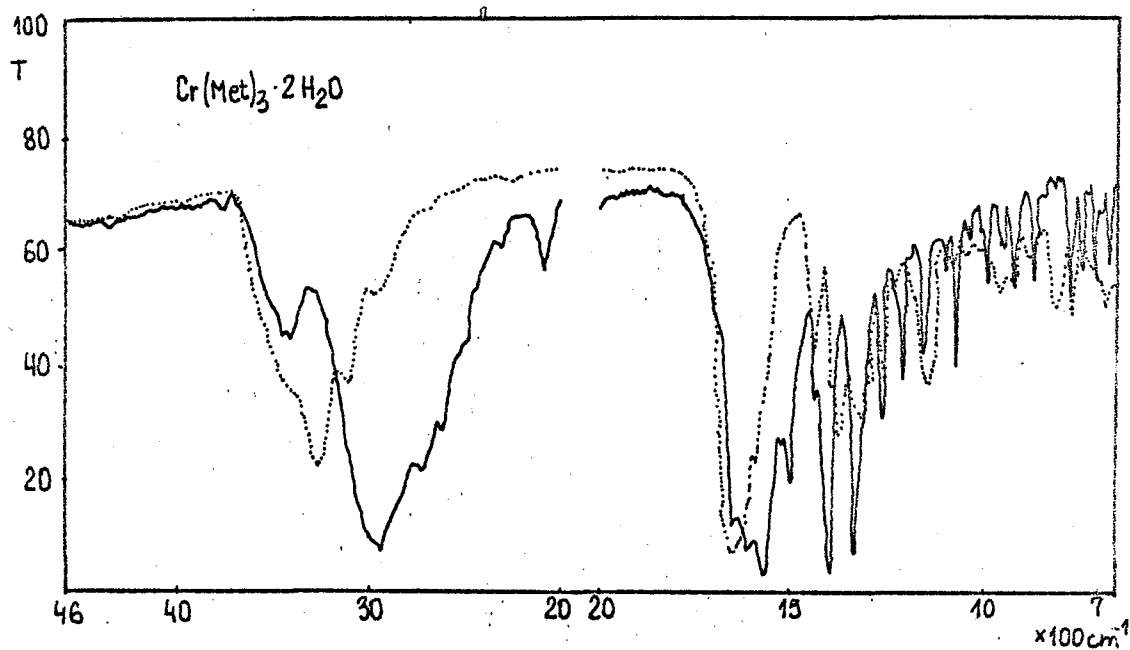
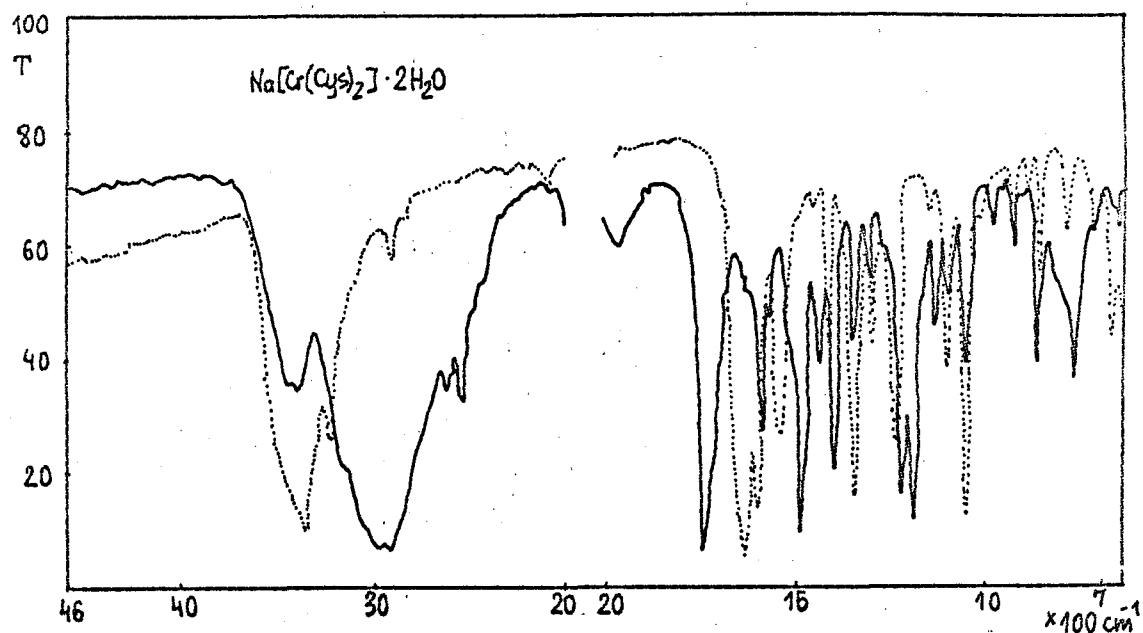
Widma krystalicznych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami w zakresie podczerwieni przedstawiłem na rys. 24 - 25. Analizę widm oparłem na porównaniu położenia charakterystycznych pasm w widmach kompleksów oraz wolnych ligandów, a przyporządkowanie pasm odpowiednim typom drgań dokonałem w oparciu o prace^{32,35, 231-234/}.

W tabeli 16 przedstawiłem najbardziej charakterystyczne pasma ligandów i stałych kompleksów.

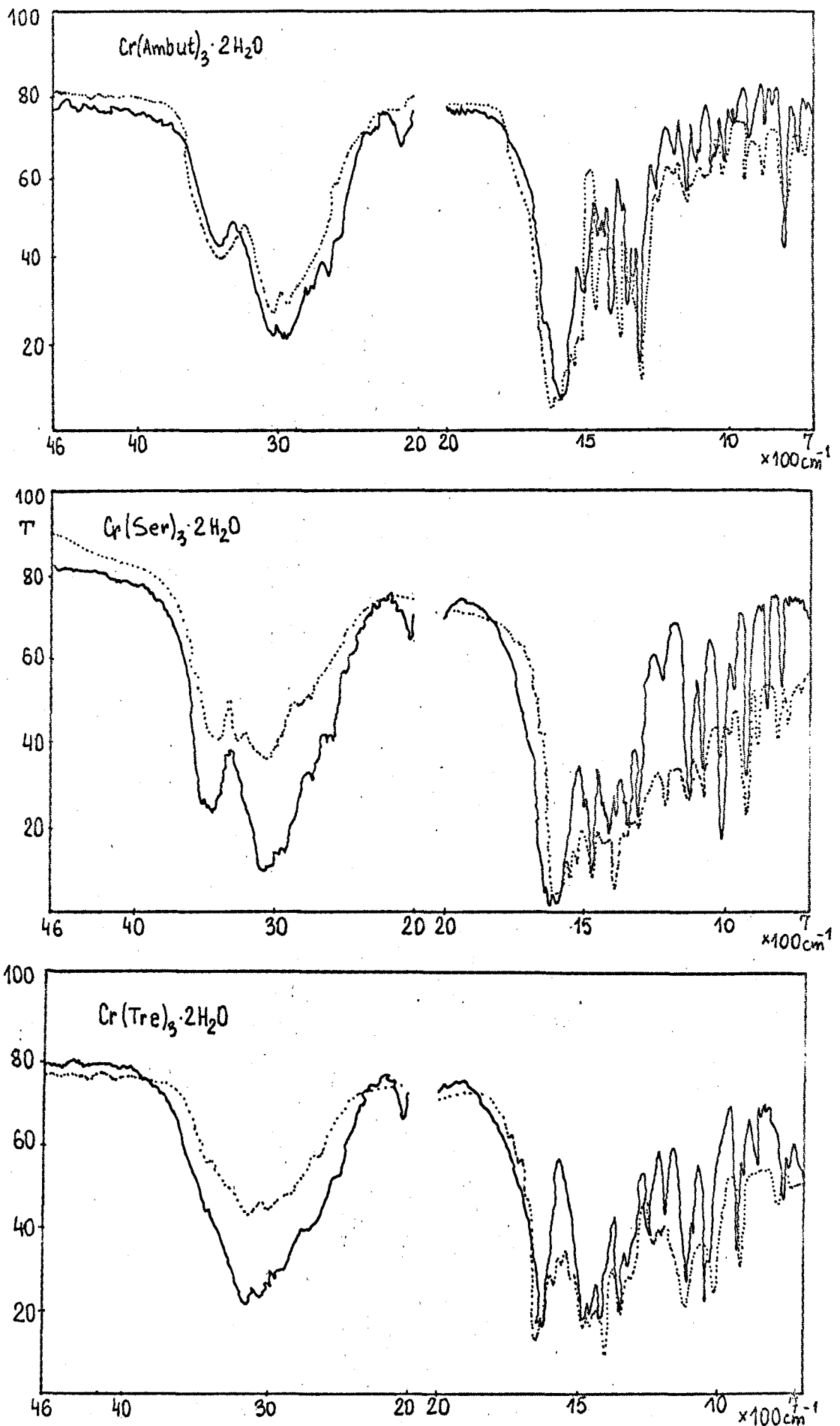
W oparciu o przedstawione widma IR stwierdziłem, że największe zmiany występują w zakresach $3400-3000\text{ cm}^{-1}$, $1640-1400\text{ cm}^{-1}$, a dla kompleksów L-cysteiny i w zakresie $685-700\text{ cm}^{-1}$.

W wyniku koordynacji jonów Cr/III/ i L-cysteiny pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu/\text{C-S/}$ obniżają swoją częstotliwość z 690 cm^{-1} do 670 cm^{-1} , natomiast dla DL-metioniny i DL-etioniny pasma odpowiadające drganiom rozciągającym symetrycznym 685 cm^{-1} $\nu_s/\text{C-S/}$ i asymetrycznym 780 cm^{-1} $\nu_a/\text{C-S/}$ nie zmieniają swojego położenia. Nie zmieniają również swojego położenia pasma drgań rozciągających 1320 cm^{-1} $\nu/\text{S-CH}_3/$ i 1340 cm^{-1} $\nu/\text{S-CH}_2/$ w kompleksach DL-metioniny i DL-etioniny.

Widma IR kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami wykazują charakterystyczne zmiany położenia pasm drgań rozciągających asymetrycznych ν_a i symetrycznych ν_s zdysocjowanej grupy COO^- . Pasma drgań ν_a przesuwają się w kierunku większych częstotliwości, a ν_s w kierunku niższych częstotliwości i osiągają wartości np. dla DL-metioniny 1630 cm^{-1} ν_s i 1380 cm^{-1} ν_a . Różnica wartości $\Delta\nu_{\text{COO}^-}$ drgań asymetrycznych i symetrycznych grupy COO^- wynosiła dla badanych kompleksów od 200 do 250 cm^{-1} .



Rys. 24 Widma IR stałych kompleksów Cr(III) (linia kropkowana) i odpowiednich aminokwasów (linia ciągła)



Rys.25 Widma IR statych kompleksów Cr(III) (Linia kropkowana) i odpowiednich aminokwasów (linia ciągła)

Tabela 16.

Charakterystyczne pasma absorpcji w widmach IR badanych aminokwasów i stałych kompleksów Cr/III/ z aminokwasami.

Cys HCl . 2 H ₂ O	Na [Cr/Cys/2] . 2 H ₂ O	DL - Met	[Cr/Met/3] . 2 H ₂ O
690m ν^- /C-S/	670m ν^- /C-S/		450m ν^- /Cr-N/
1210s ν^- /C-O/	1260s ν^- /C-O/	685w ν_s^- /C-S/	685w ν_s^- /C-S/
1410s ν_s^- /COO ⁻ /	1370s ν_s^- /COO ⁻ /	780m ν_a^- /C-S/	780m ν_a^- /C-S/
1650m δ NH ₂	1540m δ /NH ₂ /	1320m ν^- /S-CH ₃ /	1320m ν^- /S-CH ₃ /
1595s ν_a^- /COO ⁻ /	1610s ν_a^- /COO ⁻ /	1400s ν_s^- /COO ⁻ /	1380s ν_s^- /COO ⁻ /
1740vs ν^- /C=O/	1640s ν^- /C=O/	1580s ν_a^- /COO ⁻ /	1630s ν_a^- /COO ⁻ /
3050s ν_s^- /NH ₂ /	3220s ν_s^- /NH ₂ /	3000s ν_a^- /NH ₂ /	3120s ν_a^- /NH ₂ /
3430s ν_a^- /NH ₂ /	3400s ν_a^- /NH ₂ /	3430s ν_s^- /NH ₂ /	3400s ν_s^- /NH ₂ /
DL - Etio	[Cr/Etio/3] . 2 H ₂ O	DL-Ambut	[Cr/Ambut/3] . 2 H ₂ O
	455m ν^- /Cr-N/		430m ν^- /Cr-N/
685w ν_s^- /C-S/	685w ν_s^- /C-S/		520m ν^- /Cr-O/
780m ν_a^- /C-S/	780w ν_a^- /C-S/	1420s ν_s^- /COO ⁻ /	1380s ν_s^- /COO ⁻ /
1340m ν^- /S-CH ₂ /	1340m ν^- /S-CH ₂ /	1580s ν_a^- /COO ⁻ /	1610s ν_a^- /COO ⁻ /
1420s ν_s^- /COO ⁻ /	1390s ν_s^- /COO ⁻ /	1600s ν^- /C=O/	1590s ν^- /C=O/
1580s ν_a^- /COO ⁻ /	1630s ν_a^- /COO ⁻ /	3100s ν_s^- /NH ₂ /	3240 ν_s^- /NH ₂ /
1640s ν^- /C=O/	1610s ν^- /C=O/	3410s ν_a^- /NH ₂ /	3380 ν_a^- /NH ₂ /
3000s ν_s^- /NH ₂ /	3100s ν_s^- /NH ₂ /		
3420 ν_a^- /NH ₂ /	3300s ν_a^- /NH ₂ /		
L - Ser	[Cr/Ser/3] . 2 H ₂ O	L - Tre	[Cr/Tre/3] . 2 H ₂ O
	430m ν^- /Cr-N/		440m ν^- /Cr-N/
	520m ν^- /Cr-O/		540m ν^- /Cr-O/
1410s ν_s^- /COO ⁻ /	1390s ν_s^- /COO ⁻ /	1410s ν_s^- /COO ⁻ /	1400s ν_s^- /COO ⁻ /
1580s ν_a^- /COO ⁻ /	1615s ν_a^- /COO ⁻ /	1570s ν_a^- /COO ⁻ /	1600s ν_a^- /COO ⁻ /
1650s ν^- /C=O/	1630s ν^- /C=O/	1640s ν^- /C=O/	1630s ν^- /C=O/
3100s ν_s^- /NH ₂ /	3200s ν_s^- /NH ₂ /	3150s ν^- /NH ₂ /	3100s ν^- /NH ₂ /
3450s ν_a^- /NH ₂ /	3420s ν_a^- /NH ₂ /		

ν_s^- - drgania rozciągające symetryczne

ν_a^- - drgania rozciągające asymetryczne

δ - drgania deformacyjne

Vs - bardzo silne, s - silne, m - średnie, w - słabe

Zmniejszyła się także częstotliwość drgań rozciągających grupy karboksylowej $\checkmark/\text{C=O}/$ o 10 cm^{-1} dla L-treoniny i kwasu DL-2-aminomasłowegoⁱ aż o 100 cm^{-1} dla L-cysteiny.

Pasmo drgań rozciągających symetrycznych $\checkmark_{\text{g}}/\text{NH}_2/$ podwyższa swoją częstotliwość w widmach kompleksach średnio o 100 cm^{-1} , natomiast pasmo drgań rozciągających asymetrycznych obniża swoją częstotliwość o ok. $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$.

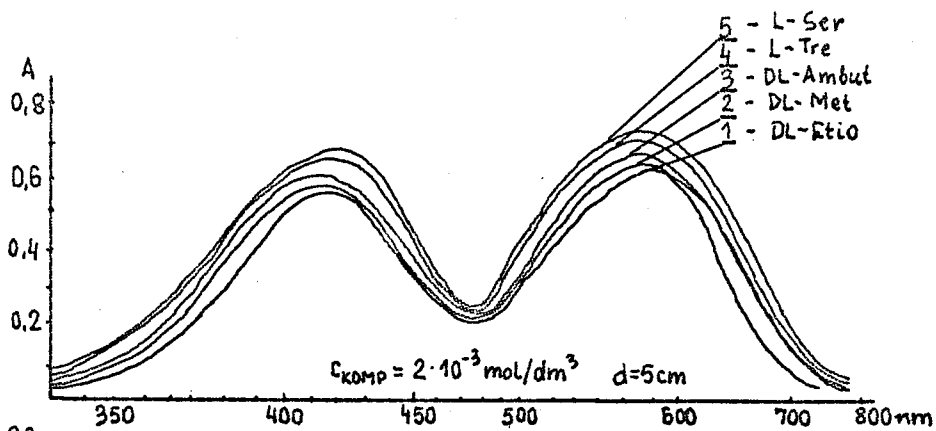
W widmach kompleksów pojawiły się także pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\checkmark$ wiązania Cr-N ok. 440 cm^{-1} i wiązania Cr-O ok. 530 cm^{-1} .

Poza wymienionymi w tabeli 16 można także w widmach kompleksów wyróżnić pasma drgań deformacyjnych grupy NH_2 $\delta/\text{NH}_2/$ w zakresie $1610\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$ i $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, pasma drgań deformacyjnych $\delta/\text{CH}/$ ok. 1200 cm^{-1} i rozciągających $\checkmark/\text{CH}/$ w zakresie $2400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Dokładne przypisanie odpowiednich pasm poszczególnym typom drgań jest bardzo trudne z powodu nakładania się różnych pasm.

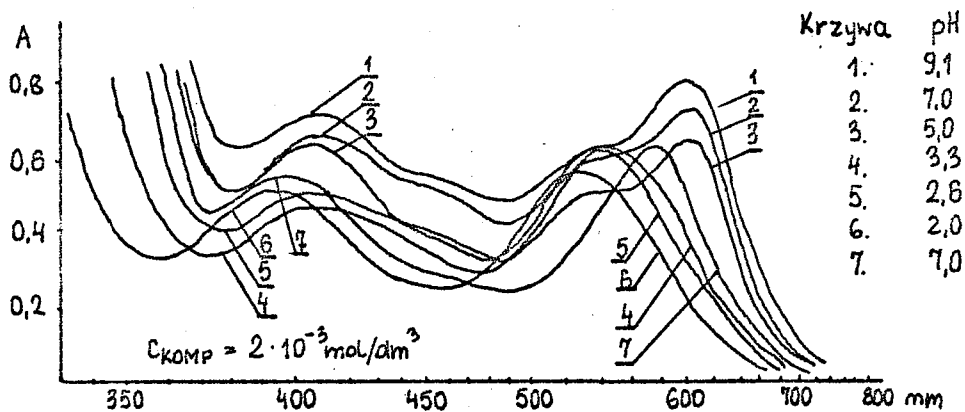
5.3. Badania widm w zakresie widzialnym.

W celu poznania budowy otrzymanych stałych krystalicznych kompleksów wykonałem widma w zakresie widzialnym wodnych roztworów tych związków. Widma badanych kompleksów przedstawione są na rys. 26 - 28.

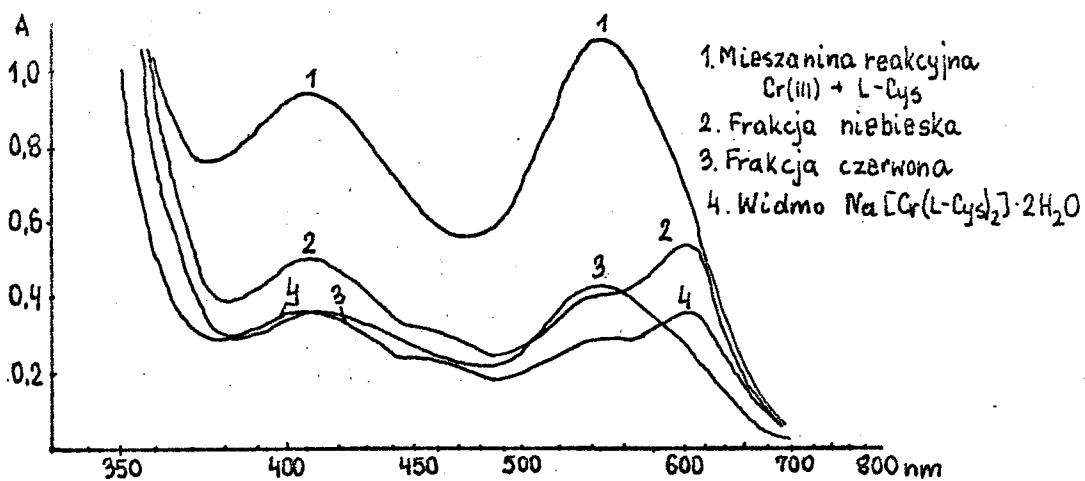
Widma kompleksów $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser, L-Tre wykonałem w 30 % roztworze kwasu nadchlorowego /rys. 26/. Roztwory o barwie czerwono-fioletowej wykazywały 2 charakterystyczne pasma, których λ_{max} znajdowały się odpowiednio przy ok. $410\text{--}420\text{ nm}$ i ok. $570\text{--}580\text{ nm}$. Dokładne położenia



Rys. 26 Widma elektronowe kompleksów $[\text{Cr}(\text{L})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 30% HClO_4



Rys. 27 Widma elektronowe kompleksu $\text{Na}[\text{Cr}(\text{L-Cys})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w funkcji pH



Rys. 28 Widma elektronowe produktów chromatograficznego rozdziatu na żywicy Sephadex A-25

tych pasm oraz ich molowe współczynniki absorpcji ϵ dla badanych kompleksów znajdują się w tabeli 17.

Widma stałego kompleksu $\text{Na} [\text{Cr}(\text{L-Cys})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wykonałem w roztworze wodnym przy $\text{pH} \approx 7,0$ /rys. 27 krzywa 2/. Roztwór o barwie fioletowej wykazywał 4 charakterystyczne pasma : 408, 467, 541 i 606 nm. Pasma 467 i 541 nm powstawały w wyniku rozszczepienia pasm 408 i 606 nm. Dodanie zasady sodowej do roztworu wodnego kompleksu $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys} /_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{pH} \approx 7,0$ powodowało wzrost absorbancji wszystkich 4 pasm /rys.27 krzywa 1/.

Dodanie kwasu nadchlorowego powodowało spadek absorbancji pasm 467 i 606 nm /rys. 27, krzywa 3/. Następowwała stopniowa zmiana barwy roztworu z fioletowej na fioletowo-czerwoną, znikanie pasma 606 nm i wzrost absorbancji pasma 541 nm.

Przy $\text{pH} 2,0$ pasmo 408 nm przesunęło się do $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$. /rys. 27, krzywa 6/. Widmo zobojętnionego roztworu z $\text{pH} = 2$ do $\text{pH} = 7$ wykazuje dwa pasma $\lambda_{\text{max}} = 405$ i 595 nm , barwa zmienia się na fioletową, ale w widmie brak pasm $\lambda_{\text{max}} 467$ i 541 które występują na krzywej 2 rys.27.

Mieszaninę reakcyjną z której otrzymałem kompleks $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys} /_2] \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ poddałem rozdzielaniu chromatograficznemu na kolumnie /100 cm x 2 cm/ wypełnionej żywicą Sephadex DEAE A-25.

W wyniku elucji roztworem NaCl o stężeniu 1-10% wag. wydzieliłem 3 frakcje:

pierwszą o barwie czerwonej, której widmo elektronowe /krzywa 3 rys.28/ wykazywało dwa pasma 413 i 550 nm oraz dwie frakcje ciekłe o barwie niebieskiej. Pierwszą frakcję zidentyfikowałem jako $[\text{Cr} / \text{H}_2\text{O} /_6]^{3+}$, druga natomiast wykazała widmo identyczne, jak widmo kompleksu $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys} /_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ w H_2O przy $\text{pH} = 7,0$ /krzywa 2 i 4 rys. 28/.

Dane spektralne $\lambda_{\max}$ i $\log \epsilon_{\max}$ charakteryzujące widma roztworów
wodnych stałych krystalicznych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami.

Kompleks	Pasmo I		Pasmo II		Pasmo III		Pasmo III	
	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$
[Cr /DL-Met/3] . 2 H ₂ O ^a	416	1,76			571	1,81		
[Cr /DL-Etio/3] . 2 H ₂ O ^a	419	1,74			580	1,80		
[Cr /DL-Ambut/3] . 2 H ₂ O ^a	411	1,78			565	1,83		
[Cr /L-Ser/3] . 2 H ₂ O ^a	424	1,82			575	1,80		
[Cr /L-Tre/3] . 2 H ₂ O ^a	423	1,83			575	1,85		
Na[Cr/L-Cys/2] . 2 H ₂ O ^b	408	1,82	467	1,70	541	1,79	606	1,86

a - widmo w 30 % HClO₄

b - widmo w H₂O pH $\approx$ 7,0

5.4. Badania metodą derywatograficzną.

Wszystkie otrzymane w stanie stałym połączenia Cr/III/ z aminokwasami oraz dla porównania stałe aminokwasy badałem metodą derywatograficzną w atmosferze powietrza.

Zawartość pośrednich związków tworzących się w różnych etapach termicznego rozkładu określiłem na podstawie ubytku masy.

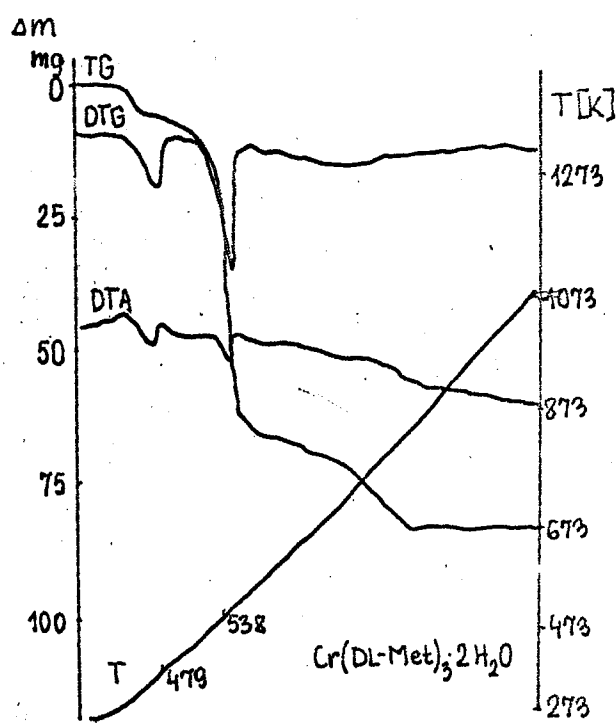
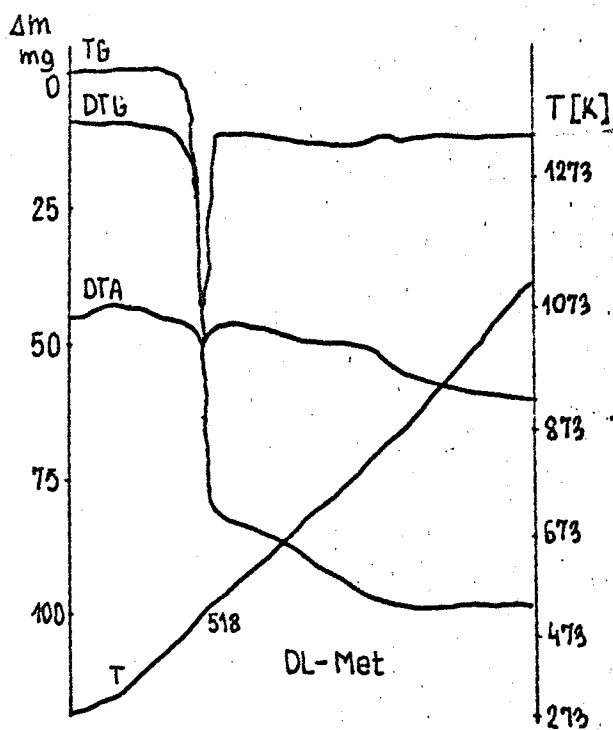
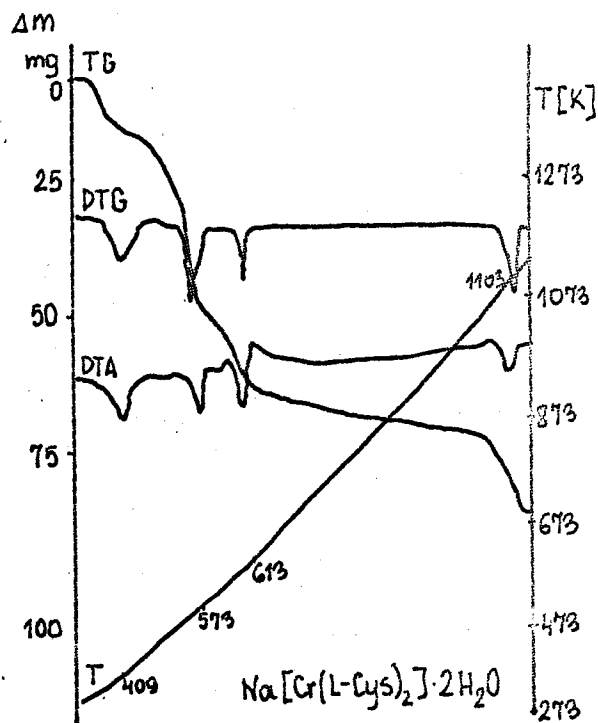
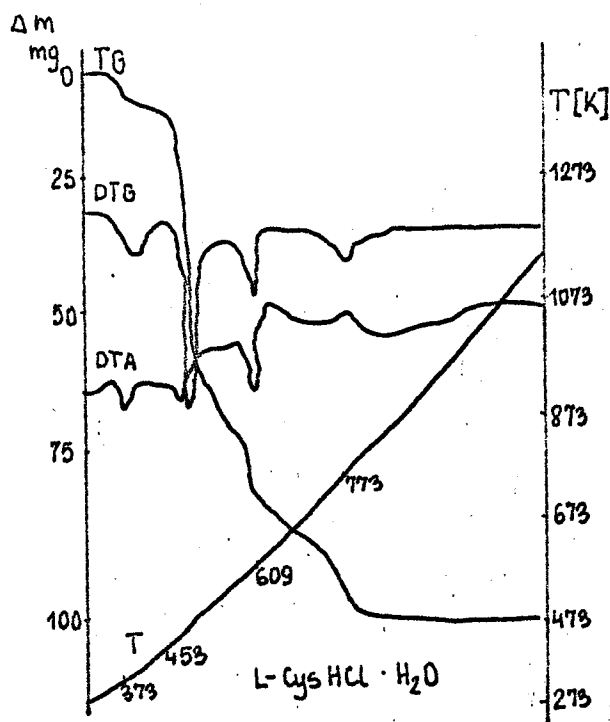
Ubytek masy określiłem z krzywej TG z dokładnością do $\pm 1\%$.

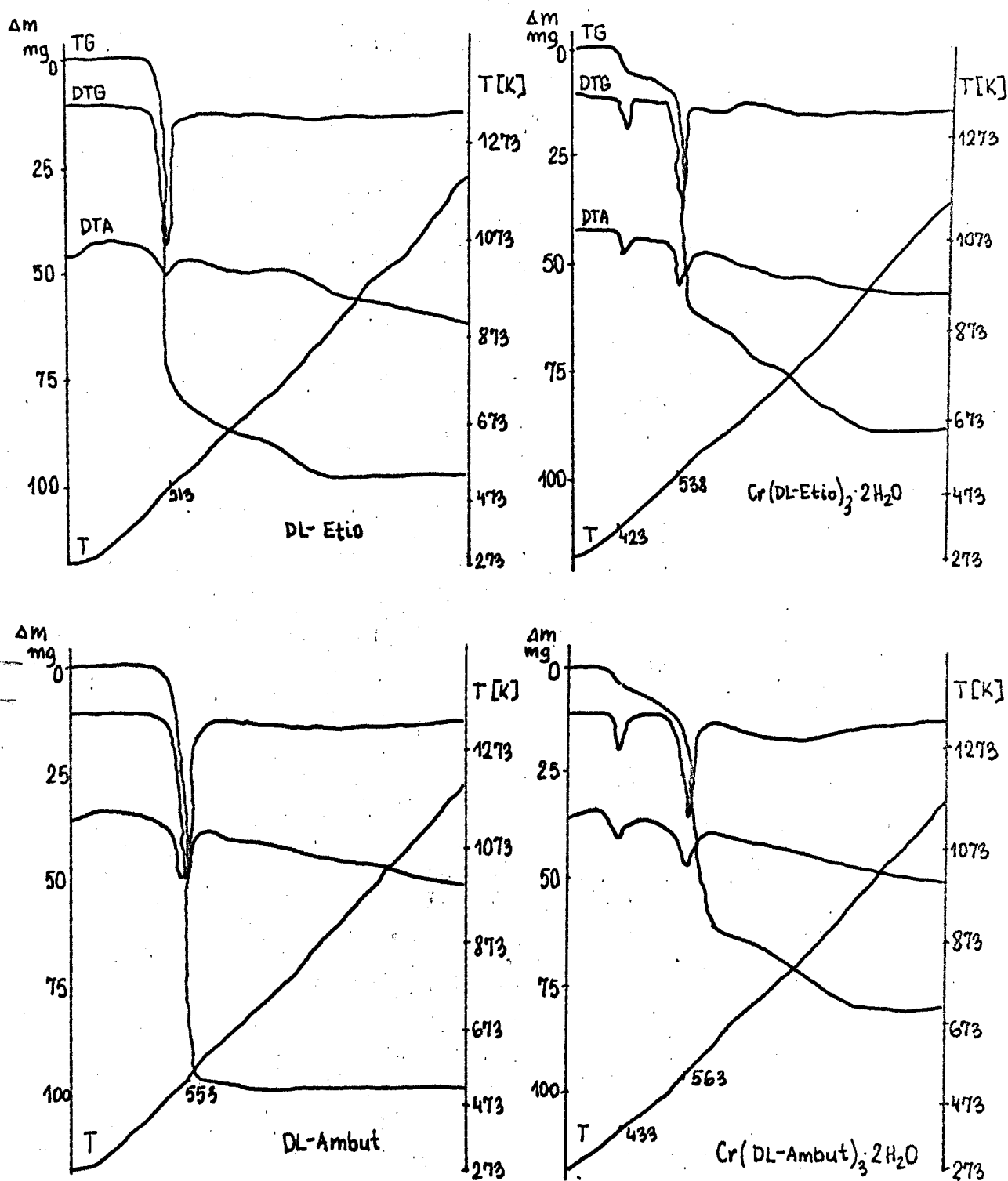
Na rys. 29 - 34 są zamieszczone derywatogramy aminokwasów i kompleksów, a w tabeli 18 przedstawione są proponowane schematy rozkładu termicznego tych związków.

Rozkład L-Cys $\cdot$ HCl $\cdot$ H₂O zachodził stopniowo /rys. 28/, w zakresie temperatur 363-433K następuje odszczepienie jednej cząsteczki wody czemu odpowiada efekt endotermiczny przy 373K, w zakresie 453-473K następuje stopienie L-cysteiny i pierwszy etap rozkładu. I etapowi odpowiada rozkładowi 60-65 % związku i efekt endotermiczny przy 453K. II etap rozkładu następuje w zakresie 573-623K. W temperaturze 773K występuje efekt egzotermiczny, który można wyjaśnić utlenieniem produktów rozkładu.

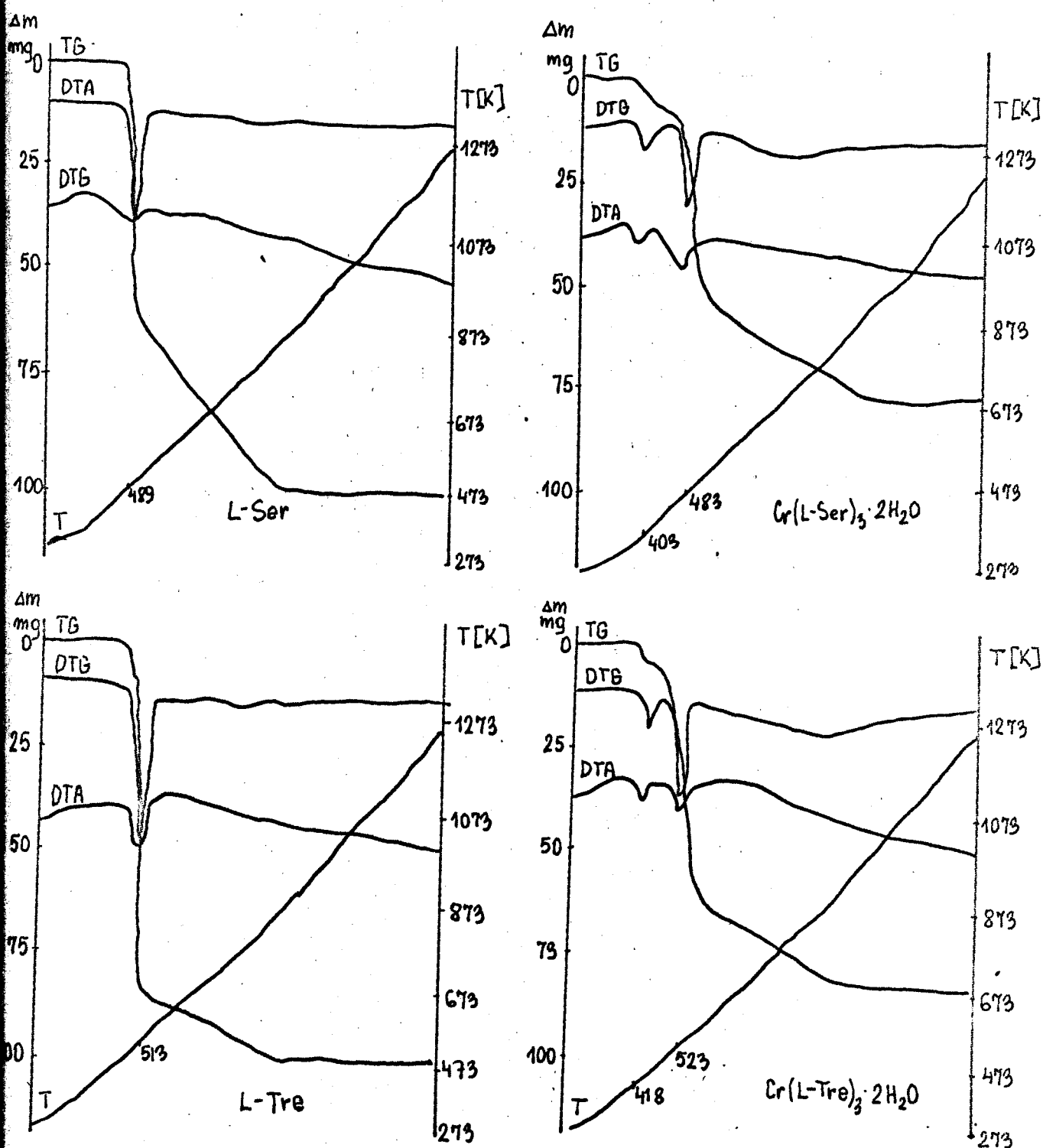
Pozostałe aminokwasy rozkładały się jednoetapowo. W zakresie temperatury 453-573K następowało stopienie i rozkład 80 - 95 % związku. Towarzyszył temu efekt endotermiczny w tym zakresie temperatur.

Kompleks Na[Cr /L-Cys/₂] $\cdot$ 2 H₂O podobnie jak L-Cys HCl H₂O rozkładał się w kilku etapach. W zakresie temperatury 373-433K następowało odłączenie dwóch cząsteczek wody /efekt endotermiczny przy 403K/, następnie w dwóch etapach rozkładowi ulegało 62 % związku. W temperaturze 1103K występował efekt endotermiczny, który można tłumaczyć stopieniem tworzącego się podczas rozkładu Na₂CO₃.





Rys. 30 Derywatogramy statych kompleksów Cr(III) i odpowiednich aminokwasów..



Rys.31 Derywatogramy statych kompleksów Cr(III) i odpowiednich aminokwasów

Schemat termicznego rozkładu aminokwasów i ich kompleksów z Cr/III/

Związek	Zakres tempera- tury rozkładu /K/	Ubytek masy / % /		Położenie pików T /K/ krzywej DTA		Przemiany
		wyznaczo- ny	obliczo- ny	Endotermicz- ne	Egzoter- miczne	
1	2	3	4	5	6	7
L - Cys HCl · H ₂ O	363 - 433 453 - 473 573 - 623 723 - 773	10 62 82 96	10,2 100	373 453 603	 773	odłączenie cz. H ₂ O I etap rozkładu II etap rozkładu utlenienie prod. rozkładu
Na[Cr /L-Cys/ ₂] · 2 H ₂ O	373 - 433 503 - 533 593 - 623 1093 - 1113 273	10 47 62 81 81	10,3 78,5	403 523 613 1103		odłączenie 2 cz. H ₂ O I etap rozkładu II etap rozkładu rozkład Na ₂ CO ₃ produkt końcowy Cr ₂ O ₃
DL - Metionina	473 - 538	100	100	518		rozkład
[Cr /DL-Met/ ₃] · 2 H ₂ O	403 - 453 518 - 538 873 - 1273	7 62 88	6,7 85,8	423 538		odłączenie 2 cz. H ₂ O etap rozkładu produkt końcowy Cr ₂ O ₃
DL - Etionina	493 - 543	100	100	513		rozkład
[Cr /DL-Etio/ ₃] · 2 H ₂ O	403 - 443 523 - 573 873 - 1273	7 65 88	6,2 86,4	423 528		odłączenie 2 cz. H ₂ O etap rozkładu produkt końcowy Cr ₂ O ₃

c.d. tab. 18

1	2	3	4	5	6	7
Kwas DL-2-aminomasłowy	493 - 573	100	100	553		rozkład
[Cr /DL-Ambut/ ₃] · 2 H ₂ O	403 - 453	10	9,0	423		odłączenie 2 cz. H ₂ O
	513 - 553	62		563		etap rozkładu
	873 - 1273	82	80,4			produkt końcowy Cr ₂ O ₃
L - Seryna	453 - 523	100	100	483		rozkład
[Cr / L-Ser / ₃] · 2 H ₂ O	403 - 433	10	9,0	413		odłączenie 2 cz. H ₂ O
	493 - 533	60		513		etap rozkładu
	873 - 1273	81	80,8			produkt końcowy Cr ₂ O ₃
L - Treonina	453 - 533	100	100	513		rozkład
[Cr /L-Tre/ ₃] · 2 H ₂ O	403 - 443	9	8,0	418		odłączenie 2 cz. H ₂ O
	503 - 543	68				etap rozkładu
	873 - 1273	85	82,5	523		produkt końcowy Cr ₂ O ₃

Końcowym produktem rozkładu termicznego $\text{Na}[\text{Cr} / \text{L-Cys} / 2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ był Cr_2O_3 , który zidentyfikowano metodami analizy jakościowej. Kompleksy $[\text{Cr} / \text{L} / 3] 2 \text{H}_2\text{O}$, gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser i L-Tre rozkładały się w dwóch etapach, w zakresie temperatury 403-480K następowało odłączenie 2 cząsteczek wody, a następnie w zakresie temperatury 493-553K stopienie i rozkład kompleksów. Na krzywej DTA tych kompleksów występowały dwa efekty endotermiczne. Powyżej temp. 873K krzywa TG wskazuje tylko na obecność Cr_2O_3 , który jest końcowym produktem rozkładu. Analizując produkty gazowe powyżej temp. 773K stwierdziłem obecność SO_2 i CO_2 .

5.5. Oznaczanie śladowych ilości chromu w surowcach i wyrobach kosmetycznych.

Oznaczając zawartość chromu w próbkach stałych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami, opracowałem jednocześnie metodę oznaczania śladowych ilości chromu w barwnikach kosmetycznych oraz materiałach biologicznych.^{235/}

Do oznaczania śladowych ilości chromu zastosowałem metodę polarografii zmiennoprądowej fali prostokątnej. W metodzie wykorzystałem falę polarograficzną redukcji Cr/VI/ w roztworze 1 molowego KCl.

/rys. 3./. Dla celów analitycznych wykorzystywałem pik redukcji przy $E_{1/2} = -1,5\text{V}$ odpowiadający reakcji $\text{Cr}^{+2} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}^0$.

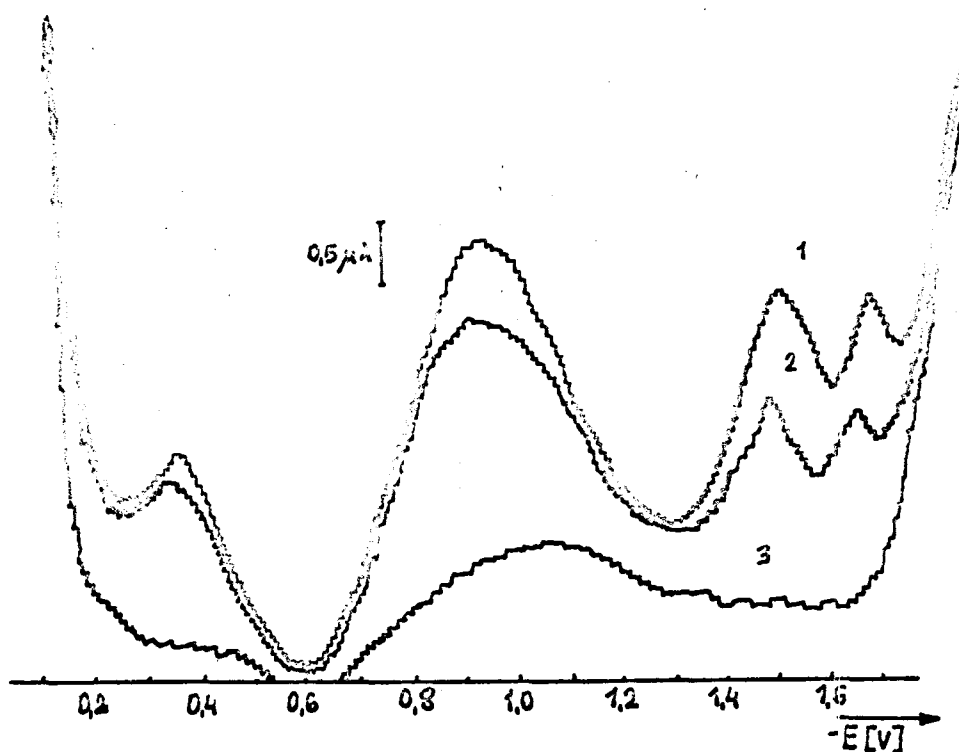
W proponowanej metodzie materiał w którym oznaczałem chrom poddawałem zwykłej mineralizacji stężonymi kwasami H_2SO_4 , HNO_3 z udziałem nadtlenodwusiarczanu amonowego, który utlenia Cr/III/ do Cr/VI/.

W celu wydzielania jonów chromianowych z mieszaniny i oddzielenia od innych jonów metali stosowałem ekstrakcję ditizonem i kupferroner w chloroformie.^{235/}

Jako materiał do badań stosowałem 40 próbek barwników różnych firm. Tabela 19 przedstawia wyniki oznaczania zawartości chromu w barwnikach kosmetycznych. Stwierdziłem tylko w siedmiu próbkach barwników zawartość chromu przekraczającą 1 mg/kg, co stanowi granicę wykrywalności przedstawionej metody.

Dokładność operacji oznaczania chromu sprawdziłem dodając znaną ilość chromu do barwnika nie zawierającego chromu przed mineralizacją, a następnie przeprowadziłem oznaczenie chromu. Analiza wykazała, że odzysk chromu jest wysoki i leży w granicach 92 - 97 %.

Ocena statystyczna wyników oznaczeń wskazuje, że proponowana metoda daje wyniki poprawne.



Rys. 32. Fale polarograficznej redukcji Cr(VI) w 1 M roztworze KCl ; 1-2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Cr ; 2-1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Cr ; 3-0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Cr.

Wyniki oznaczenia chromu metodą polarograficzną w barwnikach kosmetycznych.

Nazwa barwnika	x_i mg/kg	$\bar{x}$ mg/kg	$s_x = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{h-1}}$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{s_{xt}}{\sqrt{n}}$
Rouge Cogilor	4,27 4,08 4,15	4,17	0,10	4,17 $\pm$ 0,24
Noir Cogilior	3,25 2,84 3,35	3,15	0,27	3,15 $\pm$ 0,67
Orange Cogilor	6,15 6,38 6,75	6,43	0,30	6,43 $\pm$ 0,75
Vert Cogilor	2,18 1,98 2,39	2,18	0,21	2,18 $\pm$ 0,51
Yellow Lak	7,85 8,35 8,05	8,08	0,25	8,08 $\pm$ 0,63
Rose Partel	3,89 4,26 4,54	4,23	0,33	4,23 $\pm$ 0,81
Pigment Lilos	8,15 7,84 8,12	8,04	0,17	8,04 $\pm$ 0,42

$t_{0,95} = 4,303$ z rozkładu Studenta.

VI. Dyskusja wyników.

1. Charakterystyka stałych dysocjacji badanych aminokwasów.

Na trwałość połączeń kompleksowych wpływa szereg różnych czynników, wśród których oprócz efektów sterycznych czy efektu chelatowania istotną rolę odgrywa zasadowość ligandów. Według bowiem koncepcji Pearsona^{23/} twardych i miękkich kwasów oraz zasad, ligandy wiążące silnie jon hydroniowy tworzą trwałe kompleksy z kationami metali, które należą do twardych kwasów. Wartości stałych dysocjacji grup funkcyjnych aminokwasów są miarą ich zasadowości. Zasadowość badanych aminokwasów w dużym stopniu zależy od wpływu efektów indukcyjnych podstawników w cząsteczce. Wyniki pomiarów wartości stałych dysocjacji są typowe dla tych prostych α -aminokwasów /tabela 8 /. Badane aminokwasy można uporządkować w następujący szereg wg. wzrastającej wartości pK grupy aminowej w oparciu o wyniki przedstawione w tabeli 8.

$L\text{-Cys} < \text{Tau} < L\text{-Tre} < DL\text{-Met} < L\text{-Ser} < DL\text{-Etio} < DL - \text{Ambut}$
 $< L - \text{AspH} < L - \text{GluH}$

Jeżeli porównamy wartości stałych dysocjacji α -alaniny

$pK_{\text{COOH}} = 2,475$ i $pK_{\text{NH}_2} = 9,592$ wyznaczonych przez Nourmunda

z wartościami wyznaczonymi w tej pracy /tabela 8/, to można

stwierdzić, że podstawienie w cząsteczce α -alaniny przy węglu

β grupy hydroksylowej - OH/seryna/, lub grupy tiolowej - SH /cysteina/ powoduje zmniejszenie wartości pK grupy aminowej

/odpowiednio $pK = 9,171$ dla L-seryny i $pK = 8,365$ dla L-cysteiny/

Zmniejszenie tendencji do protonacji seryny i cysteiny związane jest ze zmniejszeniem gęstości elektronowej na atomie azotu grupy aminowej, wywołanej przez oddziaływanie indukcyjne

grupy - SH i -OH. Podobnie można wytłumaczyć zmniejszenie wartości pK_{NH_2} dla tauryny, obecnością grupy sulfonowej SO_3H i DL-metioniny, obecnością grupy tioeterowej $-SCH_3$.

Ujemny efekt indukcyjny jest największy w przypadku grupy tiolowej cysteiny. Wpływ ujemnych efektów indukcyjnych jest bardziej zauważalny podczas protonacji grupy aminowej niż grupy karboksylowej.

Zastąpienie atomu wodoru w cząsteczce glicyny przez podstawniki alifatyczne powoduje niewielki regularny wzrost wartości pK grupy $COOH$ i NH_2 ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego /patrz wartości pK kwasu DL-2-aminomasłowego i α -alaniny, tabela 8 /. Ten wzrost można wyjaśnić niewielkim dodatnim efektem indukcyjnym podstawników alifatycznych. Wysoka zasadowość grupy NH_2 kwasu asparaginowego i glutaminowego wynika z obecności drugiej grupy karboksylowej, która wpływa na własności donorowe tych aminokwasów. Podobnie o własnościach donorowych cysteiny decyduje nie niska zasadowość grupy aminowej, lecz wysoka zasadowość $pK_{SH} = 10,512$ grupy tiolowej.

Porównanie wartości stałych dysocjacji badanych aminokwasów uzyskanych w tej pracy z wynikami innych autorów wskazuje na dobrą zgodność otrzymanych wartości /tabela 8 /. Występujące różnice w wartościach pK DL-metioniny, DL-etioniny i tauryny można wytłumaczyć zastosowaniem przez innych autorów do ich wyznaczenia metody NMR, a nie metody potencjometrycznej.

2. Charakterystyka trwałości i budowa prostych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami.

Badania wykonane metodą potencjometryczną wykazały, że w układach $Cr/III/-L-H_2O$ powstają następujące kompleksy proste /tabela 8 / :

1. ML , ML_2 i MHL dla $L = DL\text{-Met}$, $DL\text{-Etio}$, $DL\text{-Ambut}$, $L\text{-Ser}$ i $L\text{-Tre}$;
2. MHL , MHL_2 i MH_2L_2 dla $L = L\text{-Cys}$;
3. ML , ML_2 i MHL_2 dla $L = L\text{-AspH}$;
4. ML , ML_2 , MHL i MHL_2 dla $L = L\text{-GluH}$

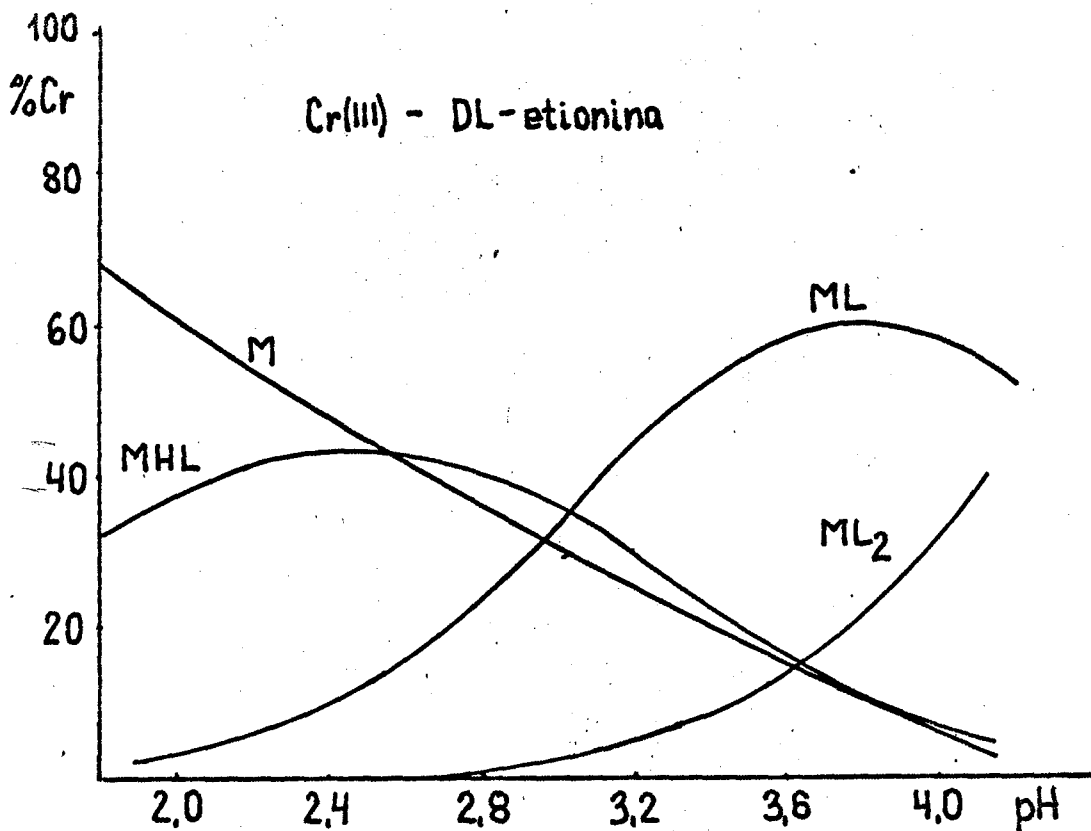
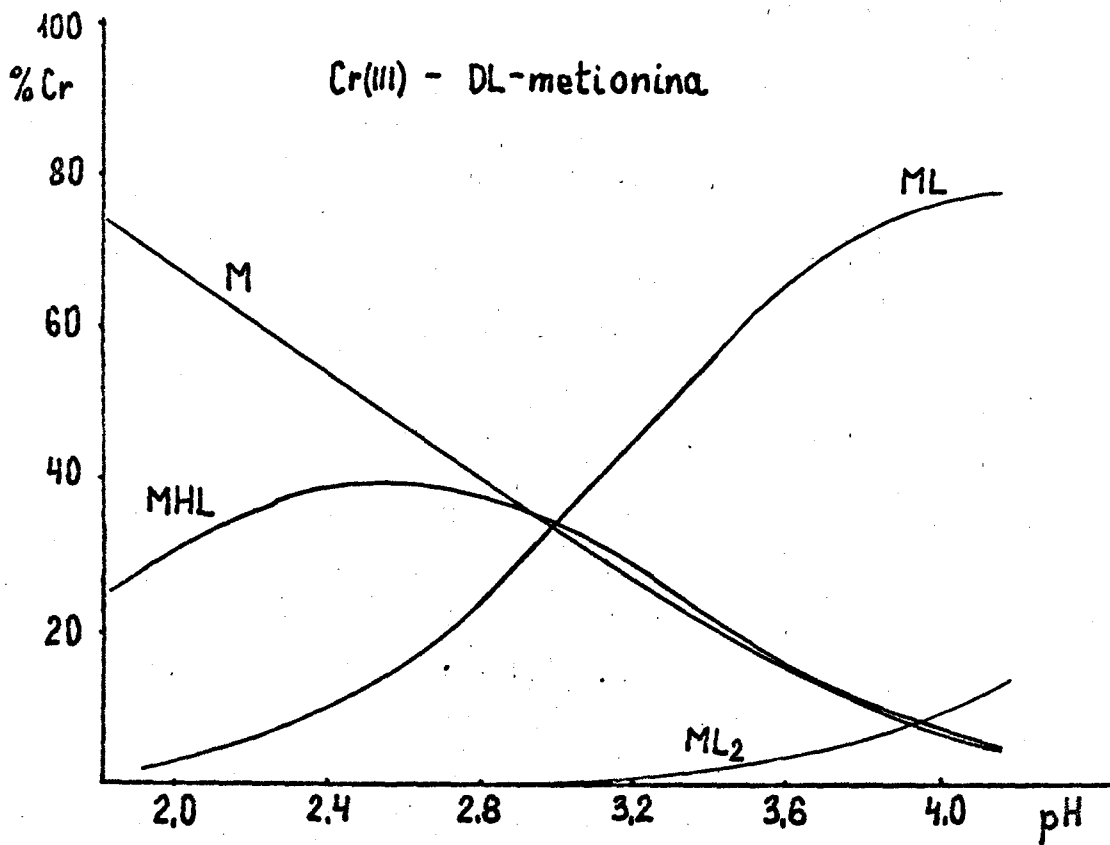
Obliczenia wykonane przy zastosowaniu programu MINIQAD, który pozwolił wyliczyć stałe trwałości, są zgodne z przebiegiem krzywych miareczkowania /rys. 6 i 7 / i wartościami wyznaczonymi w oparciu o funkcje tworzenia Bjerruma /rys. 8, 9 /. Dla każdego badanego układu sprawdzono kilka możliwych modeli występowania kompleksów w roztworach. Z punktu widzenia matematycznego wybór najlepszego modelu był oparty na najmniejszych wartościach odchylenia standardowego stałych trwałości, które świadczyły o dobrym dopasowaniu danego modelu do danych eksperymentalnych. Z punktu widzenia chemicznego taki wybrany model musiał być możliwy do zaakceptowania tzn. mógł istotnie występować w danych warunkach doświadczalnych /pH roztworów, stężenia reagentów/.

W tabeli 20 przedstawiłem przykładowo wartości stałych trwałości wyliczonych wg programu MINIQAD dla kilku zakładanych modeli występowania kompleksów $Cr/III/$ z $DL\text{-metioniną}$.

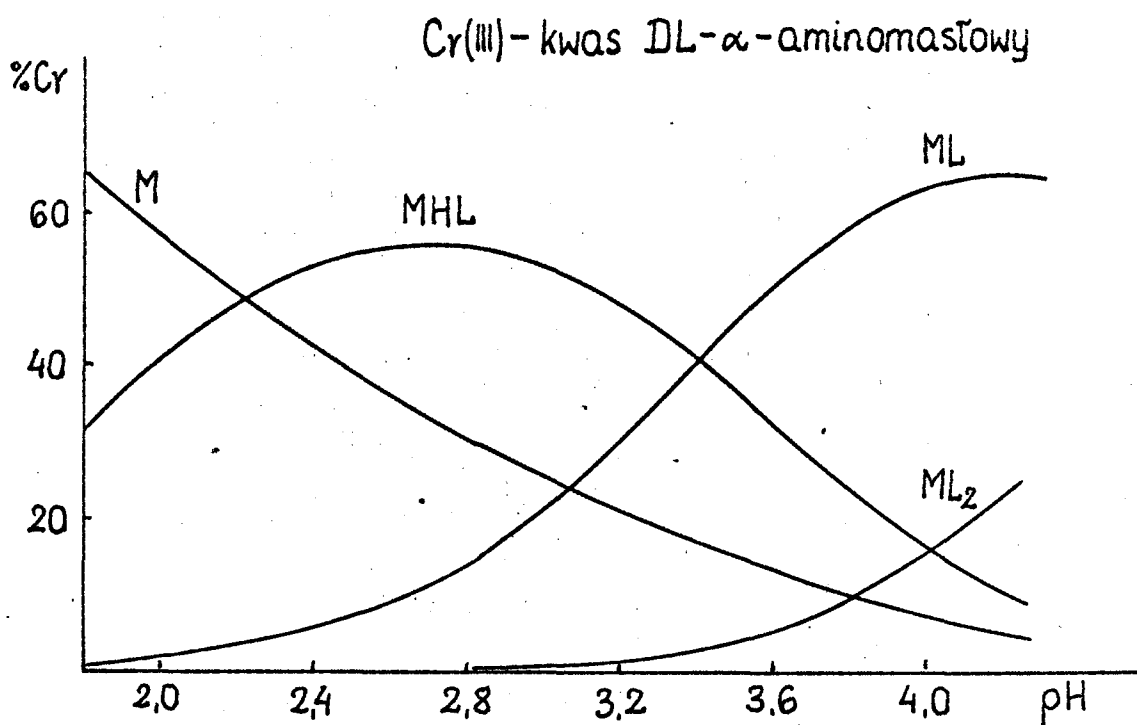
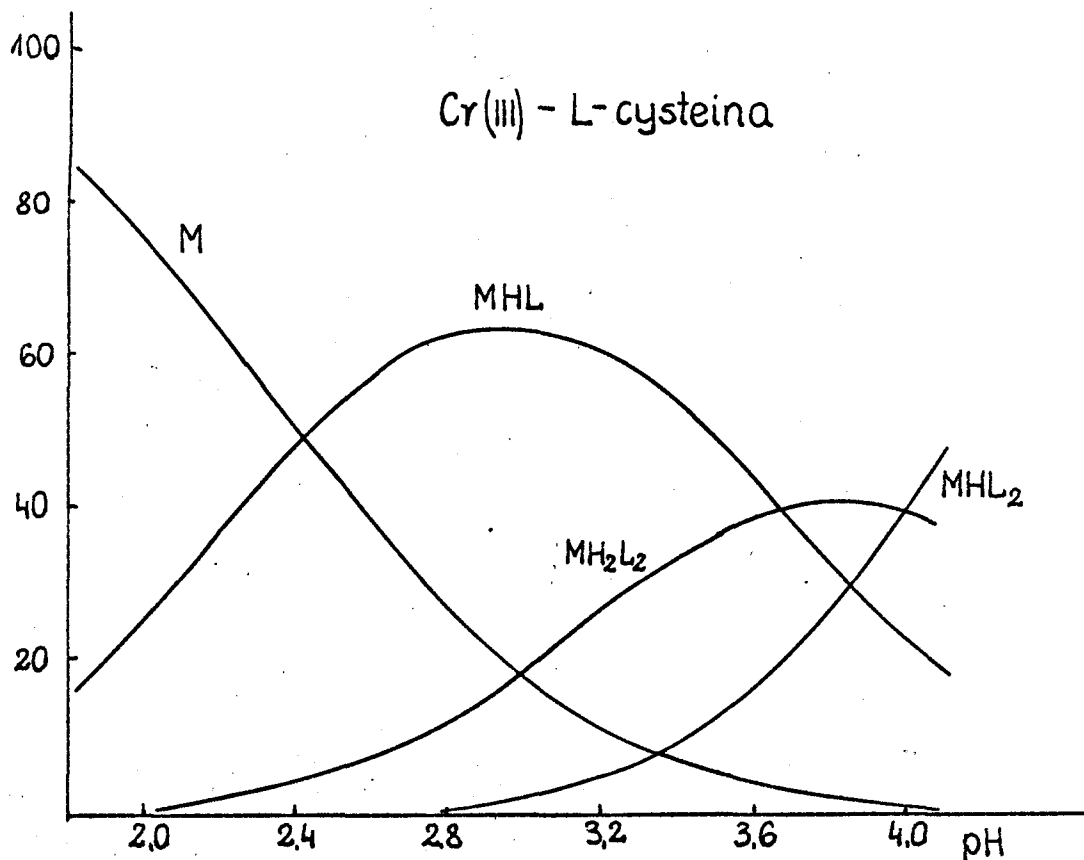
Dane w tabeli 20 wskazują, że najbardziej prawdopodobnym modelem pod względem matematycznym i chemicznym w tym układzie jest model II, zakładający występowanie kompleksów: ML , ML_2 i MHL .

Wartości stały trwałości $\log \beta_{\text{pgr}}$ kompleksów $\text{M}_p\text{H}_q\text{L}_r$ wyliczonych przy użyciu programu MINIQAD dla zakładanych modeli występowania kompleksów w układzie Cr /III/ - DL - Metionina - H_2O . W nawiasach podano wartości odchylenia standardowego.

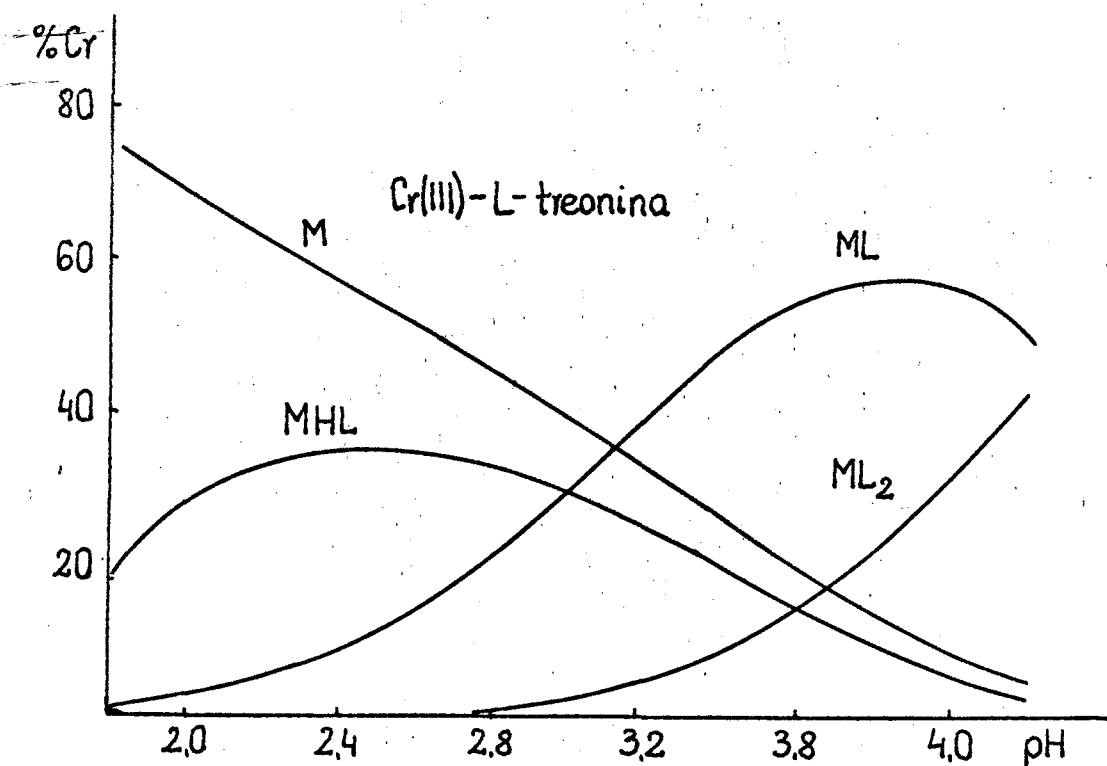
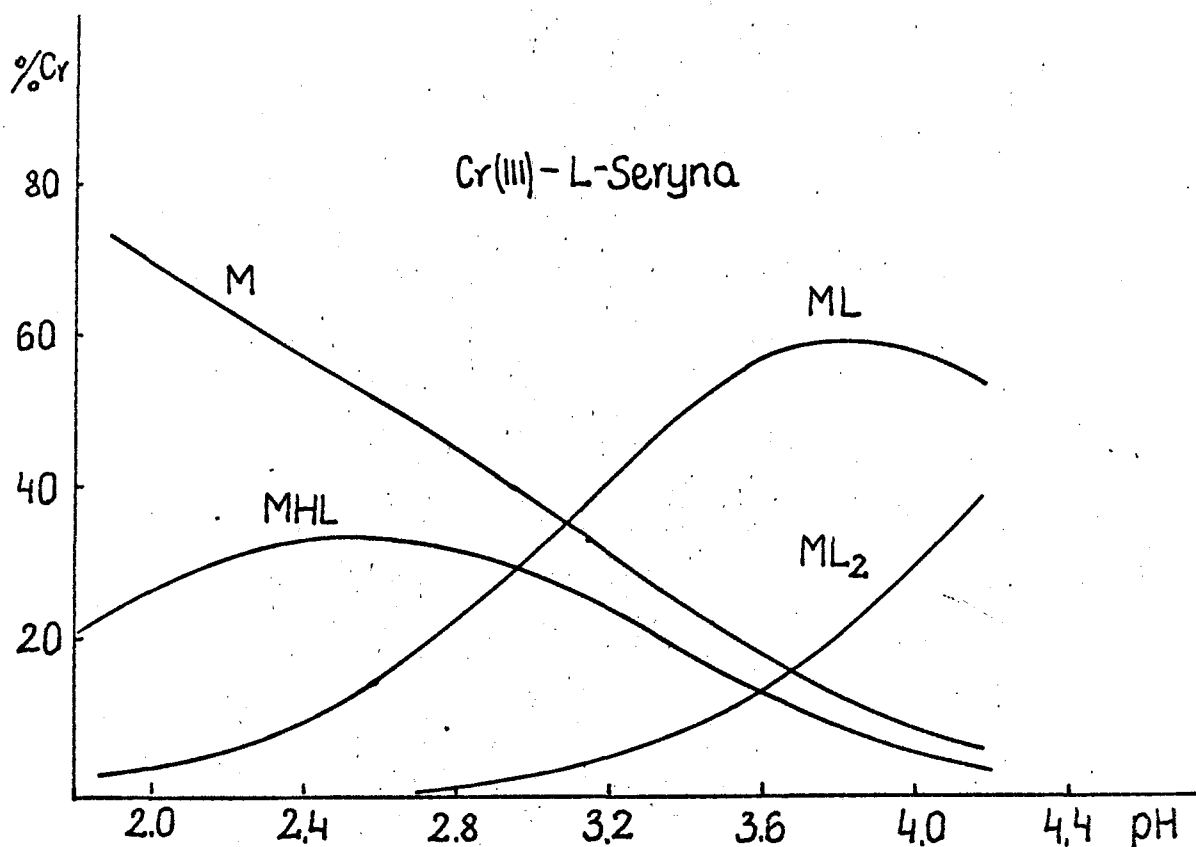
Kompleks	Model I	Model II	Model III	Model IV	Model V	Model VI
ML	7,93 /0,68/	8,35 /0,10/	7,45 /1,38/	8,12 /0,58/	7,52 /0,45/	6,45 /2,08/
ML_2	14,52 /0,47/	15,52 /0,12/	15,14 /0,96/	15,06 /1,07/	15,89 /0,96/	14,35 /0,54/
ML_3	-	-	20,47 /1,58/	-	-	-
MHL	12,78 /0,52/	11,41 /0,08/	10,84 /1,65/	11,38 /0,78/	11,04 /1,35/	-
MH_2L	16,48 /1,78/	-	-	17,35 /1,89/	-	-
MHL_2	-	-	-	-	19,48 /2,35/	18,78 /4,35/
MH_2L_2	-	-	-	-	-	23,78 /1,95/



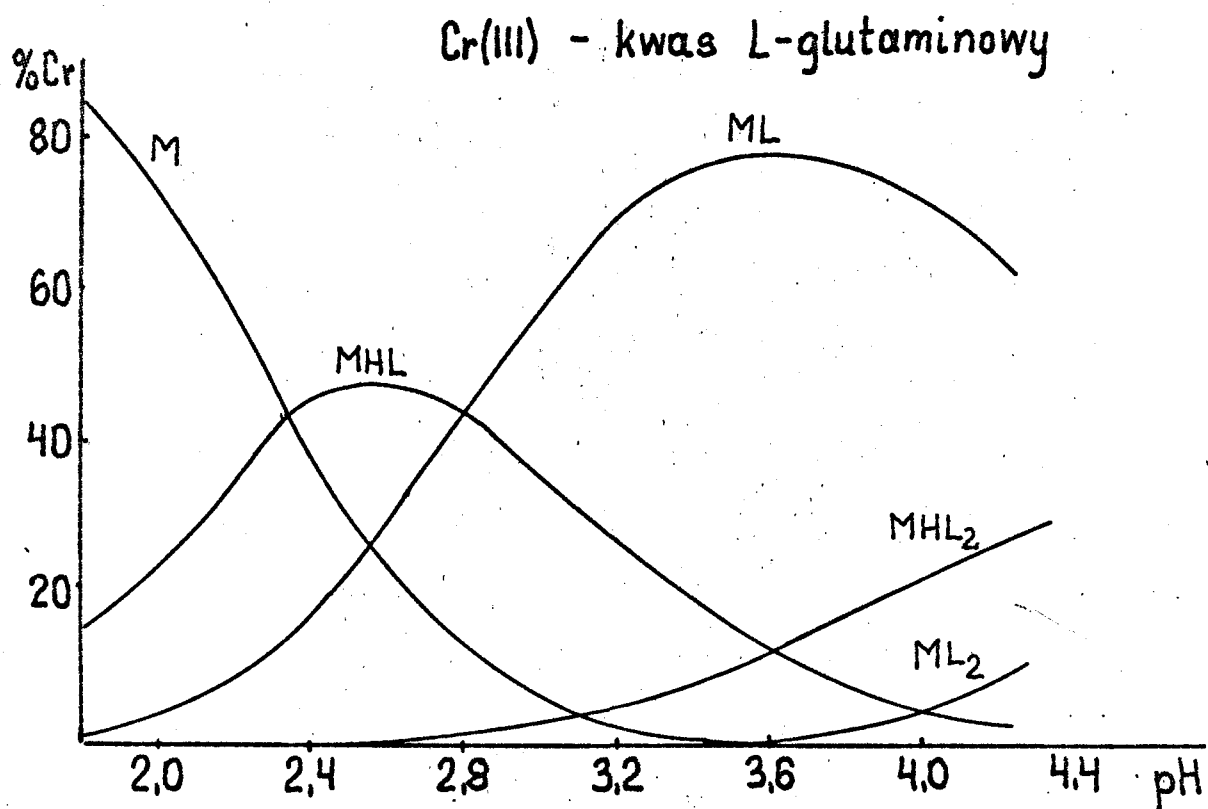
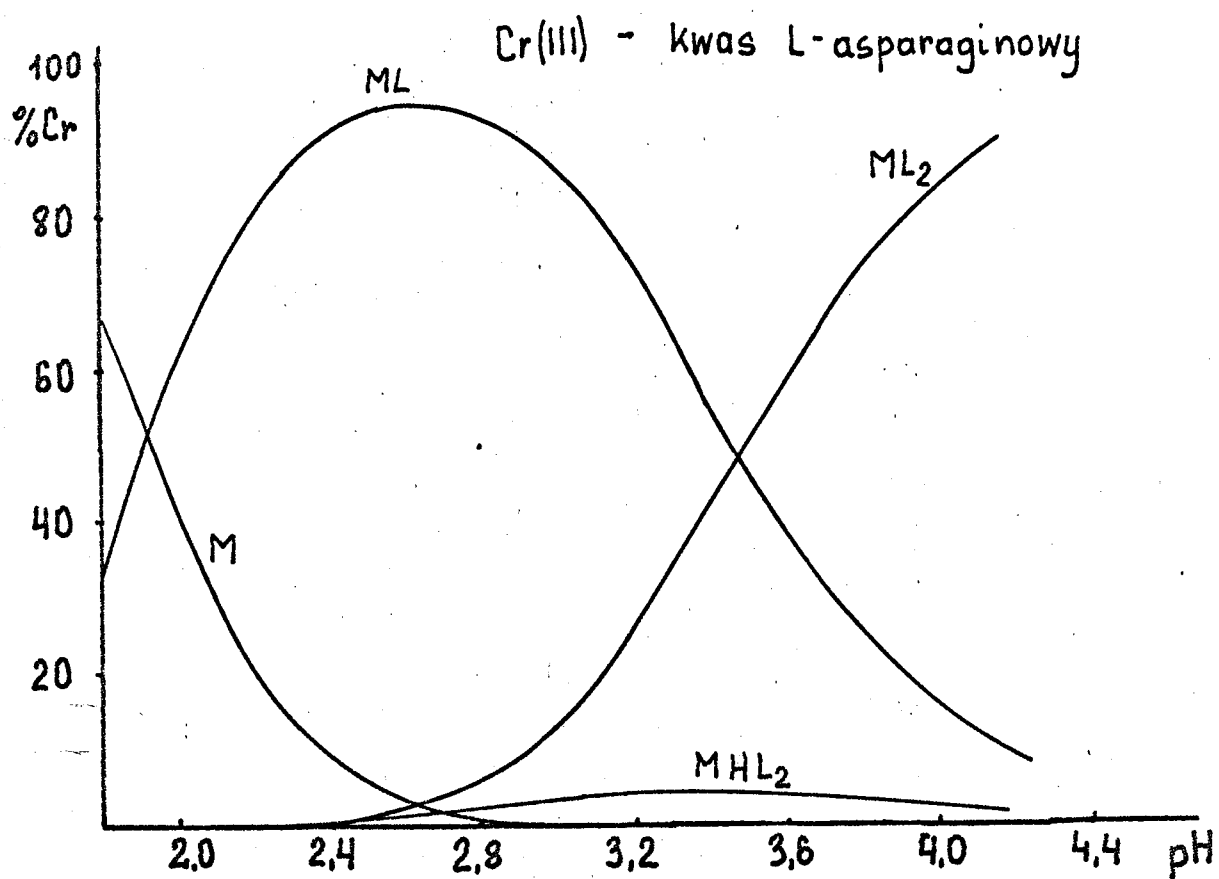
Rys. 33 Udział procentowy kompleksów w układach:
Cr(III) - L-H₂O w funkcji pH



Rys. 34. Udział procentowy kompleksów w układach:
Cr(III) - L - H₂O w funkcji pH



Rys.35 Udział procentowy kompleksów w układach:
 $\text{Cr(III)} - \text{L-H}_2\text{O}$ w funkcji pH



Rys. 36 Udział procentowy kompleksów w układach:
Cr(III) - L-H₂O w funkcji pH

W tabeli 9 przedstawiłem stałe trwałości kompleksów prostych Cr/III/ z badanymi aminokwasami dla najbardziej prawdopodobnych modeli występowania kompleksów. Wyniki w tabeli 9 wskazują, że Cr/III/ tworzy z badanymi aminokwasami trwałe kompleksy. Obok kompleksów o składzie 1:1 i 1:2 znaczny jest udział kompleksów z protonowanym ligandem, co jest zrozumiałe jeśli rozważymy formy aminokwasów, które występują w badanym zakresie pH /1,8 - 4,3 /. Dominującymi formami ligandów w tym zakresie pH są formy protonowane H_2L^+ i HL dla ligandów dwufunkcyjnych oraz H_3L^+ , H_2L i HL dla trójfunkcyjnych.

Rys. 33-36 przedstawiają udział procentowy kompleksów w układach Cr/III/-L-H₂O w funkcji pH, wyrażony procentową zawartością chromu.

Z wykresów przedstawionych na rys. 33-35 wynika, że w zakresie pH 1,8 - 3,0 kompleks MHL /gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser i L-Tre/ jest dominującym i jego maksymalny udział wynosi od ok. 30 % dla L-Tre lub do ok. 55 % dla DL-Ambut. Powyżej pH 3,0 w roztworze przeważa kompleks ML, który osiąga maksymalne stężenie w zakresie pH 3,6 - 4,0 i wiąże od 55 % do 80 % chromu w powyższych układach stężenie wolnego niezwiązanego Cr/III/ wynosi przy pH 4 od 4 do 8 %, co tłumaczy wytrącanie się wodorotlenku chromowego Cr(OH)₃ powyżej pH 4. /rys. 34/. W układzie Cr/III/-L-Cys-H₂O łatwiej powstają kompleksy protonowane. W zakresie pH 1,8 - 2,8 dominuje MHL, który przy pH 3,0 wiąże ok. 60 % chromu obecnego w roztworze. Powyżej pH 3,6 zwiększają swoje stężenie kompleksy MH_2L_2 i MHL_2 . W układzie Cr/III/-L-AspH-H₂O /rys. 36/ stężenie kompleksu MHL_2 nie przekracza 5 %, a dominującym kompleksem jest ML, który przy pH 2,6 wiąże ok. 90 % chromu. Powyżej pH 3,4 wzrasta

stężenie kompleksu ML_2 , a powyżej pH 3,0 praktycznie nie występują jony Cr/III/ w postaci wolnej.

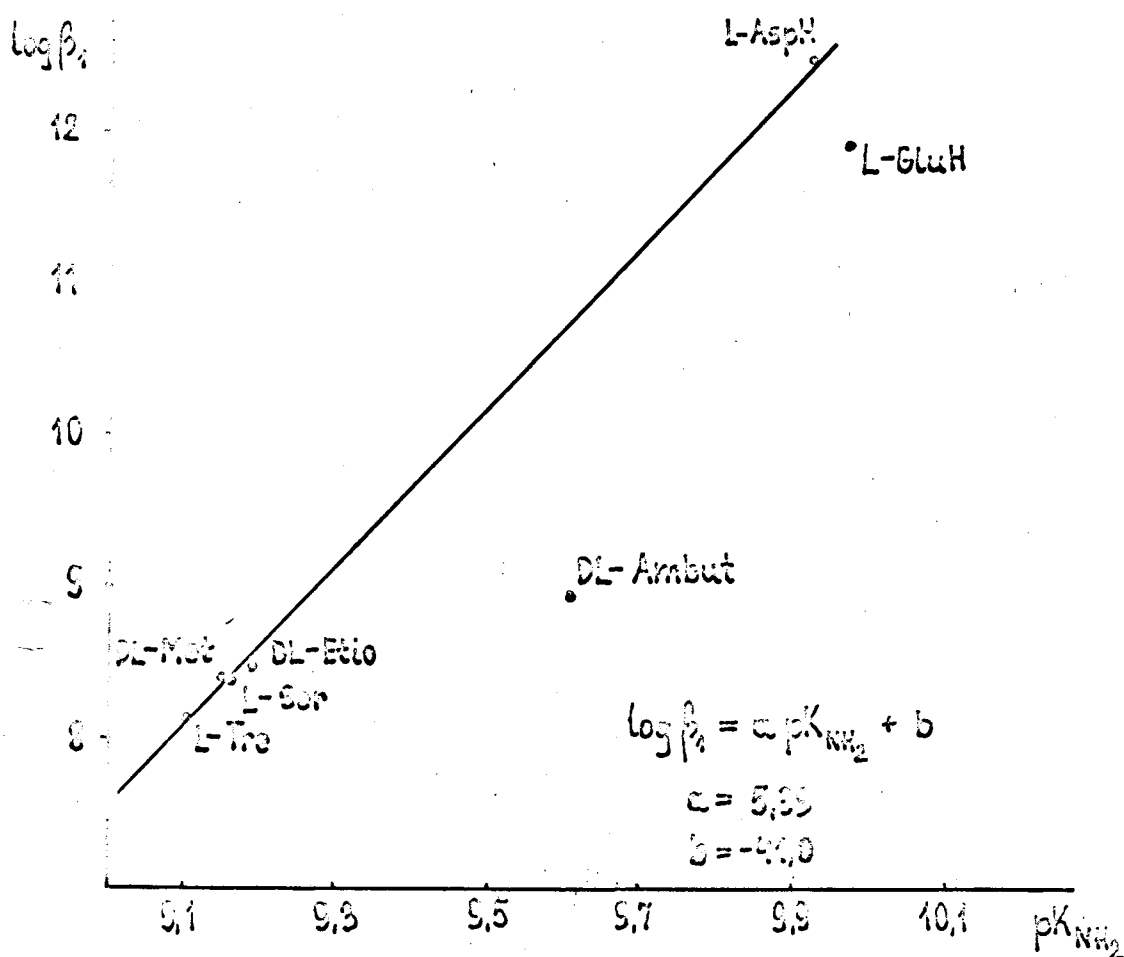
Podobnie w roztworze Cr/III/ z L-GluH /rys.36/ powyżej pH 3,6 nie występuje wolny Cr/III/, tylko w zakresie pH 2,0 - 2,8 przeważa stężenie kompleksu protonowanego MHL, powyżej pH 2,8 dominuje kompleks ML.

Wyniki w tabeli 9 wskazują na charakterystyczny wzrost stałej trwałości $\log \beta_1$, ze wzrostem zasadowości ligandu, mierzony wartością pK grupy aminowej. Szereg wzrostu stałej trwałości $\log \beta_1$ jest następujący :

L-Tre < L-Ser < DL-Met < DL-Etio < DL-Ambut < L-GluH < L-AspH

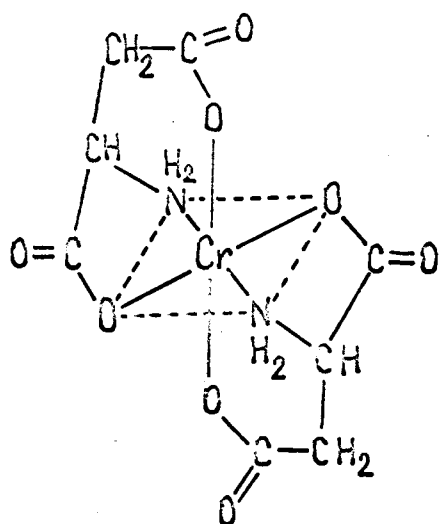
Rys. 37 przedstawia wykres zależności $\log \beta_1 = f / pK_{NH_2} /$ dla badanych układów.

Z rys. 37 wynika, że wartości $\log \beta_1$ w funkcji pK_{NH_2} dla badanych aminokwasów układają się na prostej, z wyjątkiem L-GluH i DL-Ambut, którą można opisać równaniem $\log \beta_1 = a pK_{NH_2} + b$ gdzie a i b są wartościami stałymi. Dla badanych kompleksów ML wartości a i b wyliczone metodą najmniejszych kwadratów i wynoszą $a = 5,39$ i $b = 41,0$ przy współczynniku regresji $r = 0,99$. Wartości $\log \beta_1$ kompleksów L-AspH i L-GluH są znacznie wyższe od wartości $\log \beta_1$ kompleksów dla pozostałych aminokwasów, co wskazuje na trójkleszczowe wiązanie Cr/III/ w kompleksie ML / L = AspH lub GluH/.

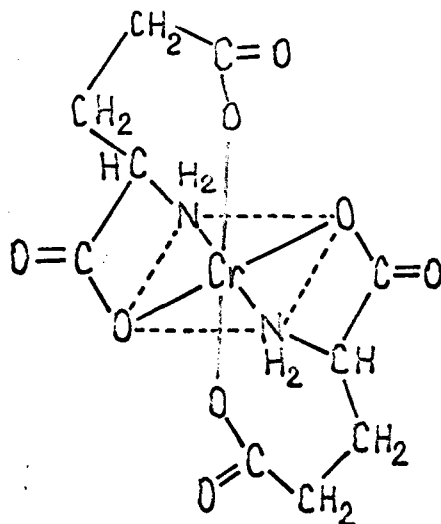


Rys.37 Wykres zależności $\log \beta_1 = f / pK_{NH_2} /$ dla kompleksów $Cr/III/$ z badanymi aminokwasami o składzie 1:1.

Pomimo wyższej zasadowości L-GluH, stała trwałości $\log \beta_1$ kompleksu ML jest niższa od $\log \beta_1$ dla kompleksu $Cr/III/$ z L-Asp. Można to wyjaśnić różnym rozmiarem pierścieni chelatowych powstałych w tych kompleksach L-Asp tworzy przy trójkleszczowej koordynacji pierścienie chelatowe 5- i 6-członowe /XXIII/, gdy L-GluH tworzy pierścienie 5- i 7-członowe /XXIV/, dlatego wyższa zasadowość L-GluH jest kompensowana przez mniejszy rozmiar pierścieni chelatowych. Duże wartości $\log \beta_2$ dla L-AspH i L-GluH, większe od wartości $\log \beta_2$ dla pozostałych aminokwasów również wskazywały, że druga cząsteczka liganda wiąże trójkleszczowo atom $Cr/III/$ w kompleksach ML_2 L-AspH i L-GluH /XXIII, XXIV /.



$\text{Cr}(\text{AspH})_2$ (XXIII)

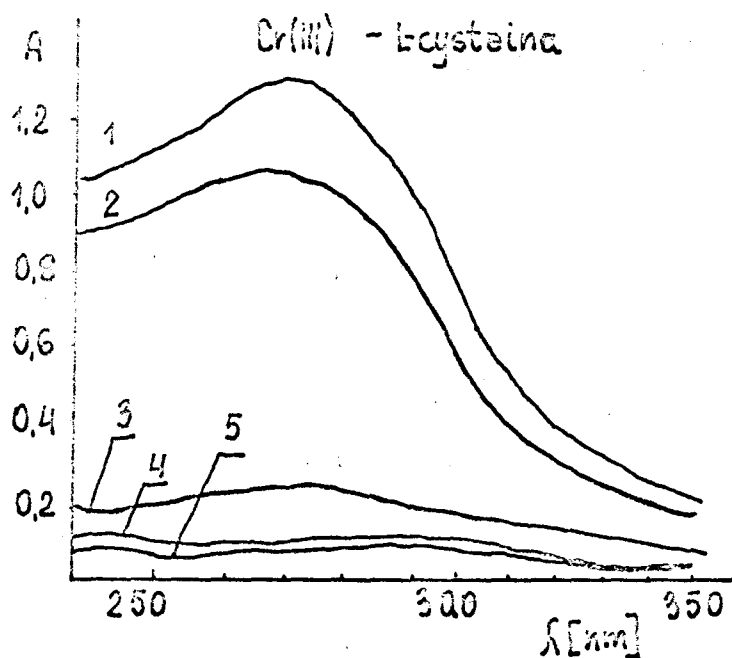


$\text{Cr}(\text{GluH})_2$ (XXIV)

W układzie $\text{Cr/III/} - \text{L-Cys-H}_2\text{O}$ najmniejsze wartości odchylenia standardowego stałych trwałości otrzymałem, gdy zakładałem powstawanie wyłącznie kompleksów protonowanych /tabl.9/. Fakt, że łatwo powstają kompleksy protonowane wskazywał, że trzecia donorowa grupa jest za słaba do koordynacji z jonem Cr/III/ i pozostaje sprotonowana. Należy zatem rozważać dwukleszczową koordynację cysteiny z możliwością tworzenia następujących pierścieni chelatowych :

1. 5-członowego przy udziale grupy $-\text{NH}_2$ i $-\text{COOH}$
2. 5-członowego przy udziale grupy $-\text{SH}$ i $-\text{NH}_2$
3. 6-członowego przy udziale grupy $-\text{SH}$ i $-\text{COOH}$

Absorpcyjne widma elektronowe kompleksów Cr/III/ z L-Cys /rys. 13 i 15/ wykazywały charakterystyczne pasma przy 410 i 560 nm, które są również typowe dla kompleksów Cr/III/ z glicyną^{182,186/}, dla których stwierdzono koordynację z udziałem grup $-\text{NH}_2$ i $-\text{COOH}$. Jednocześnie kompleksy Cr/III/ z L-Cys wykazywały silne pasmo absorpcji w UV przy 270 nm / $\epsilon \approx 8500 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ /, charakterystyczne dla przejścia elektronowego "charge transfer" $\text{S} \rightarrow \text{Cr/III/}$, co wskazywało na udział siarki w wiązaniu jonu Cr/III/ /rys.38/.



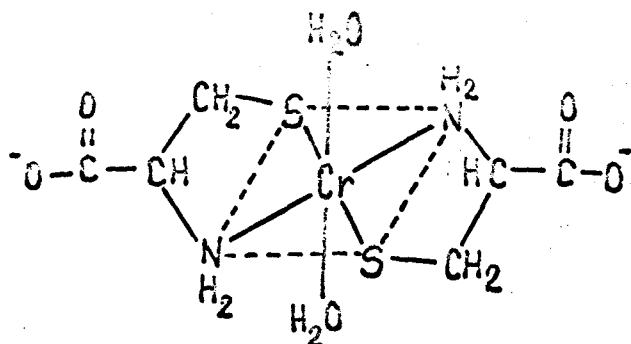
Rys.38 Widma absorpcyjne kompleksów Cr/III/ z L-cysteina.

$C_{Cr} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. $C_{Cys} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$.

Krzywa 1 - pH 3,5 2 - pH 3,0 3 - pH 1,9

4 - sam ligand pH = 3, 5 - sam Cr/III/, pH = 3

Na podstawie dużych wartości stałych trwałości kompleksów Cr/III/ z L-Cys oraz powyższej analizy stwierdziłem, że cząsteczki ligandu w tych kompleksach koordynują poprzez atom siarki grupy tiolowej i atom azotu grupy aminowej /struktura XXV/.



(XXV)

Trudne warunki eksperymentalne wyznaczania stałych trwałości kompleksów Cr/III/ powodują, że niewiele jest prac dotyczących wyznaczania stałych trwałości Cr/III/ z aminokwasami, a w szczególności badanymi w tej pracy.

Khan i Malik^{70/} wyznaczyli metodą potencjometryczną stałe trwałości kompleksów Cr/III/ z metioniną i seryną w temp. 25°C. Stwierdzili powstawanie kompleksów o składzie: 1:1; 1:2 i 1:3, których stałe trwałości wynoszą $\log K_1 = 8,3$; $\log K_2 = 6,2$; $\log K_3 = 5,3$ dla metioniny i $\log K_1 = 8,0$; $\log K_2 = 6,2$; $\log K_3 = 5,2$ dla seryny.

Tsuchiya i wsp.^{183/} stwierdzili powstawanie kompleksów: 1:1 i 1:2 dla Cr/III/ z L-AspH. Wartości stałych trwałości wynosiły $\log K_1 = 10,1$ i $\log K_2 = 9,5$. Wartości stałych trwałości dla analogicznych kompleksów L-glicyny wynosiły $\log K_1 = 8,62$ i $\log K_2 = 7,65$, a dla L- α -alaniny $\log K = 8,53$ i 7,44.

Santappa i wsp.^{186/} stwierdzili powstawanie protonowanych kompleksów Cr/III/ w reakcji z L-AspH, L-GluH lub L-Cys.

Wyznaczyli oni stałe trwałości tych kompleksów w temp. 50°C i przy sile jonowej $\mu = 0,1$. Wartości otrzymane w tej pracy są zbliżone do wartości stałych trwałości wyznaczonych przez cytowanych autorów. Zgodność ta wskazuje na poprawność stosowanych metod doświadczalnych i numerycznych.

W literaturze natomiast brak jest danych dotyczących stałych trwałości kompleksów Cr/III/ z etioniną, kwasem 2-aminomasłowym i L-treoniną. Można twierdzić, że wartości tych stałych dla kompleksów Cr/III/ wyznaczone w tej pracy są jedynymi danymi dotyczącymi tych kompleksów.

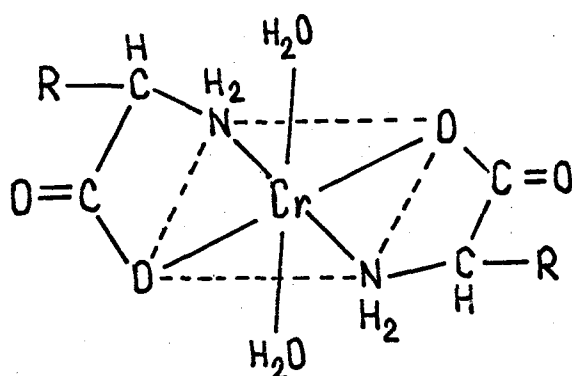
We wcześniejszych pracach^{180,237/} stosując metody: potencjometryczną i spektrofotometryczną wykazałem powstawanie kompleksów: Cr/III/ z L-cysteiną lub DL-metioniną o składzie 1:1 ; 1:2 lub 1:3. Obecnie jednak w oparciu o nowe badania wydaje się, że powstawanie kompleksu o składzie 1:3 w wymienionych układach jest wątpliwe. Wniosek poprzedni wyciągnięto z danych kiedy stosowano zbyt krótki okres termostatowania próbek i nie została osiągnięta w pełni równowaga w roztworze między jonami Cr/III/, a cząsteczkami ligandu.

Wątpliwy również wydaje się wynik Khana i Malika^{70/} dotyczący tego kompleksu. Metoda spektrofotometryczna, którą zastosowano do określenia budowy i wyznaczenia stałych trwałości w układach: Cr/III/ - L-H₂O / L = DL-Met, DL-Etio, L-Cys, DL-Ambut, L-AspH, L-GluH, L-Ser lub L-Tre/ pozwoliła również sprawdzić niektóre wyniki otrzymane metodą potencjometryczną.

Metoda spektrofotometryczna pozwoliła wyznaczyć jedynie wartość stałych trwałości kompleksów 1:1 i 1:2 w badanych układach. Wartości stałych trwałości wyznaczone z krzywej tworzenia dla $\eta = 0,5$ są przybliżone, a przebieg krzywych tworzenia /rys. 19 i załącznik 7 / dla różnych stężeń jonów Cr/III/ i ligandów świadczył także o tworzeniu innych kompleksów /protonowanych i wielordzeniowych/.

Widma elektronowe w zakresie widzialnym kompleksów powstałych w układach Cr/III/ - L-H₂O / L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, S-Ser, L-Tre, L-GluH lub L-AspH/ mają dwa charakterystyczne pasma /rys. 13-16/ w zakresie 390-420 nm, odpowiadające przejściu elektronowemu d-d / ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ /F/ / i w zakresie 540-580 nm / ${}^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$ /, co wskazuje na oktaedryczną budowę powstałych kompleksów.

Te dwa pasma wskazują na typ koordynacji, który występuje w kompleksach Cr/III/ z glicyną^{186/}, z udziałem grupy $-NH_2$ i $-COOH$. W widmie kompleksów Cr/III/ z DL-metioniną i DL-etioniną brak jest pasma charakterystycznego dla przejścia "charge transfer" $S \rightarrow Cr$, co świadczy, że grupa tioeterowa w tych kompleksach nie bierze udziału w wiązaniu z Cr/III/. Dla kompleksów 1:2 tworzących się w układach: Cr/III/-L-H₂O / L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser lub L-Tre/ można zaproponować strukturę /XXVI/, gdzie cząsteczki ligandu koordynują poprzez atom tlenu grupy karboksylowej i atom azotu grupy aminowej.



Cr(L)₂ (XXVI)

R =

$-CH_2-CH_2-S-CH_3$	dla Met
$-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$	" Etio
$-CH_2-CH_3$	" Ambut
$-CH_2-OH$	" Ser
$-CH(OH)-CH_3$	" Tre

3. Charakterystyka trwałości kompleksów prostych Ni/II/ z badanymi aminokwasami.

Dla badanych układów: Ni/II/-L-H₂O /gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-AspH lub L-GluH/ wyznaczyłem metodą potencjometryczną skład i wartości stałych trwałości. Stwierdziłem powstawanie kompleksów typu: 1:1, 1:2 i 1:3. Dla sprawdzenia wyników otrzymanych metodą potencjometryczną zastosowałem również metodę spektrofotometryczną, która wykazała powstawanie kompleksów o składzie: 1:1 i 1:2.

W układzie Ni/II/ - Tau-H₂O wykazałem metodą potencjometryczną tworzenie tylko kompleksu o składzie 1:1.

Wartości stałych trwałości kompleksów Ni/II/ z badanymi aminokwasami wyznaczone dwoma metodami przedstawiłem w tabelach 10 i 14.

Z danych potencjometrycznych /tab. 10 / wyznaczyłem stałe trwałości w sposób graficzny, a następnie wartości tych stałych uściśliłem metodą numeryczną.

Wartości wyznaczone graficznie i numerycznie wskazują na dużą zgodność i dokładność wyników uzyskiwanych metodą graficzną.

Porównując wyniki w tabelach 10 i 14 stwierdziłem również dobrą zgodność wyników obu metod: potencjometrycznej i spektrofotometrycznej, z tym że metoda spektrofotometryczna pozwoliła tylko wyliczyć wartości stałych trwałości kompleksów 1:1 i 1:2.

Wartości stałych trwałości kompleksów Ni/II/ z niektórymi badanymi aminokwasami są znane^{197,179,239,240/}. Jedynie stałe trwałości kompleksów Ni/II/ z etioniną lub tauryną nie były dotychczas wyznaczone. Celem badań kompleksów prostych Ni/II/ z aminokwasami, nie było powtórne wyznaczenie znanych stałych trwałości, ale dokładne zbadanie kompleksów prostych i wyznaczenie ich stałych trwałości w warunkach ściśle odpowiadających badaniom kompleksów mieszanych Ni/II/ z badanymi aminokwasami.

W tabeli 21 zestawiono wartości stałych trwałości kompleksów Ni/II/ z badanymi aminokwasami otrzymanymi w tej pracy z wartościami literaturowymi. Wyniki w tej tabeli wskazują,

że wyznaczone wartości stałych trwałości są zgodne z wynikami prac^{179,238/}.

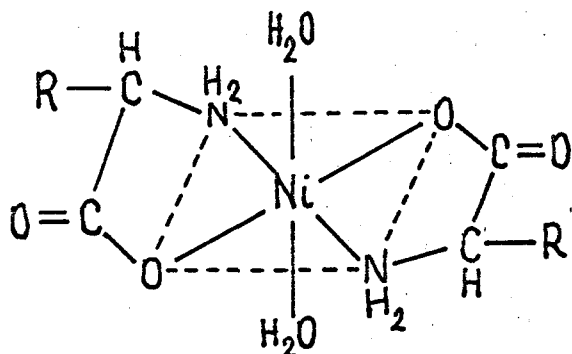
Ismailow i wsp.^{239/} otrzymali większą wartość dla kompleksu Ni/II/ z L-AspH, co tłumaczą możliwością trójkleszczowej koordynacji L-AspH. Brak wartości stałej trwałości $\log \beta_3$ również miał wskazywać na trójkleszczową koordynację, ale z pracy Chowa^{65/} wynika, że w przypadku trójkleszczowej koordynacji stałe trwałości kompleksów Ni/II/ z L-Asp-Glu powinny mieć większe wartości.

Małe stężenie kompleksu ML_3 /przy pH 7 / spowodowało, że metodą spektrofotometryczną nie wyznaczyłem wartości $\log \beta_3$. Podobne wartości stałych trwałości Ni/II/ z DL-Met, DL-Etio i innymi α -aminokwasami świadczą o podobnym typie koordynacji tych ligandów, z udziałem grupy aminowej i karboksylowej. Pomimo, że Swash i Petit stwierdzili słabą stereoselektywność kompleksów metioniny, która wskazuje na trójkleszczowe wiązanie metioniny i słabe oddziaływanie Ni/II/ z tioeterowym atomem siarki, to brak jest pewnych dowodów na udział w koordynacji grupy tioeterowej metioniny i etioniny. Spośród badanych aminokwasów, najsłabsze kompleksy tworzy tauryna, co wynika z jej niskiej zasadowości. Wartość stałej trwałości kompleksu Cr/III/ z tauryną wynosi $\log \beta_1 = 3,62$, świadczy, że tauryna koordynuje jednokleszczowo poprzez atom azotu grupy aminowej, a grupa sufjonowa pozostaje nieskoordynowana. Widma w zakresie widzialnym kompleksów Ni/II/ z pozostałymi aminokwasami wykazują charakterystyczne pasma odpowiadające przejściom w polu oktaedrycznym.

Wartości stałych trwałości kompleksów Ni/II/ z badanymi aminokwasami
wyznaczone metodą potencjometryczną w tej pracy oraz przez innych autorów.

Aminokwas lub tioaminokwas jako ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	Warunki		Literatura
				siła jonowa μ [mol/dm ³]	Temp. K	
DL-Met	5,284	9,922	12,276	0,1	298	ta praca
DL-Etio	5,143	9,625	11,873	"	"	"
Tau	3,621			"	"	"
DL-Ambut	5,512	9,874	12,628	"	"	"
L -AspH	5,944	10,812	13,489	"	"	"
L -GluH	5,643	9,895	12,478	"	"	"
DL-Met	5,340	9,990	11,900	0,1	298	179
L-Ambut	5,50	9,98	13,17	0,1	293	239
L-AspH	6,60	11,93		0,12	248	240
L-GluH	5,34	9,34		0,12	298	240

Dla badanych aktaedrycznych kompleksów Ni/II/ o składzie 1:2 można zaproponować strukturę /XXVII/ :



Ni(L)₂ (XXVII)

R =

- | | |
|--|---------|
| -CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃ | dla Met |
| -CH ₂ -CH ₂ -S-C ₂ H ₅ | " Etio |
| -CH ₂ -CH ₃ | " Ambut |
| -CH-COOH | " AspH |
| -CH ₂ -CH ₂ -COOH | " GluH |

4. Charakterystyka trwałości kompleksów mieszanych Cr/III/ z badanymi aminokwasami.

Zastosowana w badaniach metoda potencjometryczna, przebieg krzywych miareczkowania /rys. 6 i 7, załącznik 5 /, wyliczenia wykonane przy użyciu programu MINQUAD doprowadziły do wykazania powstawania kompleksów Cr/III/ z obu ligandami typu: MAB i MHAB w badanych układach:

Cr/III/ - aminokwas/A/ - aminokwas /B/

gdzie:

1. A = DL-Met; B = DL-Etio, L-Cys, DL-Ambut, L-AspH, L-GluH
2. A = DL-Etio; B = L-Cys, DL-Ambut, L-AspH, L-GluH
3. B = L-Cys; B = DL-Ambut, L-Ser, L-Tre

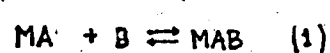
Wyliczone wartości stałych trwałości kompleksów mieszanych Cr/III/ są zestawione w tabeli 11.

Tabela 22

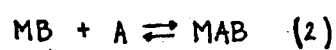
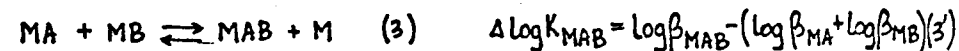
Wartości parametrów charakteryzujących trwałość kompleksów mieszanych powstających w układach: Cr/III/ - ligand/A/ - ligand/B/ - H₂O.

Badany układ ligand/A/ ligand /B/	$\log \beta_{MAB}$	$\log \beta_{MHAB}$	$\log K_{MAB}^{MA}$	$\log K_{MAB}^{MB}$	pK_{MHAB}^H	$\Delta \log K_{MAB}$	$\Delta \log K_{MHAB}$	$\log \chi_{MAB}$	Δ_{MAB}
Met - Etio	15,91	19,94	7,56	7,45	4,03	- 0,90	0,09	0,63	0,01
- - Cys	22,78	26,40	14,43		3,62		-0,59		
- - Ambut	16,25	20,06	7,90	7,41	4,00	- 0,94	-0,54	0,89	0,14
- - AspH	19,75	23,90	10,90	7,29	4,13	- 1,06		2,12	0,76
- - GluH	18,75	22,68	10,40	6,96	3,93	- 1,39	-0,25	2,52	0,95
Etio - Cys	22,86	26,73	14,40		3,87		-0,37		
- - Ambut	16,31	20,21	7,85	7,47	3,90	- 0,99	-0,50	0,86	0,13
- - AspH	19,84	24,08	11,38	7,38	4,24	- 1,08		2,15	0,77
- - GluH	18,82	22,75	10,36	7,03	3,93	- 1,43	-0,47	2,51	0,95
Cys - Ambut	23,01	26,85	14,17		3,84				
- - Ser	22,92	26,68	14,61		3,76				
- - Tre	22,80	26,61	14,63		3,81				

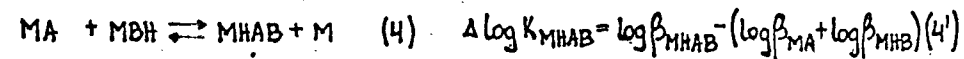
- 133 -



$$\log K_{MAB}^{MA} = \log \beta_{MAB} - \log K_{MA}^M \quad (1')$$



$$\log K_{MAB}^{MB} = \log \beta_{MAB} - \log K_{MB}^M \quad (2')$$



$$pK_{MHAB}^H = \log \beta_{MHAB} - \log \beta_{MAB} \quad (6)$$



$$\Delta_{MAB} = \log \beta_{calc} - \log \beta_{stat} \quad (7)$$

Na podstawie wartości stałych trwałości prostych kompleksów Cr/III/ /tab.9/ i mieszanych /tab.11/ w celu porównania trwałości kompleksów prostych i mieszanych wyliczyłem szereg parametrów charakteryzujących kompleksy mieszane. Wartości tych parametrów przedstawiłem w tabeli 22.

Poniżej tabeli zamieściłem równania /1-5/ z których wyliczyłem wartości parametrów. Szerszy opis przedstawionych parametrów przedstawiłem na str. 31 - 35.

Wartości $\log K_{MAB}^{MA}$ dla wszystkich badanych układów są większe od $\log K_{MA_2}^{MA}$ /patrz tab. 9 /, co świadczy że kompleksy MA preferują tworzenie kompleksów MAB niż MA_2 . Podobne porównanie $\log K_{MAB}^{MB}$ z wartościami $\log K_{MAB}^{MB}$ wskazywało, że w układach zawierających L-AspA lub L-GluH większa była tendencja do tworzenia kompleksów MB_2 niż MAB. W pozostałych układach łatwiej powstawały kompleksy MAB. Parametry $\Delta \log K_{MAB}$ i $\Delta \log K_{MHAB}$ wyrażają relacje między trwałością prostych i mieszanych kompleksów. Ujemne wartości $\Delta \log K_{MAB}$ wskazywały, że równowaga reakcji /3/ przesunięta jest w lewo. Parametr $\Delta \log K_{MHAB}$ dla mieszanego protonowanego kompleksu jest ujemny, z wyjątkiem układu Cr/III/-Met-Etio / $\Delta \log K_{MHAB} = 0,09$ /, co świadczyło o przesunięciu równowagi reakcji /4/ w lewo.

Wartości $\Delta \log K_{MAB}$ maleją w szeregu /dla ligandu /B/



W tym samym szeregu mała tendencja do tworzenia kompleksu mieszanego MAB. Różnice w tendencji do tworzenia mieszanego kompleksu można wyjaśnić destabilizacją wywołaną przez odpychanie i efekty steryczne podczas powstawania kompleksu mieszanego.

Wartości $\Delta \log K_{\text{MAB}}$ są mniejsze od $\Delta \log K_{\text{MHAB}}$ i wskazują, że kompleksy MHAB łatwiej powstają niż kompleksy MAB.

Dodatnie wartości stałej dysproporcjonacji $\log \chi_{\text{MAB}}$ dla badanych kompleksów świadczą, że równowaga reakcji /5/ przesunięta jest w prawo w kierunku tworzenia kompleksu MAB. Dodatnie wartości stałych stabilizacji Δ_{MAB} , określających różnicę pomiędzy wartością wyliczoną z danych eksperymentalnych, a obliczoną statystycznie, wskazują na wzrost trwałości mieszanych kompleksów w porównaniu do statystycznego przypadku.

Wg. Sigla^{142/}, ze statystycznych powodów wartości

$\Delta \log K_{\text{MAB}} > -0.4$, $\log \chi_{\text{MAB}} > 0.6$ i dodatnie wartości Δ_{MAB} wskazują na wzrost trwałości mieszanych kompleksów. W badanych układach w większości przypadków tylko wartości $\log \chi_{\text{MAB}} > 0.6$ i wartości Δ_{MAB} były dodatnie, co świadczy o umiarkowanej tendencji do tworzenia mieszanych kompleksów Cr/III/.

Potwierdzeniem powyżej przedstawionych obserwacji są wykresy procentowego udziału kompleksów w funkcji pH przedstawione na rys. 39 - 44.

Wykresy dla układów Cr/III/-Met-Etio /rys. 39 / lub - Ambut /rys. 41 / oraz Cr/III/-Etio-Ambut /rys. 43/ są podobne.

W układzie Cr/III/-Met-Etio dominowały kompleksy proste MHA i MHB w zakresie pH 1,8 - 2,8 i kompleksy mieszane, MHAB w zakresie pH 2,8-4,3, a powyżej pH 3,8 MAB. W układzie Cr/III/-Met-Ambut do pH 3,3 przeważały kompleksy MHA i MHB. Udział kompleksu MHAB /ok. 17 % przy pH 3,6/ jest niższy, niż kompleksów MA i MB, a powyżej pH 3,9 dominował kompleks MAB.

W układach Cr/III/-A-B /rys. 40 i 42/, gdzie A = Met lub Etio, a B = GluH największy był udział kompleksów MHA. MHB w zakresie pH 1,8 - 2,8, a w zakresie pH 2,8 - 4,3 MB /ok. 50 % przy pH 3,6 /, MHAB /ok. 20 %, pH = 3,3 /. Przy pH 4,3 udział MAB wynosił ok. 30 %.

Układy Cr/III/-A-B, gdzie A = Met lub Etio, a B = AspH /rys. 40 i 42/ charakteryzował znaczny udział kompleksów MB i MHAB w zakresie pH 1,8-3,4 powyżej pH 3,5 wzrastał gwałtownie udział MB₂, który osiągał przy pH 4,2 udział ok. 75 %. Udział kompleksu MAB nie przekraczał 10 %, a kompleksu MHAB wynosił ok. 57 % dla Etio i ok. 45 % dla Met.

W układach zawierających L-cysteinę występował podobny rozkład kompleksów /rys. 39, 41, 43 i 44/, w którym dominowały głównie kompleksy MHA i MHB oraz mieszane MAB i MHAB.

5. Charakterystyka trwałości kompleksów mieszanych Ni/II/ z badanymi aminokwasami.

Potencjometryczne badania kompleksów Ni/II/ z aminokwasami w układach:

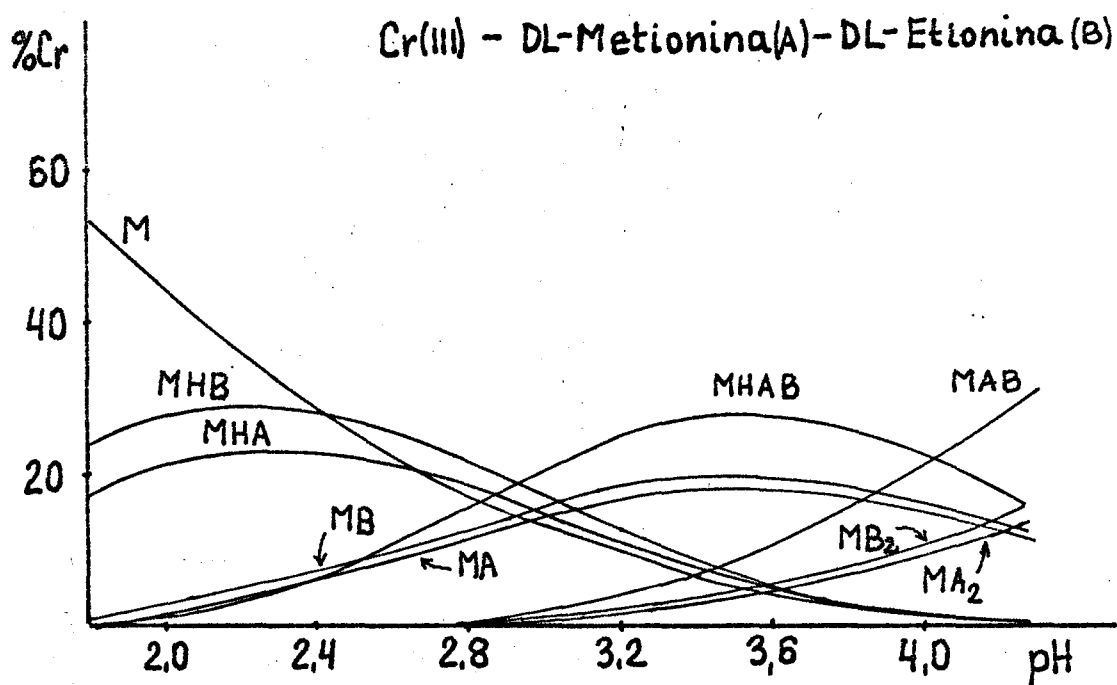
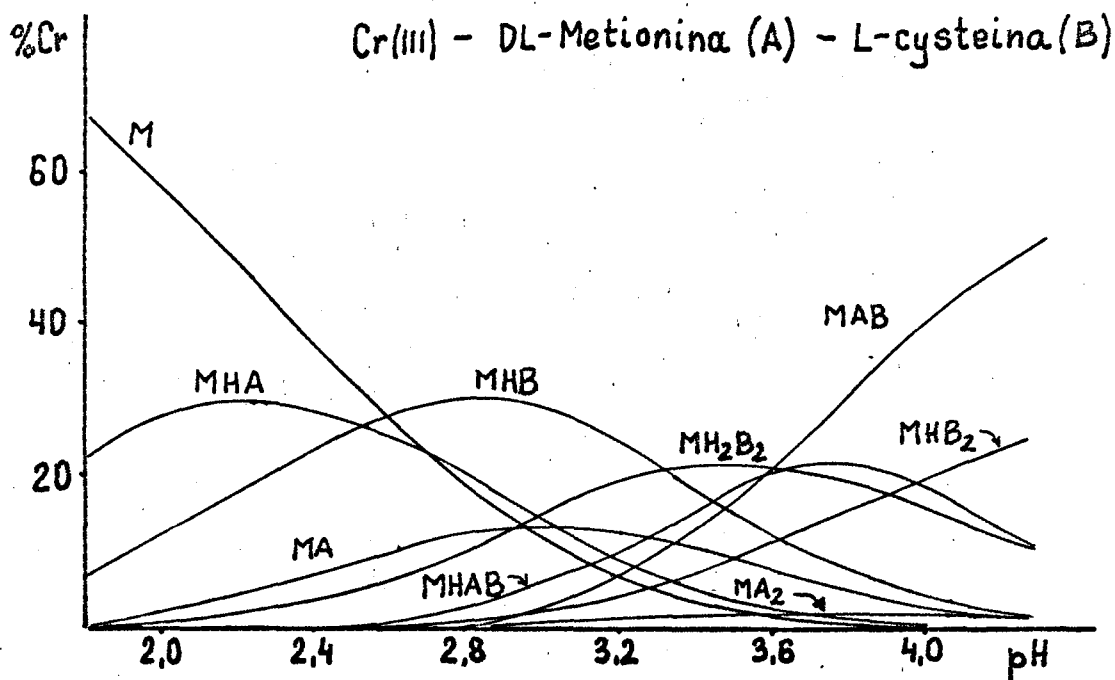
Ni/II/ - aminokwas /A/ - aminokwas /B/

gdzie

1. A = DL-Met B = DL-Etio, Tau, DL,Ambut, L-AspH, L-GluH

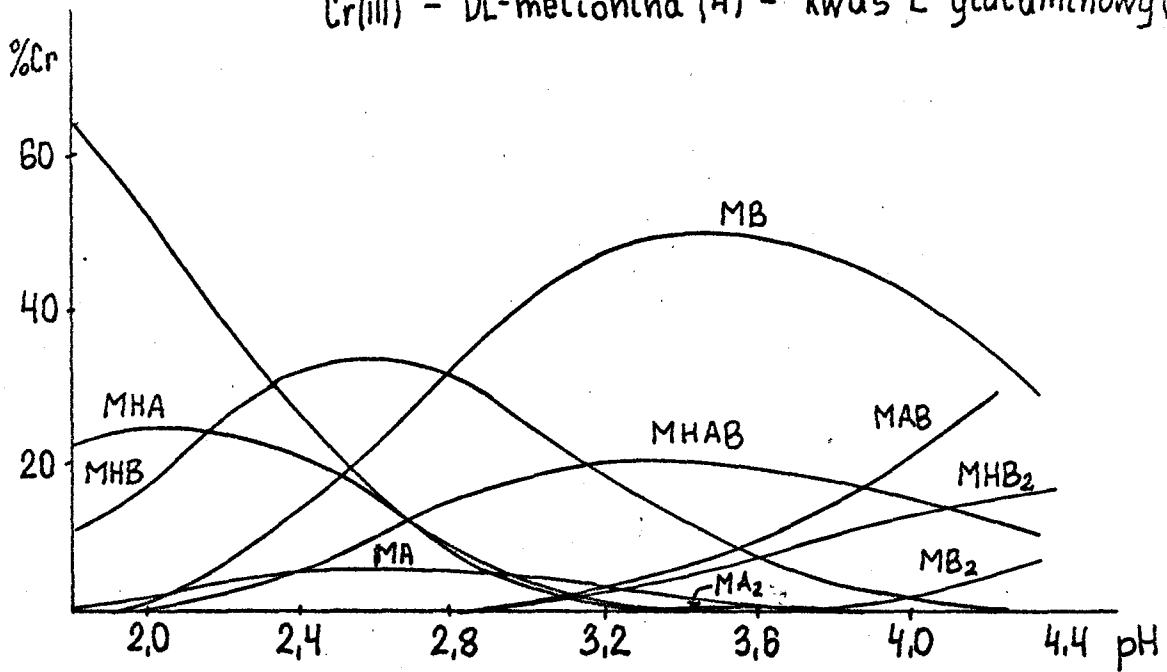
2. A = DL-Etio B = Tau, DL-Ambut, L-AspH, L-GluH

wykazały powstawanie kompleksów mieszanych typu MAB.

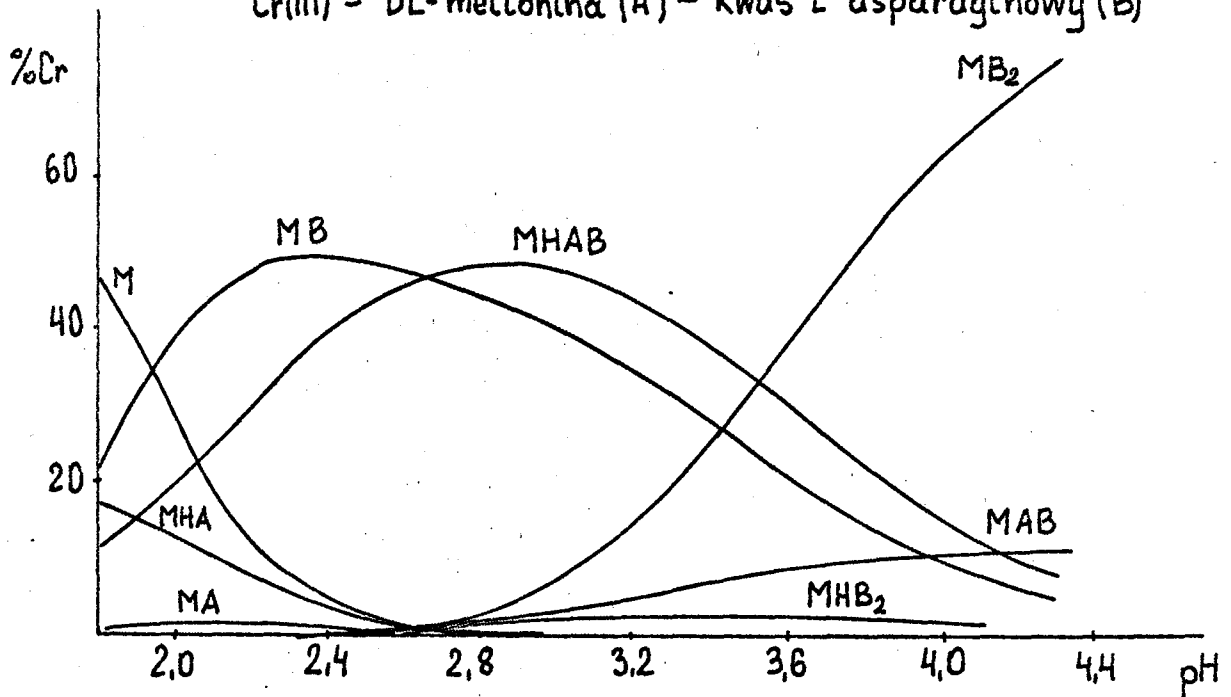


Rys. 39 Udział procentowy kompleksów w układach
 $\text{Cr(III)} - \text{ligand(A)} - \text{ligand(B)}$

Cr(III) - DL-metionina (A) - kwas L-glutaminowy (B)

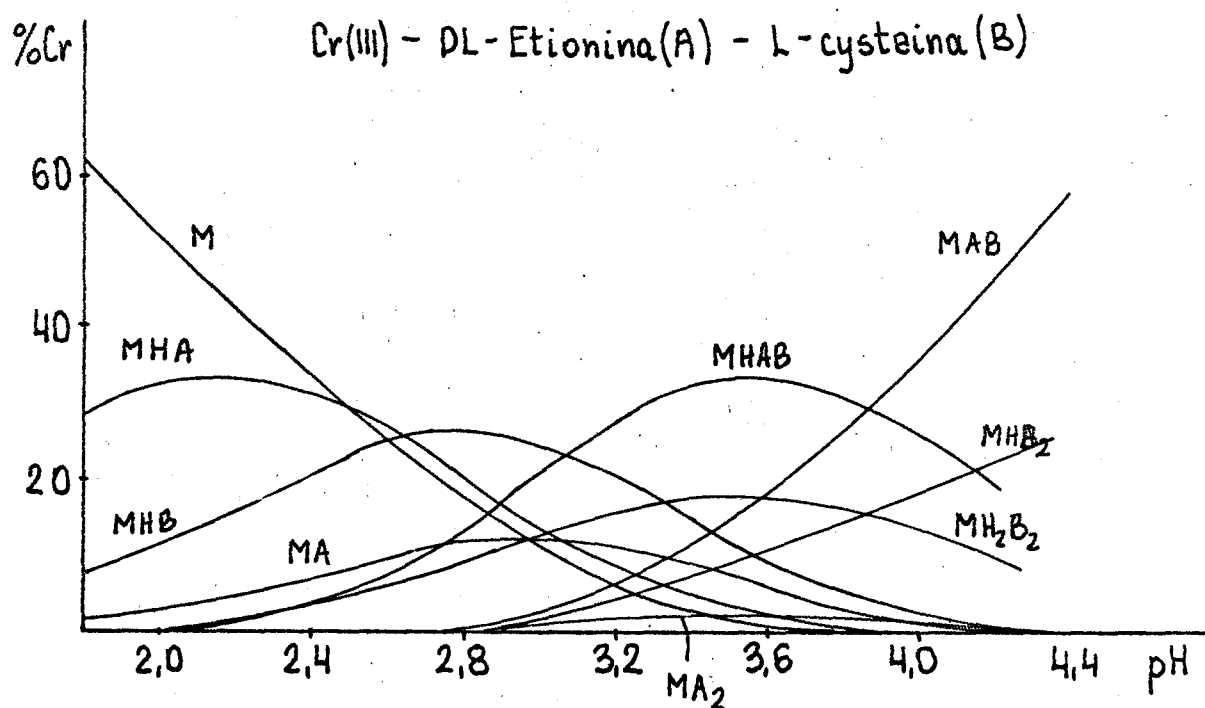
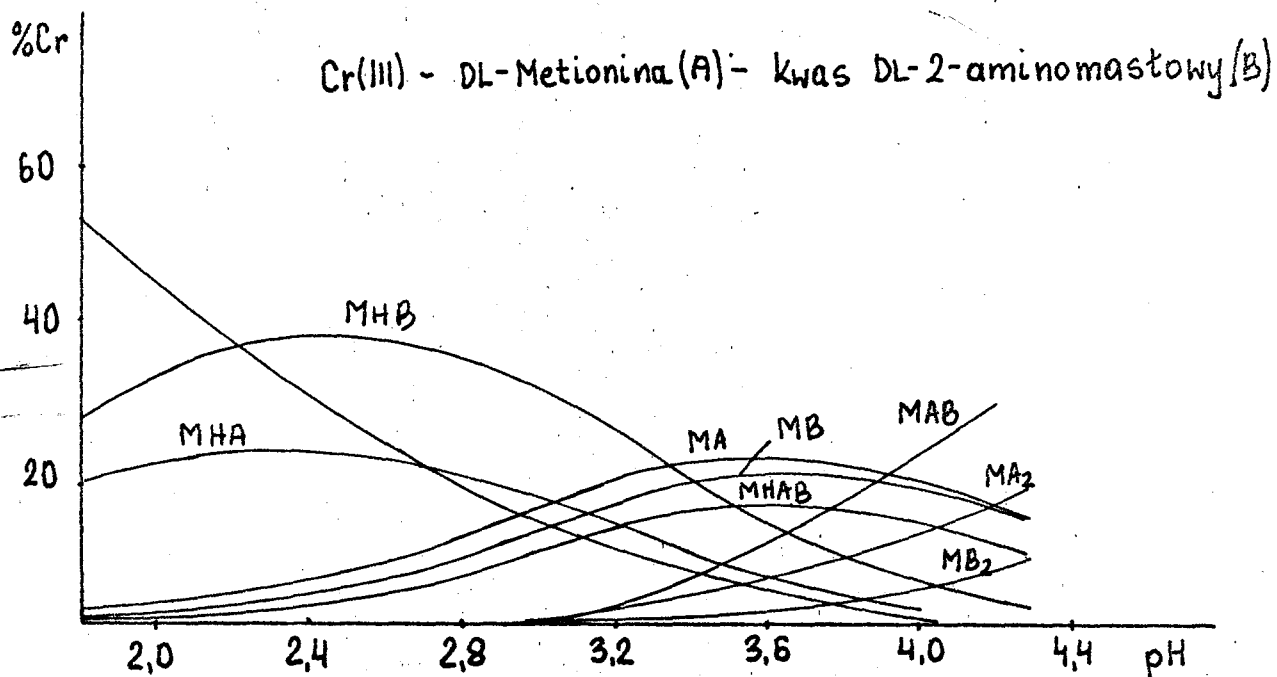


Cr(III) - DL-metionina (A) - kwas L-asparaginowy (B)

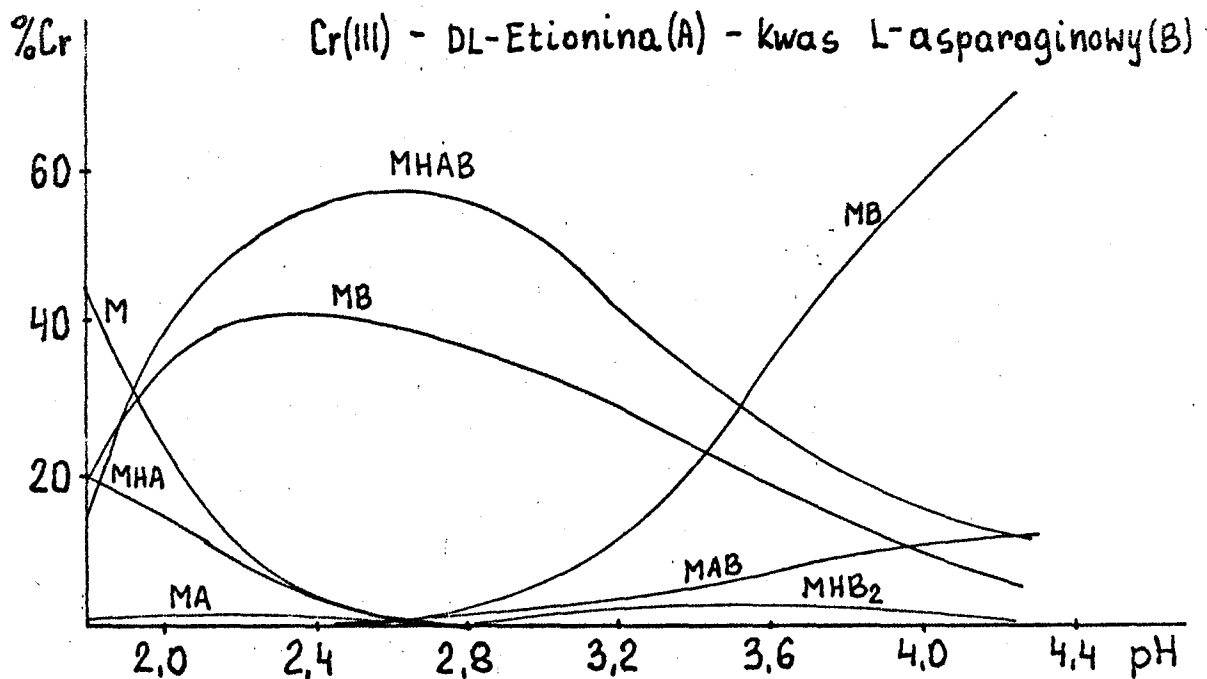
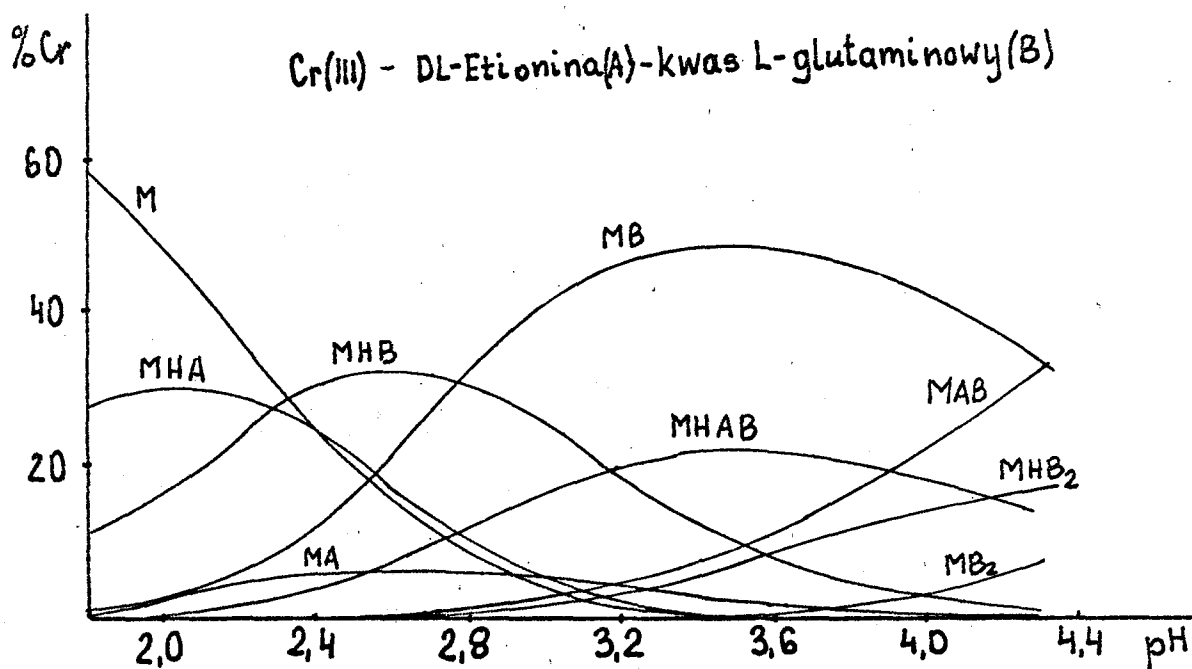


Rys.40 Udział procentowy kompleksów w układach :

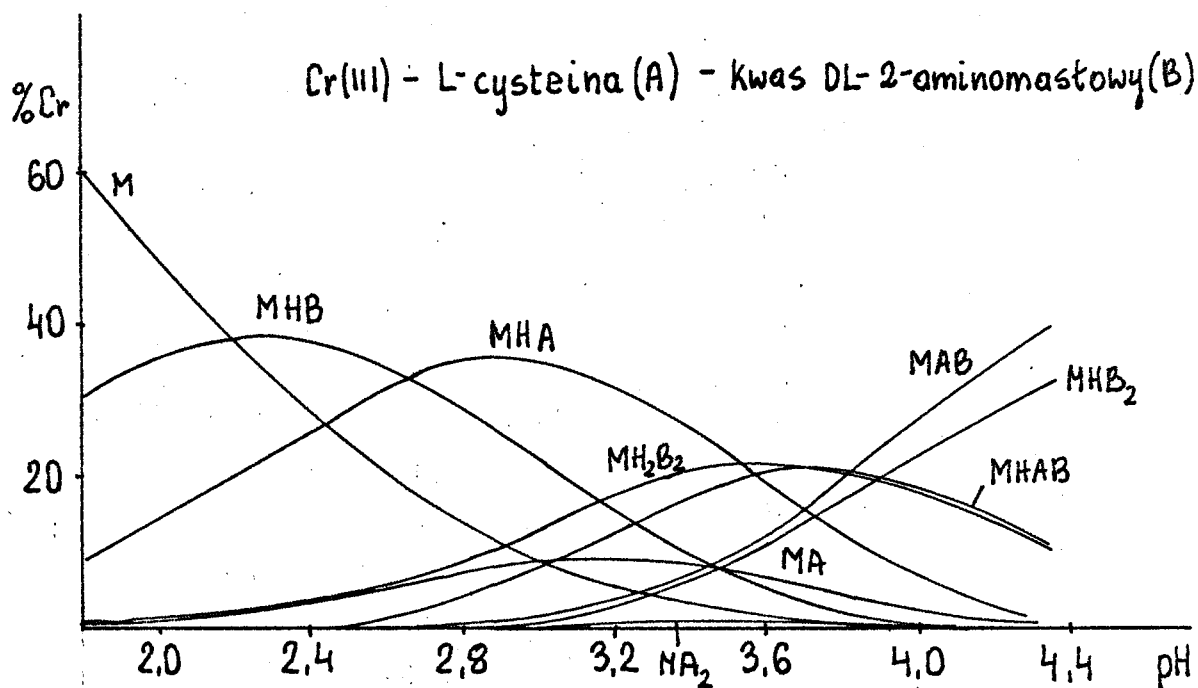
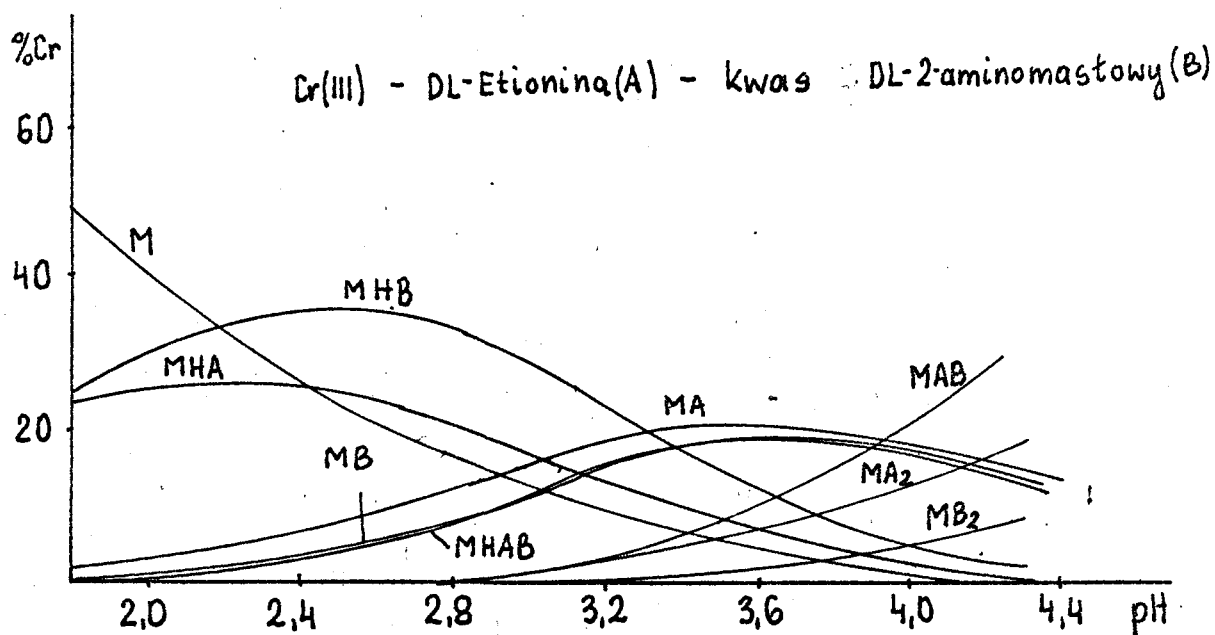
Cr(III) - Ligand (A) - ligand (B)



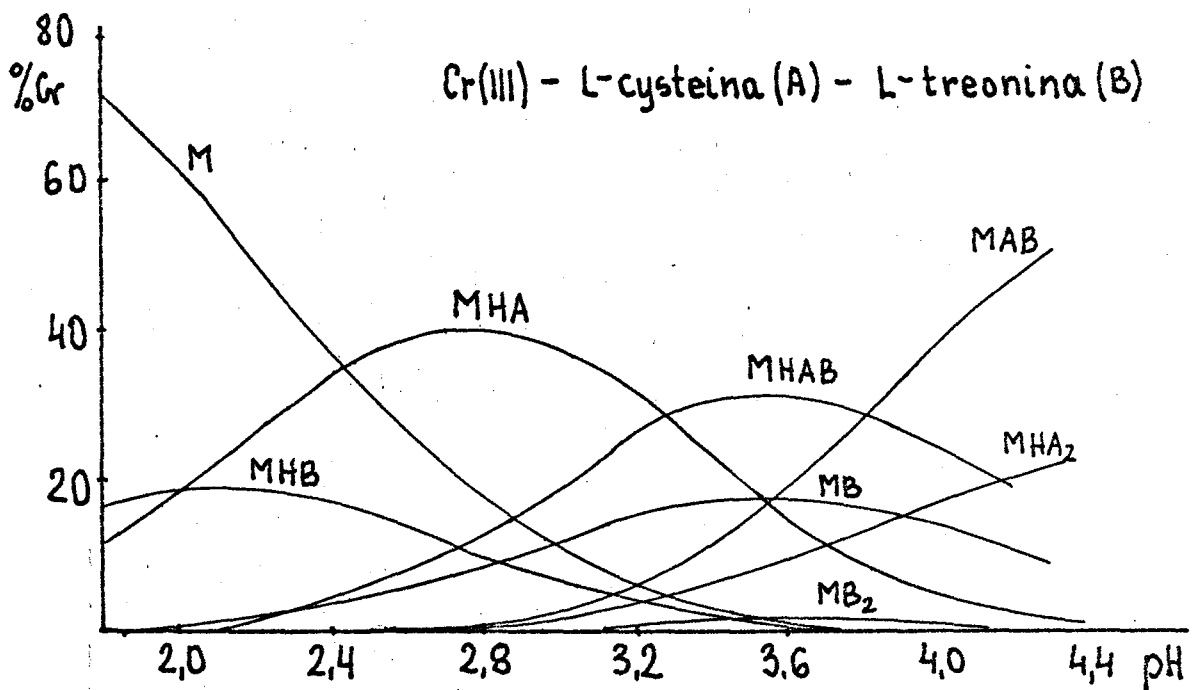
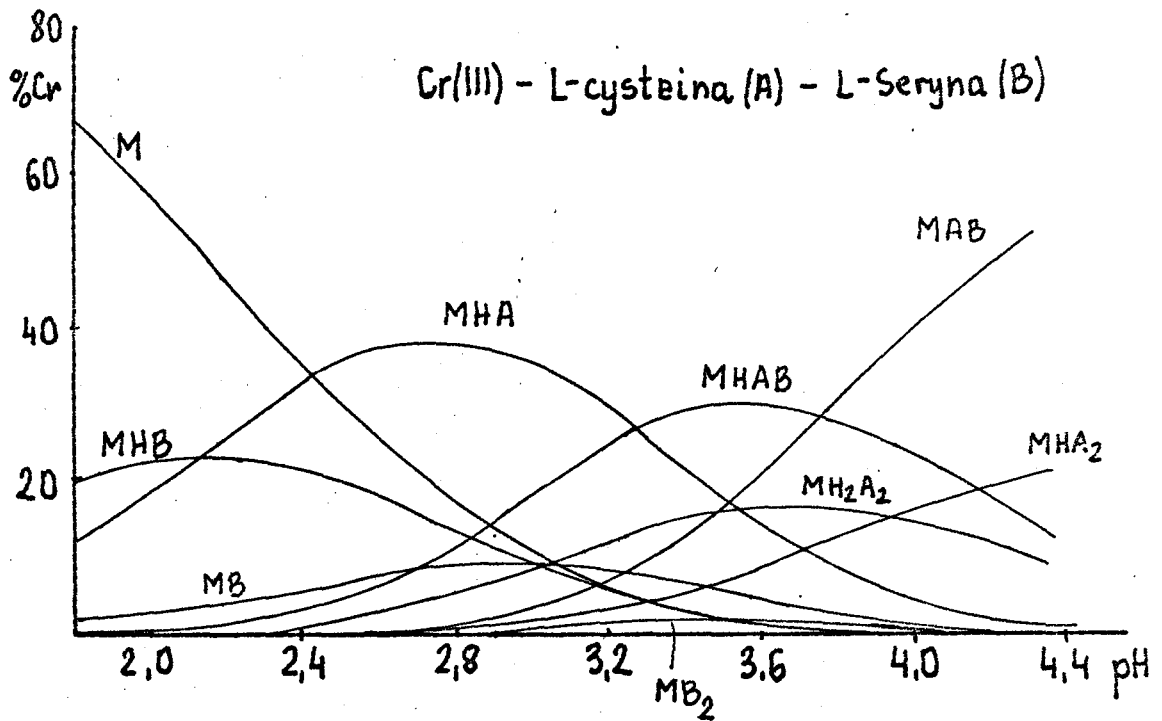
Rys. 41. Udział procentowy kompleksów w układzie Cr(III) - aminokwas(A) - aminokwas(B) w funkcji pH.



Rys. 42. Udział procentowy kompleksów w układzie
Cr(III) - aminokwas(A) - aminokwas(B) w funkcji pH



Rys. 43 Udział procentowy kompleksów w układzie
Cr(III) - aminokwas (A) - aminokwas (B) w funkcji pH



Rys. 44. Udział procentowy kompleksów w układzie
 $\text{Cr(III)} - \text{aminokwas (A)} - \text{aminokwas (B)}$
 w funkcji pH

O powstawaniu takich kompleksów świadczył przebieg krzywych miareczkowania /rys. 10 i 11, załącznik 6 / oraz wyniki wyliczeń wg programu MINIQAD.

Wyliczone wartości stałych trwałości zestawione są w tabeli 12.

W tabeli 23 przedstawiłem wyznaczone z równań / 1 - 4 / wartości parametrów charakteryzujących tworzenie mieszanych kompleksów.

Porównanie wartości $\log K_{MAB}^{MA}$ i $\log K_{MAB}^{MB}$ z odpowiednimi wartościami $\log K_{MA_2}^{MA}$ i $\log K_{MB_2}^{MB}$ /tab. 10/ wskazuje, że w układach : Ni/II/ - Met - Etio lub - Tau oraz Ni/II/ - Etio - Tau większa jest zdolność tworzenia z kompleksu MA kompleksów MA_2 , niż MAB. W układach z L-AspH również łatwiej powstaje kompleks MB_2 , niż MAB.

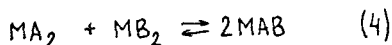
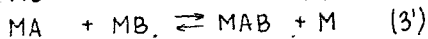
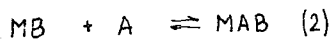
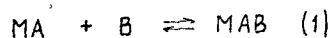
Ujemne wartości $\Delta \log K_{MAB}$ i dodatnie wartości stałej dysproporcjonacji $\log \chi_{MAB}$ świadczą o przesunięciu równowagi reakcji /3/ w lewo, a reakcji /4/ w prawo, co wskazuje, że kompleksy MAB łatwiej powstają w reakcji /4/ niż /3/.

Nieznacznie ujemne wartości stałych stabilizacji Δ_{MAB} wykazywały spadek trwałości kompleksów mieszanych w porównaniu do przypadku statystycznego. Tylko dla układów Ni/II/ - Etio - AspH lub -GluH wartości Δ_{MAB} były dodatnie.

~~125210-23~~

Wartości parametrów charakteryzujących trwałość kompleksów mieszanych
powstających w układach NI/II/ - ligand/A/ - ligand /B/ - H₂O.

Badany układ ligand/A/ ligand/B/	$\log \beta_{MAB}$	$\log K_{MAB}^{MA}$	$\log K_{MAB}^{MB}$	$\Delta \log K_{MAB}$	$\log \chi_{MAB}$	Δ_{MAB}
Met - Etio	9,88	4,60	4,74	- 0,55	0,21	- 0,19
" - Tau	9,03	3,75	5,41	0,13		
- Ambut	10,04	4,76	4,53	- 0,76	0,28	- 0,16
- Asph	10,54	5,26	4,60	- 0,69	0,35	- 0,13
- GluH	10,10	4,82	4,46	- 0,83	0,38	- 0,11
Etio - Tau	8,82	3,63	5,20	0,06		
- Ambut	9,94	4,80	4,43	- 0,72	0,38	- 0,13
- Asph	10,52	5,38	4,58	- 0,57	0,60	0,01
- GluH	9,98	4,84	4,34	- 0,81	0,44	0,08



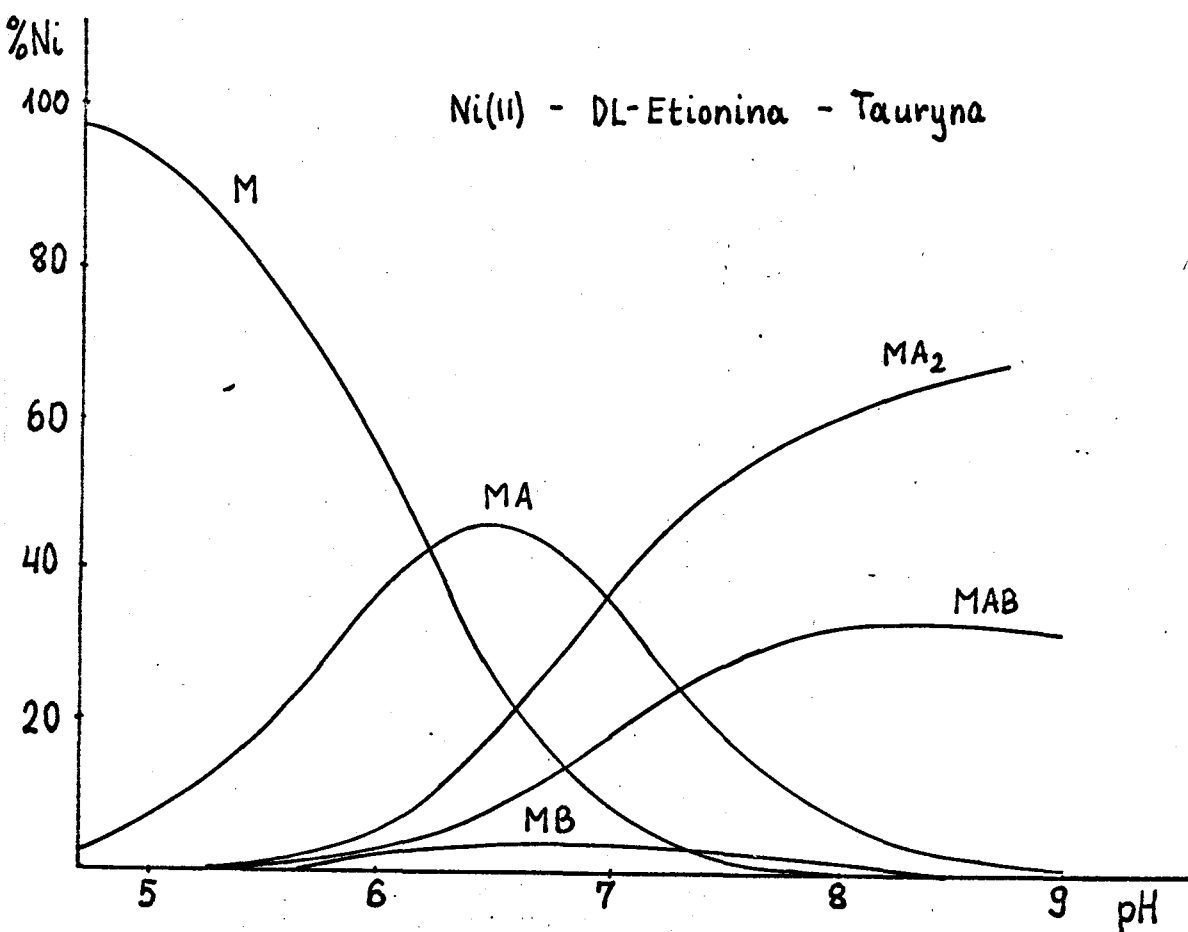
$$\log K_{MAB}^{MA} = \log \beta_{MAB} - \log K_{MA}^M \quad (1')$$

$$\log K_{MAB}^{MB} = \log \beta_{MAB} - \log K_{MB}^M \quad (2')$$

$$\Delta \log K_{MAB} = \log \beta_{MAB} - (\log \beta_{MA} + \log \beta_{MB}) \quad (3'')$$

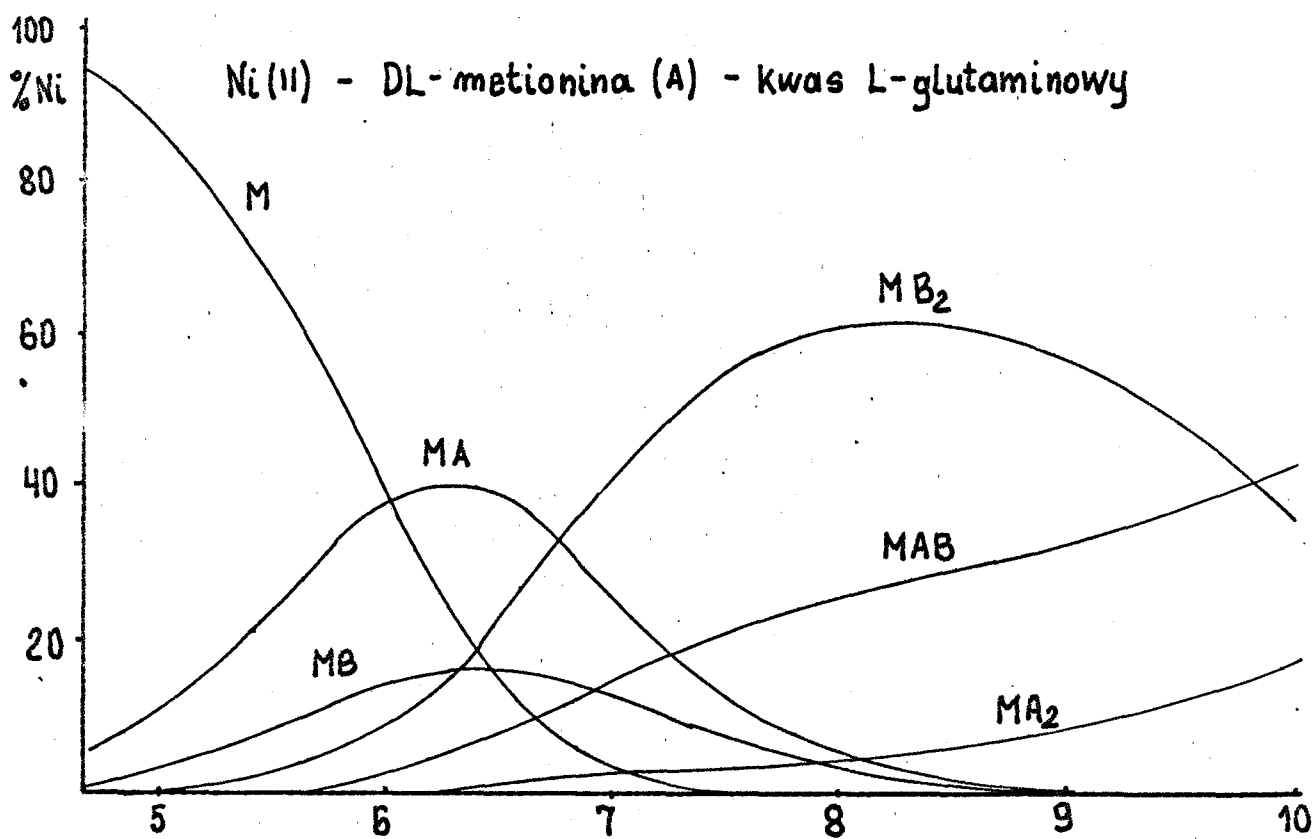
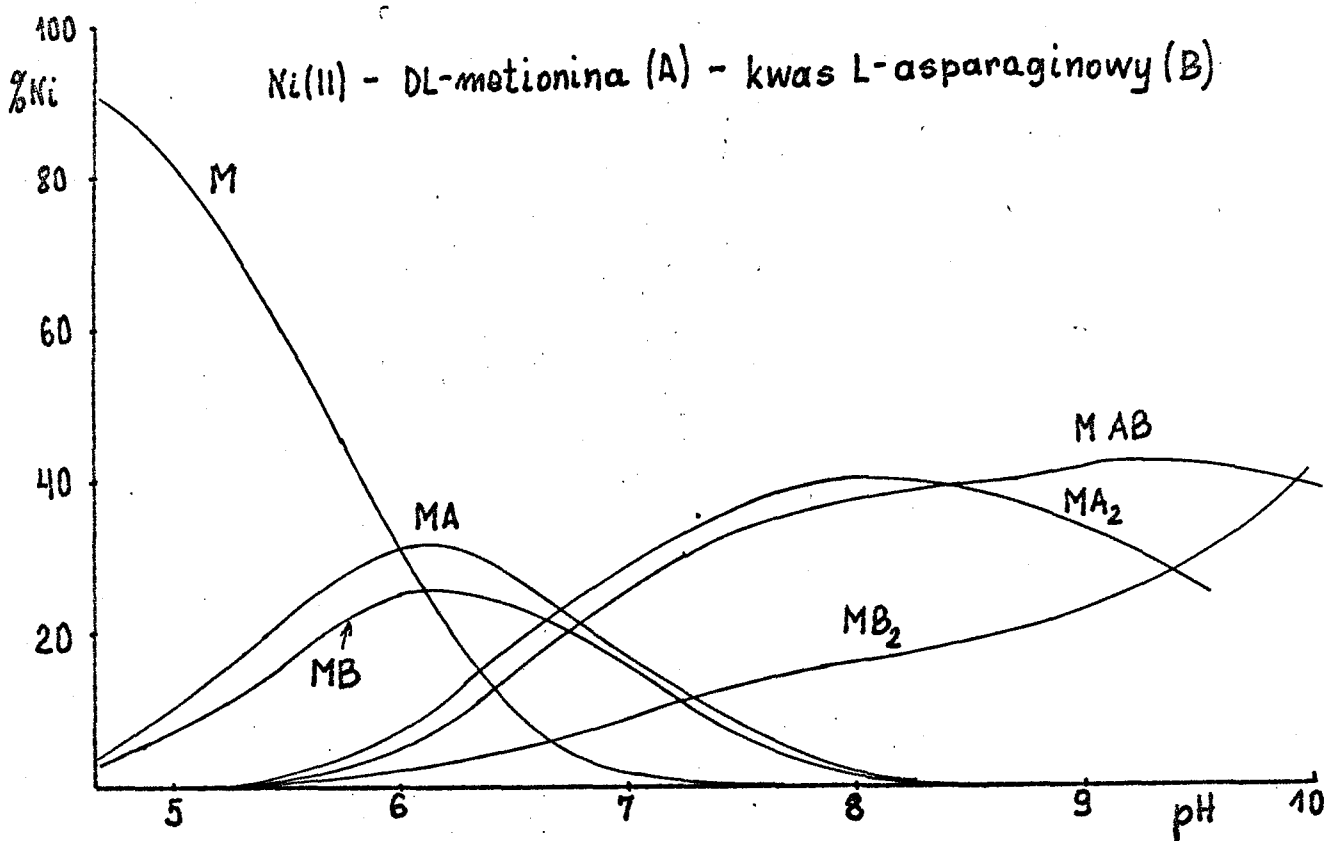
$$\log \chi_{MAB} = 2 \log \beta_{MAB} - (\log \beta_{MA_2} + \log \beta_{MB_2}) \quad (4')$$

Otrzymane wartości parametrów $\Delta \log K_{MAB}$, $\log \chi_{MAB}$ i Δ_{MAB} są typowe dla układów, w których dominującymi kompleksami są kompleksy proste, a kompleksy mieszane występują w średnich i niskich stężeniach. Potwierdzeniem tego wniosku są wykresy procentowego udziału kompleksów w funkcji pH dla badanych układów przedstawione na rys. 45 - 49.

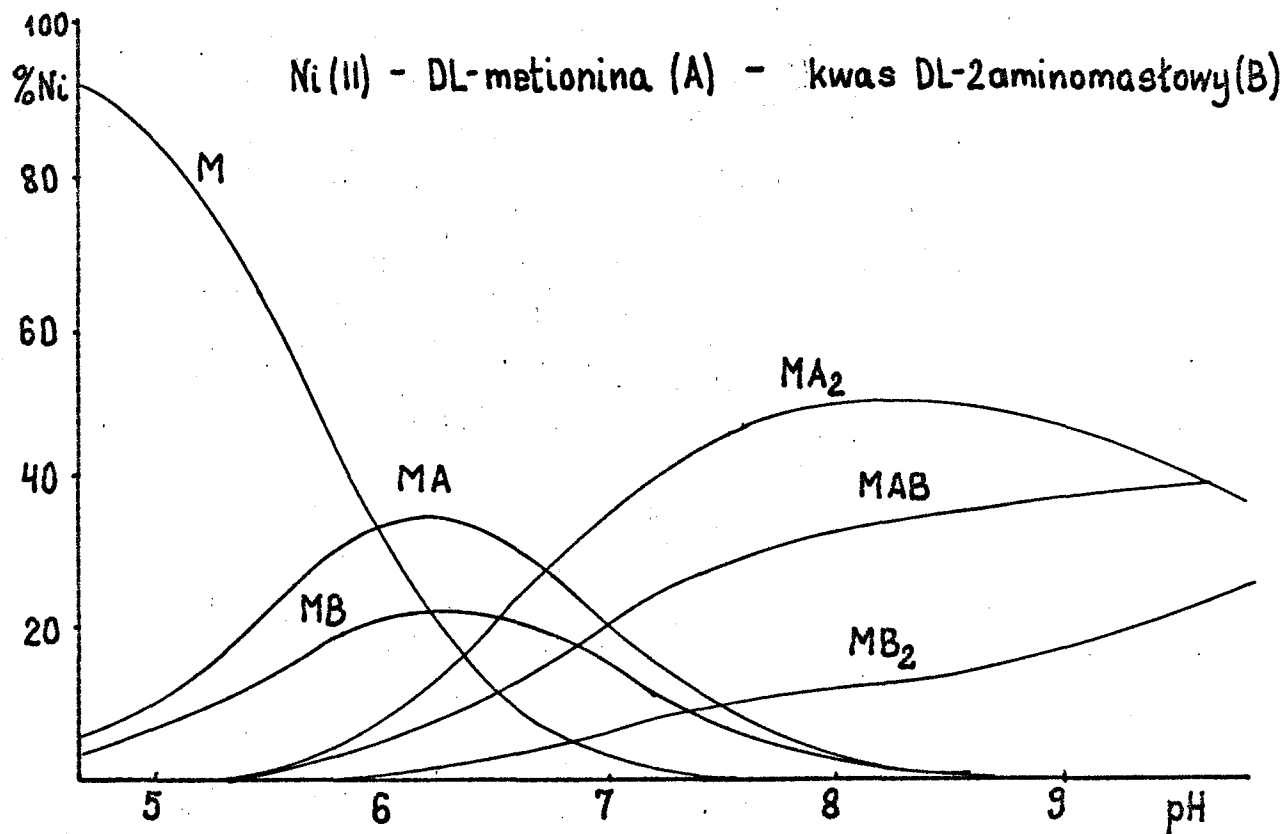
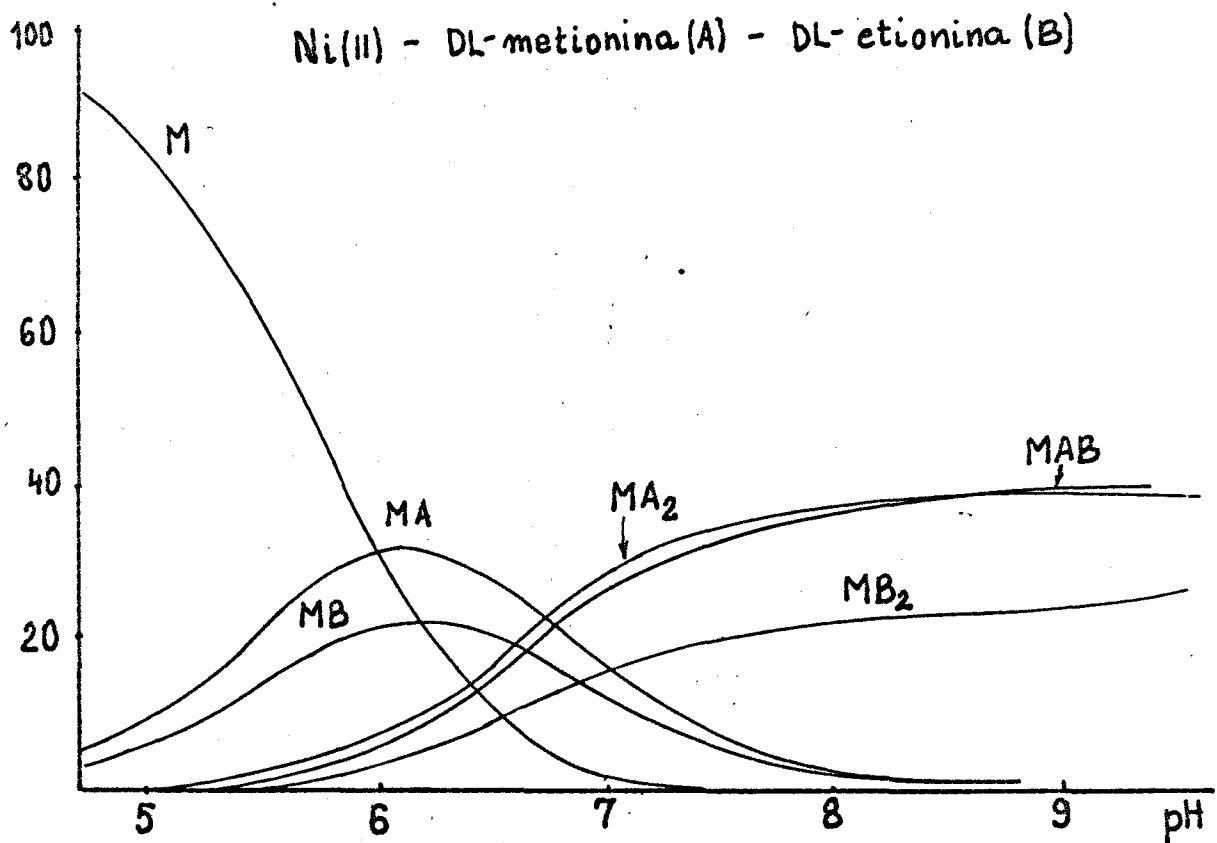


Rys. 45 Udział procentowy kompleksów w układach: Ni/II/-DL-Etionina - tauryna - H_2O w funkcji pH.

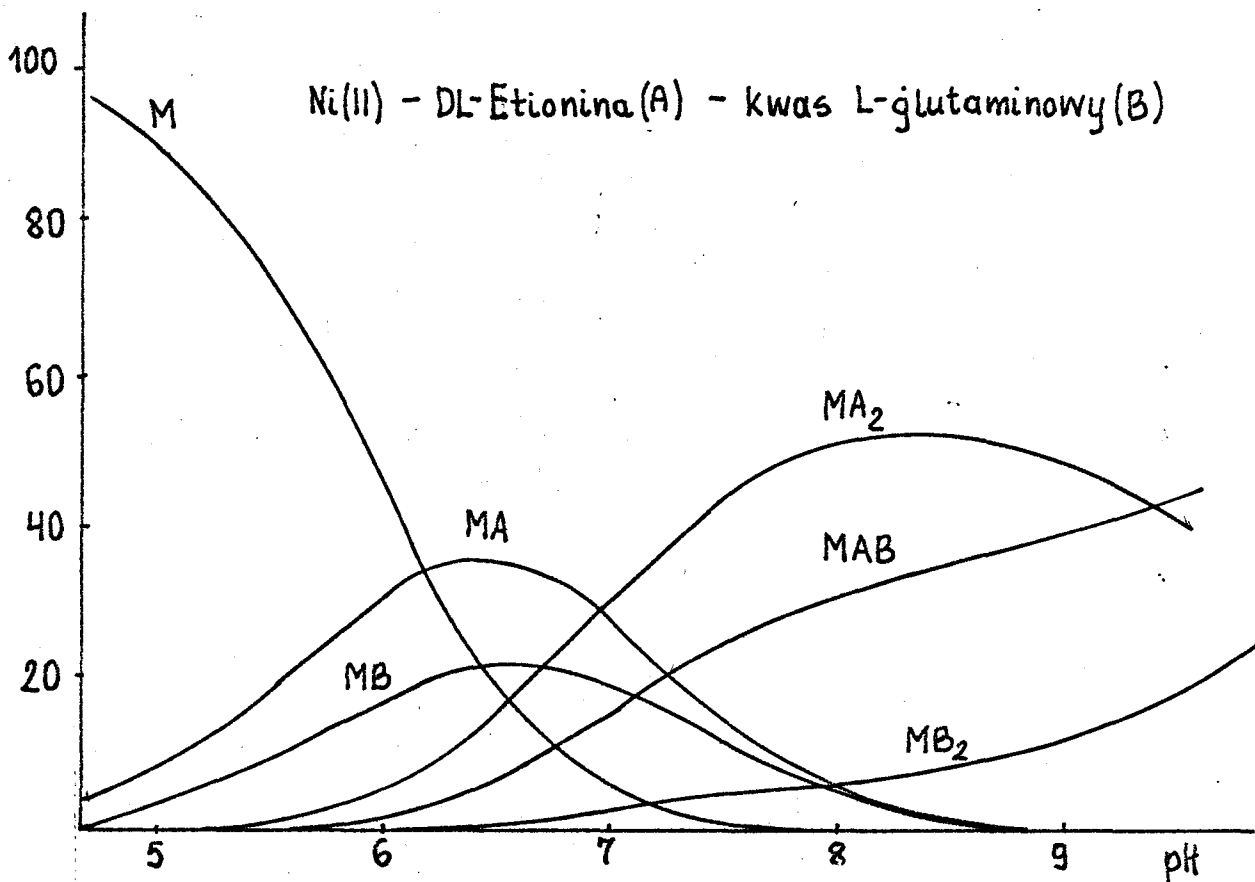
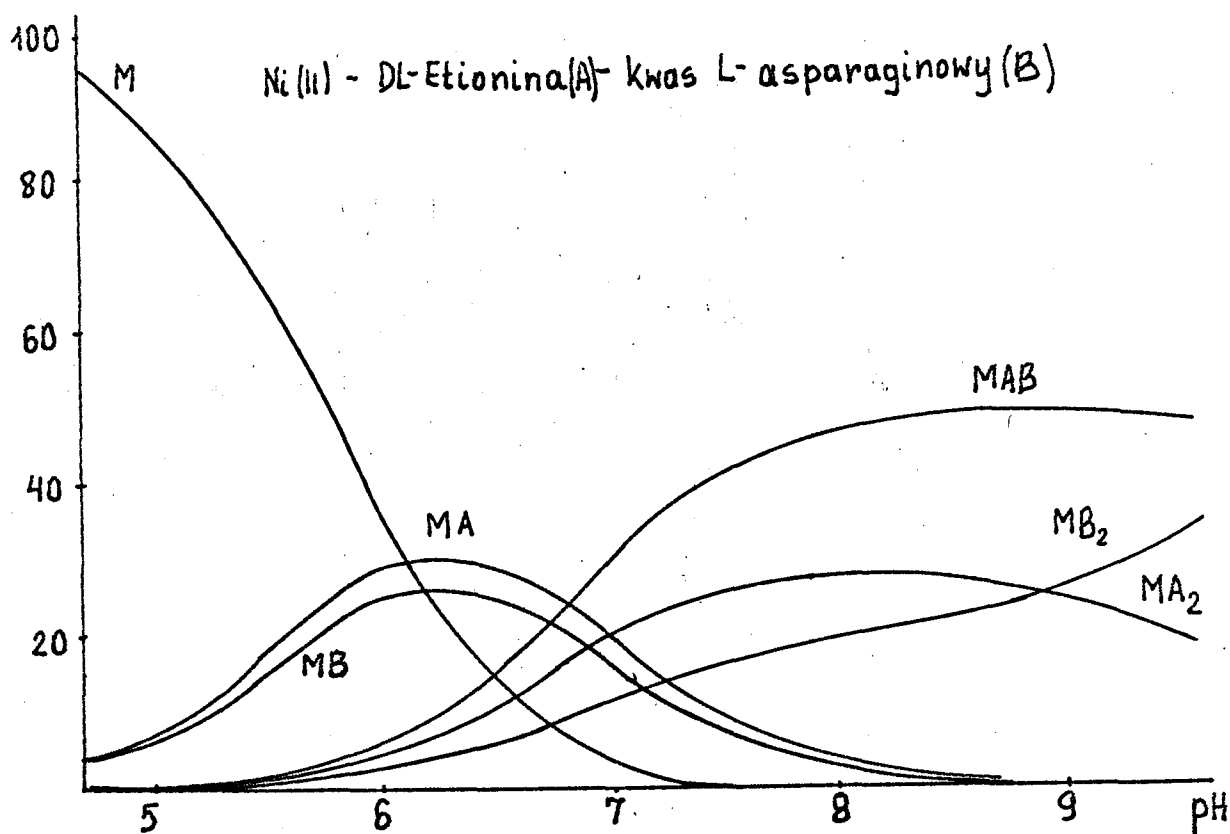
Jedynie w układach Ni/II/-Met-AspH lub -Etio /rys.46 i 47/ oraz Ni/II/-Etio-AspH lub -Ambut /rys. 48 i 49 / stężenie kompleksów mieszanych MAB dla niektórych zakresów pH przewyższa stężenie kompleksów prostych. W pozostałych układach stężenie kompleksów mieszanych jest na średnim poziomie.



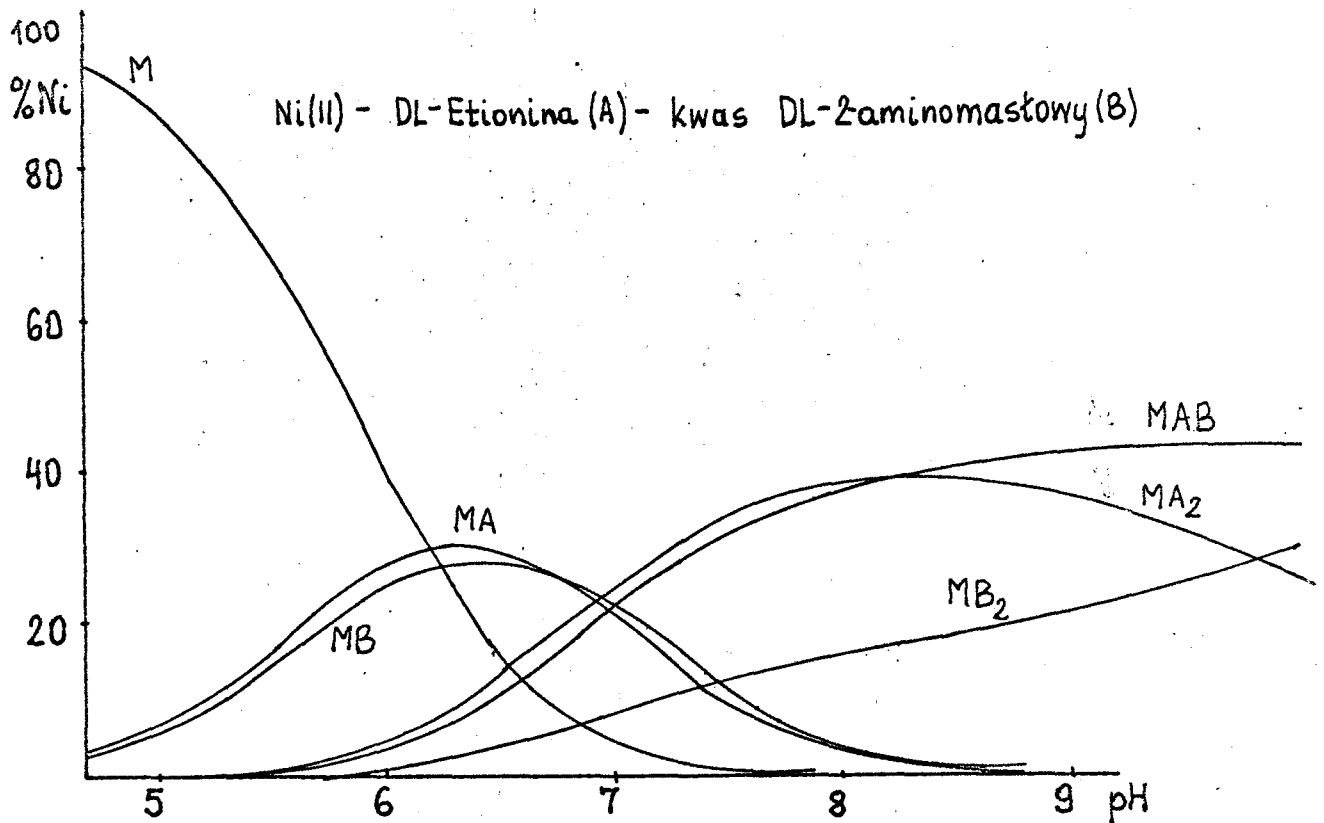
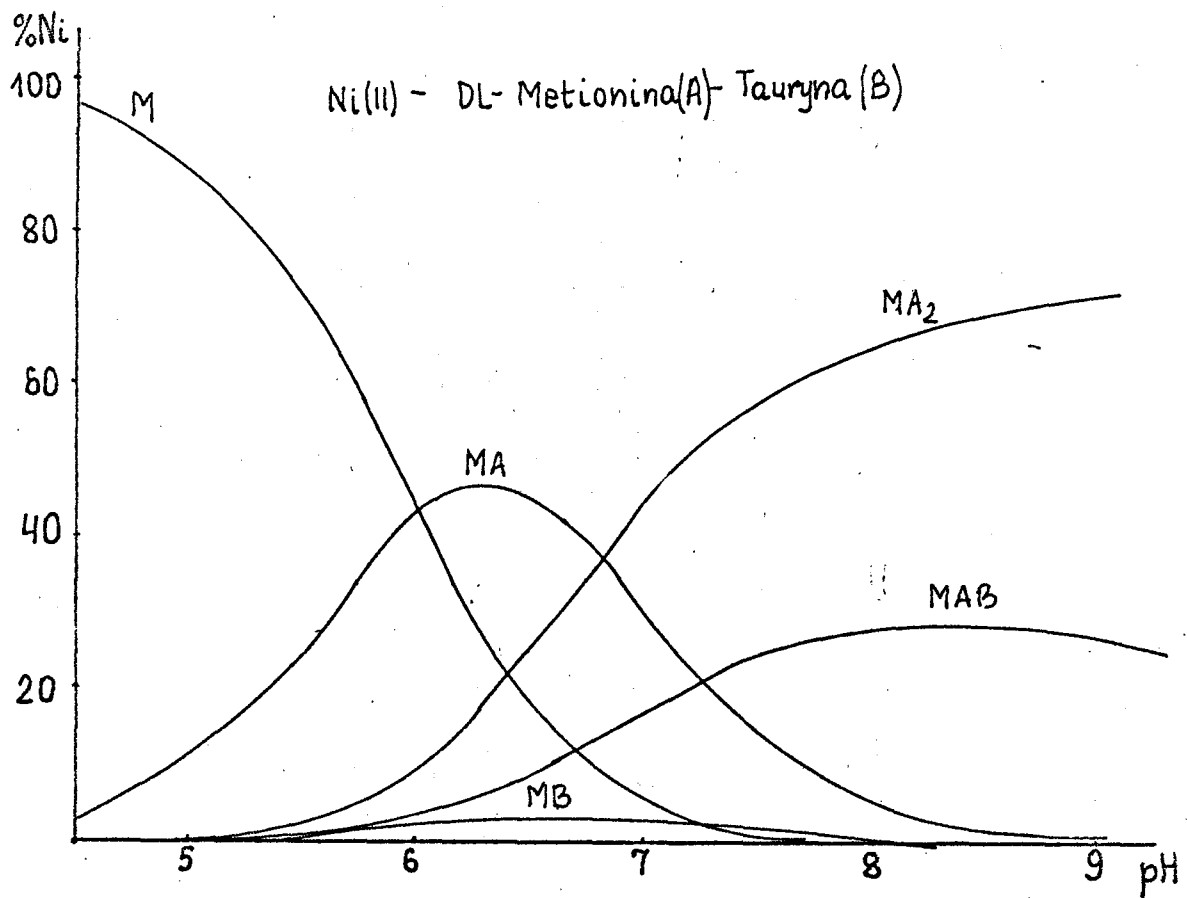
Rys. 46 Udział procentowy kompleksów w układach:
 $\text{Ni(II)} - \text{ligand(A)} - \text{ligand(B)}$ w funkcji pH



Rys. 47 Udział procentowy kompleksów w układach:
 $\text{Ni(II)} - \text{Ligand(A)} - \text{Ligand(B)}$ w funkcji pH



Rys. 48 Udział procentowy kompleksów w układzie
Ni(II) - aminokwas (A) - aminokwas (B) w funkcji pH



Rys.49 Udział procentowy kompleksów w układach Ni(II) - aminokwas (A) - aminokwas (B) w funkcji pH

6. Struktura krystalicznych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami.

Wyniki mikroanalizy i badań derywatograficznych potwierdziły tworzenie kompleksów $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser i L-Tre, oraz kompleksu $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys} /_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a analiza widm IR pozwoliła ustalić udział poszczególnych grup funkcyjnych aminokwasów w koordynacji z jonami w Cr/III/.

Na podstawie analizy widm IR stwierdziłem koordynację jonu Cr/III/ poprzez atomy tlenu grupy karboksylowej i atomu azotu grupy aminowej w kompleksach $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, oraz poprzez atomy tlenu, azotu i siarki w przypadku kompleksu $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Przemawiały za tym następujące fakty:

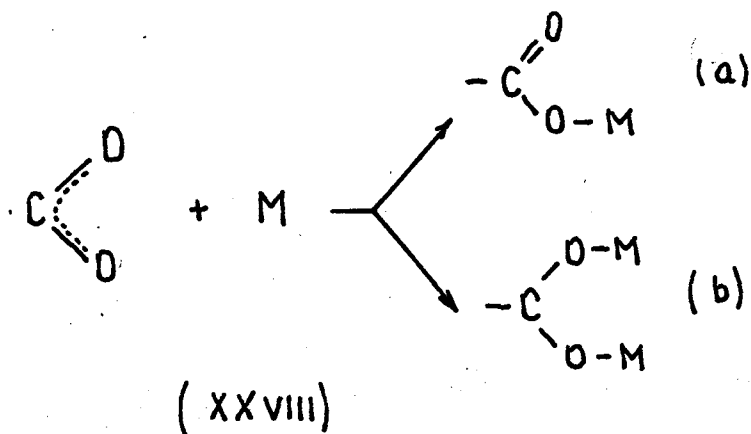
1. Powstanie w widmach kompleksów pasma drgań rozciągających wiązania metal - azot $\check{\nu} / \text{Cr} - \text{N} /$ i metal - tlen $\check{\nu} / \text{Cr} - \text{O} /$
2. Zmniejszenie częstości drgań rozciągających grupy karbonylowej $\check{\nu} / \text{C} = \text{O} /$ w porównaniu z cząsteczkami wolnych aminokwasów.
3. Zmiany położenia drgań rozciągających symetrycznych $\check{\nu} / \text{COO}^- /$ i asymetrycznych $\check{\nu}_a / \text{COO}^- /$ grupy karboksylowej w porównaniu z cząsteczkami wolnych aminokwasów.
4. Podwyższenie częstości drgań rozciągających symetrycznych $\check{\nu}_s / \text{NH}_2 /$ i obniżenie częstości drgań rozciągających asymetrycznych $\check{\nu}_a / \text{NH}_2 /$ grupy aminowej w porównaniu z cząsteczkami wolnych aminokwasów.

Powyższe zmiany świadczą o tworzeniu w kompleksach aminokwasów wiązania Cr - tlen i Cr - azot.

5. Brak zmian położenia pasm drgań rozciągających ν /S-CH₃ / ν /S-CH₂ /, drgań rozciągających symetrycznych ν_s /C-S/ i asymetrycznych ν_a /C-S/ w widmach kompleksów DL-metioniny i DL-etioniny w porównaniu z wolnymi cząsteczkami aminokwasów wyklucza udział siarki tioeterowej w wiązaniu z jonem Cr/III/.

6. Zmiany położenia pasma drgań rozciągających symetrycznych wiązania węgiel - siarka ν_s /C-S/ wskazuje na udział w wiązaniu jonu Cr/III/ siarki grupy tiolowej L-cysteiny.

Wg. Nakamoto^{32,240/} oraz Mc Auliffa^{65,241/} wartość różnicy między częstością drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych grupy karboksylowej Δ_{COO^-} w kompleksach aminokwasów świadczy o typie koordynacji jonu metalu z grupą karboksylową /struktura XVIII/, asymetrii wiązania C-O i mocy wiązania M-O. Im większa jest wartość Δ_{COO^-} , tym większy jest charakter kowalencyjny wiązania M-O i podwójny charakter wiązania C = O.



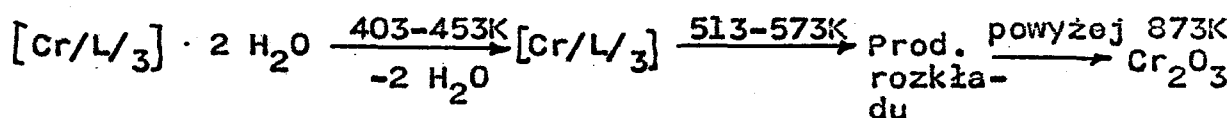
W przypadku badanych aminokwasów i ich kompleksów z Cr/III/ wartości Δ_{COO^-} wynoszą 160 - 185 cm⁻¹ dla wolnych aminokwasów, a dla kompleksów wzrastają średnio o ok. 60 cm⁻¹ i wynoszą 200 - 250 cm⁻¹. Największe wartości Δ_{COO^-} występują w kompleksach metioniny /250 cm⁻¹ /, cysteiny /240 cm⁻¹ / i etioniny /200 cm⁻¹ /, co świadczy o wysokim stopniu kowalencyjności

wiązania tlen - chrom w tych kompleksach.

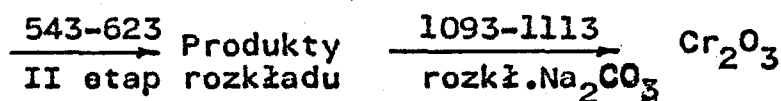
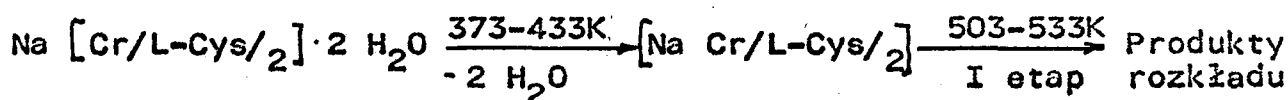
Na podstawie wykonanych badań dotyczących trwałości termicznej otrzymanych kompleksów stwierdziłem, że :

1. Podczas rozkładu termicznego kompleksów można wyróżnić dwa etapy: pierwszy dotyczy odłączenia dwóch cząsteczek wody, drugi dotyczy przzerwania wiązań aminokwas - chrom stopienia i rozkładu cząsteczek aminokwasu.
2. Podczas rozpadu kompleksów Cr/III/ z tioaminokwasami produktami gazowymi są SO_2 i CO_2 a z aminokwasami CO_2 .
3. Końcowym produktem rozkładu wszystkich kompleksów Cr/III/ prowadzonymi do temp. 1273 K jest Cr_2O_3 .

Rozpatrując otrzymane wyniki i dane literaturowe^{242,243/} zaproponowałem następujące schematy rozkładu kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami :

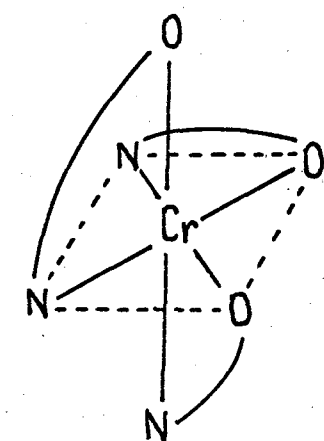


gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser i L-Tre

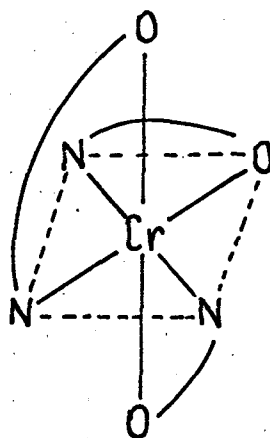


Na podstawie uzyskanych absorpcyjnych widm elektronowych kompleksów $[\text{Cr/L/}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ /rys.26/ oraz danych literaturowych^{244/} można przyjąć, że kompleksy te występują w postaci izomeru fac /cisN, cisO /, ze względu na sposób koordynacji atomów azotu i tlenu z jonem centralnym o barwie czerwonej /XXIX/, który nazywany jest formą - β .

Kompleksy Cr/III/ z aminokwasami o składzie 1:3 mogą także występować w postaci izomeru mer /cis N, trans O /
/forma - α / /XXX/ o barwie fioletowej. Widmo elektronowe formy - α wykazuje pewne rozszczepienie pasma 570-580 nm; także rozszczepienie nie występuje w widmie formy - β .
Nie stwierdziłem powstawania izomeru mer dla kompleksów $[Cr /L/_3] \cdot 2 H_2O$.

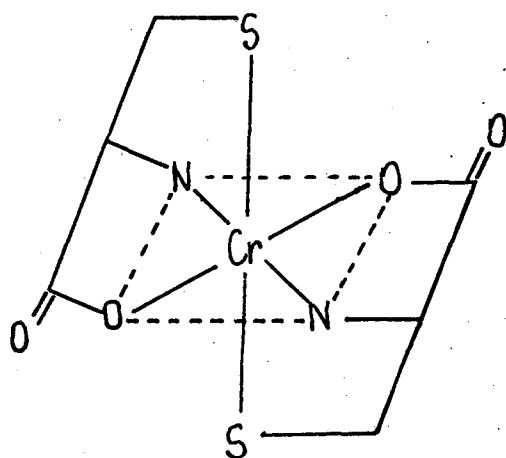


CrL_3 (forma β)
fac (cisN, cisO)
(XXIX)

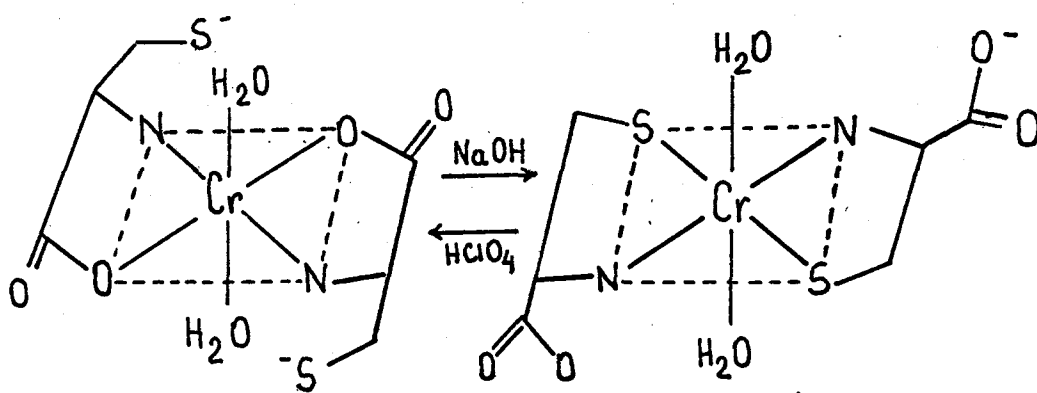


CrL_3 (forma α)
mer (cisN, transO)
(XXX)

Analiza elektronowych widm absorpcyjnych krystalicznego kompleksu $Na [Cr/L-Cys/_2] \cdot 2 H_2O$ /rys.27/, widma produktów chromatograficznego rozdzielania na kolumnie wypełnionej żywicą Sephadex A-25 mieszaniny reakcyjnej zawierającej kompleksy Cr/III/ z L-cysteiną /rys. 28/ oraz dane literaturowe^{235,30,134/} wskazują, że w kompleksie $Na[Cr/L-Cys/_2] \cdot 2 H_2O$ w roztworze wodnym przy pH 7 przypuszczalnie występuje trójkleszczowa koordynacja L-cysteiny /XXI/. Udział atomu siarki w koordynacji potwierdza także pasmo przy 274 nm w widmie UV . Widmo wykonane po zakwaszeniu roztworu /pH = 2/ wskazuje na zmianę koordynacji cysteiny i udział w koordynacji grup karboksylowej i aminowej /XXXII/, a widmo kompleksu wykonane po zobojętnieniu roztworu /pH = 7,0/ wskazuje na udział w koordynacji grupy aminowej i tiolowej cysteiny /XXXIII/.



$\text{Cr}(\text{L-Cys})_2$
kompleks fioletowy
(XXXI)



$\text{Cr}(\text{L-Cys})_2$
kompleks czerwony
(XXXII)

$\text{Cr}(\text{L-Cys})_2$
kompleks fioletowy
(XXXIII)

VII. WNIOSKI Z BADAŃ

W oparciu o wykonane badania doświadczalne i obliczenia matematyczne można sformułować następujące wnioski: ogólne:

1. Wykazano metodą potencjometryczną, że jony Cr/III/ tworzą z badanymi aminokwasami w roztworach wodnych kompleksy proste o składzie:

ML, MHL i ML_2 gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-Ser, L-Tre

MHL, MHL_2 i MH_2L_2 gdzie L = L - Cys

ML, ML_2 i MHL_2 gdzie L = L - AspH

ML, MHL, ML_2 i MHL_2 gdzie L = L - GluH

oraz kompleksy mieszane o składzie :

MAB i MHAB

powstające w układach Cr/III/ - aminokwas/A/ - aminokwas/B/
gdzie

1. A = DL-Met B = DL-Etio, L-Cys, DL-Ambut, L-AspH i L-GluH
2. A = DL-Etio B = L-Cys, DL-Ambut, L-AspH i L-GluH
3. A = L-Cys B = DL-Ambut, L-Ser, L-Tre

2. Wykazano metodą potencjometryczną, że jony Ni/II/ tworzą z badanymi aminokwasami w roztworach wodnych kompleksy proste o składzie :

ML, ML i ML_3 gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL-Ambut, L-AspH i L-GluH

ML gdzie L = Tau

oraz kompleks mieszany o składzie:

MAB

powstające w układach Ni/II/ - aminokwas/A/ - aminokwas /B/
gdzie :

1. A = DL-Met B = DL-Etio, Tau, DL-Ambut, L-AspH i L-GluH

2. B = DL-Etio B = Tau, DL-Ambut, L-AspH i L-GluH.

3. Metoda spektrofotometryczna badania kompleksów pozwoliła tylko stwierdzić tworzenie się prostych kompleksów Cr/III/ i Ni/II/ o składzie 1:1 i 1:2 z badanymi aminokwasami. Wartości stałych trwałości $\log \beta$ kompleksów prostych wyznaczone metodą spektrofotometryczną są zgodne z wartościami wyznaczonymi potencjometrycznie. W oparciu o przejścia elektronowe występujące w widmach badanych kompleksów stwierdzono powstawanie kompleksów Cr/III/ i Ni/II/ o symetrii oktaedrycznej.

4. Stałe trwałości $\log \beta$ kompleksów prostych Ni/II/ wyznaczono z danych potencjometrycznych i spektrofotometrycznych w oparciu o metody graficzne, a wynik metody potencjometrycznej uściślono metodą numeryczną, przy użyciu programu MINIQAD. Stałe trwałości $\log \beta$ kompleksów prostych Cr/III/ wyznaczono graficznie z danych spektralnych, natomiast stałe trwałości $\log \beta$ kompleksów prostych i mieszanych Cr/III/ oraz kompleksów mieszanych Ni/II/ wyznaczono z danych potencjometrycznych, stosując program MINIQAD. Program MINIQAD pozwolił dobrać optymalny model kompleksów występujących w danym zakresie stężeń i pH, który najlepiej pasuje do otrzymanych danych eksperymentalnych.

O dobrym dopasowaniu danego modelu kompleksów do danych eksperymentalnych świadczą niewielkie wartości odchylenia standardowego stałych trwałości $\log \beta$ kompleksów.

5. Na podstawie wartości stałych trwałości $\log \beta$ kompleksów prostych można stwierdzić, że jony Cr/III/ tworzą z badanymi aminokwasami trwałe kompleksy z dużym udziałem kompleksów protonowanych. Trwałość kompleksów prostych Cr/III/ rośnie na ogół zgodnie ze wzrostem zasadowości grupy aminowej aminokwasów w szeregu:



Większa trwałość kompleksów prostych Cr/III/ z L-GluH, L-AspH i L-Cys wynika z możliwości występowania trójkleszczowej koordynacji tych aminokwasów / L-AspH, L-GluH/ lub obecnością grupy tiolowej cysteiny o dużej zasadowości. Potwierdzają taką koordynację widma UV. Pozostałe aminokwasy koordynują z jonem Cr/III/ dwukleszczowo z udziałem grupy aminowej i karboksylowej. W badanych kompleksach nie stwierdzono udziału w koordynacji grupy tioeterowej DL-metioniny i DL-etioniny.

6. Wartości stałych trwałości kompleksów prostych $\log \beta$ Ni/II/ z badanymi aminokwasami wskazują na dwukleszczową koordynację aminokwasów z udziałem grupy aminowej i karboksylowej.

7. —Wartości parametru $\Delta \log K_{\text{MAB}}$, stałej dysproporcjonacji $\log \chi_{\text{MAB}}$ stałej stabilizacji Δ_{MAB} , stałych trwałości kompleksów mieszanych MAB $\log \beta_{\text{MAB}}$ i MHAB $\log \beta_{\text{MHAB}}$, a także wykresy procentowego udziału badanych kompleksów w funkcji pH wskazują, że tendencje do tworzenia kompleksów mieszanych w badanych układach jest średnia, z przewagą do tworzenia kompleksu MHAB niż MAB. Stężenie kompleksów mieszanych w badanych układach jest porównywalne, ze stężeniem niektórych kompleksów prostych.

8. Podobna analiza wartości parametrów $\Delta \log K_{\text{MAB}}$, $\log \chi_{\text{MAB}}$ i Δ_{MAB} dla kompleksów mieszanych Ni/II/ wykazała, że tendencja do tworzenia mieszanych kompleksów w badanych układach jest niska. Stężenie mieszanych kompleksów Ni/II/ jest niższe od stężenia niektórych kompleksów prostych.
9. W oparciu o wyniki mikroanalizy i metody derywatograficznej ustalono wzór syntetyzowanych stałych krystalicznych kompleksów $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gdzie L = DL-Met, DL-Etio, DL,Ambut, L-Ser i L-Tre oraz $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Analiza widm IR stałych kompleksów pozwoliła ustalić dwukleszczową koordynację aminokwasów w kompleksie $[\text{Cr} / \text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ z udziałem grupy aminowej i grupy karboksylowej oraz trójkleszczową koordynację L-cysteiny w kompleksie $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
10. Widma w zakresie widzialnym roztworów stałych kompleksów wykazały, że kompleks $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ze względu na sposób koordynacji atomów azotu i tlenu z jonem centralnym, występuje w postaci izomeru fac /cis N, cis O / /forma β /, który posiada barwę czerwoną. Widmo roztworu kompleksu $\text{Na} [\text{Cr} / \text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ przy pH = 7 wskazuje na trójkleszczową koordynację chromu /III/. W środowisku kwaśnym koordynacja nieodwracalnie zmienia się, widmo wskazuje na udział w koordynacji grupy NH_2 i COOH .
11. Wyznaczone wartości stałych trwałości badanych kompleksów prostych i mieszanych Cr/III/ i Ni/II/ mogą znaleźć zastosowanie do symulacyjnych badań wieloskładnikowych układów zawierających biometale i bioligandy występujące w organizmach żywych.

12. Wyniki badania stałych krystalicznych kompleksów Cr/III/ z badanymi aminokwasami mogą znaleźć zastosowanie w opracowaniu dodatków paszowych zawierających kompleksy aminokwasów z jonami metali, które znacznie ułatwiają przyswajanie danego mikroelementu.
13. Opracowano metodę polarograficznego oznaczenia śladowych ilości chromu z wykorzystaniem polarografii zmiennoprądowej fali prostokątnej. Metodę zastosowano do oznaczania śladowych zawartości chromu w barwnikach stosowanych do produkcji kosmetyków.

VIII. STRESZCZENIE.

Metodą potencjometryczną badano proste i mieszane kompleksy Cr/III/ oraz Ni/II/ powstające w układach:

Cr/III/ - aminokwas/A/ - aminokwas /B/ - H₂O, gdzie :

1. A = DL-metionina/Met/; B = DL-etionina /Etio/, L-cysteina /Cys/, kwas DL-2-aminomasłowy /Ambut/, kwas L-asparaginowy /AspH/, kwas L-glutaminowy /GluH/.

2. A = Etio ; B = Cys, Ambut, AspH, GluH.

3. A = Cys ; B = Ambut, L-seryna /Ser/, L-treonina /Tre/ oraz układach Ni/II/ - aminokwas /A/ - aminokwas/B/ - H₂O, gdzie:

1. A = Met ; B = Etio, tauryna /Tau/ Ambut, AspH, GluH.

2. A = Etio; B = Tau, Ambut, AspH, GluH.

W układach zawierających jony Cr/III/ stwierdzono tworzenie się nieopisanych kompleksów mieszanych MAB i MHAB oraz kompleksów prostych ML, MHL i ML₂ gdzie L = Met, Etio, Ambut, Ser i Tre

MHL, MHL₂ i MH₂L₂ gdzie L = Cys

ML, ML₂ i MHL₂ gdzie L = AspH

ML, MHL, ML₂ i MHL₂ gdzie L = GluH

W układach zawierających jony Ni/II/ stwierdzono tworzenie się nieopisanych kompleksów mieszanych MAB, oraz prostych:

ML, ML₂ i ML₃, gdzie L = Met, Etio, Ambut, GluH i AspH

ML gdzie L = Tau.

W oparciu o dane doświadczalne wyznaczono wartości liczbowe stałych trwałości tych kompleksów. Wartości stałych trwałości kompleksów prostych i mieszanych Cr/III/ oraz kompleksów

mieszanych Ni/II/ wyznaczono numerycznie, a kompleksów prostych Ni/II/ wyznaczono metodą graficzną i uściślono metodą numeryczną. W metodzie numerycznej wykorzystano program MINQUAD opracowany przez Gansa i wsp., który przekształcono i przystosowano do obliczeń na maszynie ODRA 1305. Małe wartości odchylenia standardowego otrzymane dla stałych trwałości w metodzie numerycznej potwierdziły słuszność obranych modeli występowania kompleksów prostych i mieszanych w danym zakresie pH i stężeń. Otrzymane wartości stałych trwałości kompleksów prostych i mieszanych Cr/III/ i Ni/II/ wskazują na dużą trwałość badanych kompleksów. Wartości stałych trwałości kompleksów prostych Cr/III i Ni/II/ zostały potwierdzone w badaniach spektralnych wykonanych dla tych samych układów. Wyniki badań spektrofotometrycznych pozwoliły także wyciągnąć wnioski dotyczące oktaedrycznej budowy badanych kompleksów oraz określić udział poszczególnych grup funkcyjnych aminokwasów w koordynacji z jonami Cr^{3+} lub Ni^{2+} . Wykazano że trwałość kompleksów prostych Cr/III/ wzrasta ze wzrostem zasadowości aminokwasów. Stwierdzono możliwość trójkleszczowej koordynacji AspH i GluH, udział siarki tiolowej cysteiny oraz dwukleszczową koordynację pozostałych aminokwasów w kompleksach prostych Cr/III/ z udziałem grupy aminowej i karboksylowej aminokwasu. Wyniki otrzymanych stałych trwałości kompleksów prostych Ni/II/ wskazują na dwukleszczową koordynację badanych aminokwasów z udziałem grupy aminowej i karboksylowej. Wyznaczono wartości liczbowe parametrów charakteryzujących kompleksy mieszane takie jak: $\Delta \log K_{\text{MAB}}$, stałej dyspro-

porcjoniacji $\log \chi_{\text{MAB}}$ i stałej stabilizacji Δ_{MAB} . Parametry te oraz wykresy procentowego udziału poszczególnych kompleksów w funkcji pH wskazują na umiarkowaną tendencję Cr/III/ i Ni/II/ do tworzenia kompleksów mieszanych. Zdolność ta jest większa dla Cr/III/ niż Ni/II/.

Otrzymano w stanie krystalicznym kompleksy typu $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gdzie L = Met, Etio, Ambut, Ser, Tre oraz $\text{Na}[\text{Cr}/\text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kompleksy te badano metodami widm w podczerwieni i widm w obszarze UV - VIS oraz metodą derywatograficzną.

Na podstawie analizy położenia pasm odpowiadających drganiom grup $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$ i wiązań C-S , Cr-N , Cr-O - w widmach IR stałych kompleksów, stwierdzono udział w koordynacji grup aminowej i karboksylowej w kompleksie

$[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oraz trójkleszczową koordynację cysteiny w kompleksie $\text{Na}[\text{Cr}/\text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ustalono, że rozkład termiczny obu typów kompleksów przebiega jedno - lub dwuetapowo, a końcowym produktem jest Cr_2O_3 .

Badanie widm w zakresie widzialnym kompleksu $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ w 30 % roztworze HClO_4 i kompleksu $\text{Na}[\text{Cr}/\text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ w roztworze wodnym przy różnych pH pozwoliło ustalić budowę stałych kompleksów.

Stwierdzono, że kompleks $[\text{Cr}/\text{L}/_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ o barwie czerwonej został otrzymany w postaci izomeru fac /cis N, cis O /.

Widma UV-VIS kompleksu $\text{Na}[\text{Cr}/\text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ potwierdziły zmianę trójkleszczowej koordynacji / N, O, S / cysteiny na dwukleszczową /N, O / podczas zakwaszania roztworu wodnego kompleksów $\text{Na}[\text{Cr}/\text{L-Cys}/_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Opracowano nową metodę oznaczania śladowych ilości chromu w barwnikach i pigmentach stosowanych do produkcji kosmetyków. W proponowanej metodzie wykorzystano technikę polarografii zmiennoprądowej fali prostokątnej. Badaniami objęto 50 próbek barwników i pigmentów. Metoda pozwala na oznaczenia chromu w ilości do $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

IX. LITERATURA.

1. Ed. Eichorn G.L., Inorganic Biochemistry, vol. 1,2, Elsevier Amsterdam /1973/.
2. Hughes M.N., The Inorganic Chemistry of Biological Processes, Wiley, London /1973/.
3. Jacimirski K.B., Wiedzenie w bioinorganicznej chemii, Naukowa Dumka, Kijew /1976/.
4. Williams D.R., The Metals of Life, Van Nostrand, New York /1971/.
5. Ed. Sigel H., Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker, New York /1974/.
6. Williams D.R., An Introduction to Bioinorganic Chemistry, Tomas, Springfield /1976/.
7. M C. Auliffe C.A., Techniques and Topics in Bioinorganic Chemistry, Macmillan Press, London /1975/.
8. Do Silva J.I.R.F., Williams R.I.P., Structure and Bonding 29, 67 /1979/.
9. Schwartz K., Fed. Proc., 33, 1748 /1974/.
10. Mertz W., Physiol. Rev., 49, 163 /1969/.
11. Underwood E.J., Trace Elements and Their Physiological Roles in Animal, Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems, Academic Press, New York /1975/.
12. Nielsen F.H., Essentials and Function of Nickel, Univ. Park Press Baltimore /1974/.
13. Davidson S., Passmore R., Brock J.F., Human Nutrition and Dietetics, 5 th ed. Churchill, London /1972/.
14. Anderson R.A., Mertz W., Trends in Biochem. Sci., 2, 277 /1977/.

15. Phipps D.A., Metal and Metabolism, Clarendon Press, Oxford /1976/.
16. Raport WHO Nr 532, WHO Geneva /1973/.
17. Goodgane D.M.L., Hayman P.B., Hathway D.E., Polyhedron, 1, 497 /1982/.
18. Pendias A.K., Pendias H., Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa /1979/.
19. Bernstein D.M., Kneip T.J., Kleinman M.T., Trace Subst. Env. Health, 8, 329 /1974/.
20. Sunderman F.W., Nomoto S., Nechy T., Trace Subst. Env. Health, 4, 352 /1970/.
21. Shin Y.A., Heim J.M., Eichorn G.L., Bioinorganic Chem., 1, 149 /1972/.
22. Figgis B.N., Introduction to Ligand Fields, Wiley, New York /1966/.
23. Pearson R.G., J.Chem.Educ., 45, 581, 643 /1968/.
24. Perrin D.D., Topics in Current Chemistry, 64, 181 /1976/.
25. Patent USA Nr 3925433; Chem. Abstract., 84, 88308 /1976/.
26. Hallman P.S., Perrin D.D., Watt. A.E., Biochem. J., 121, 549 /1971/.
27. Strecker A., Ann., 75, 27 /1950/.
28. Wiedemaun G.J., Prakt. Chem., 42, 255 /1847/.
29. Gurd F.R.N., Wilcox P.E., Adv. Protein Chem., 11, 311 /1956/.
30. Greenstein J.P., Winitz M., Chemistry of the Amino Acid, Wiley, New York /1961/.
31. Martell A.E., Calvin M., Chemistry of Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, New York /1962/.

32. Nakamoto K., Mc Carthy P.J., Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, Wiley, New York /1968/.
33. Gillard R.D., Laurie S.H., Amino Acid, Peptides and Proteins vol. 1 The Chemical Society, London /1969/.
34. Hay R.W., Williams D.R., Amino Acid, Peptides and Proteins vol. 9 The Chemical Society, London /1978/.
35. Ed. Eichorn G.L., Marzili, Advances in Biochemistry, Elsevier, New York /1979/.
36. XXII International Conference on Coordination Chemistry, Abstracts of Papers, vol.2, Budapest, /1982/.
37. Basolo F., Pearson R.G., Mechanism of Inorganic Re ctions, A Study of Metal Complexes in Solution, Wiley, New York /1967/.
38. Murphy C.B., Martell A.E., J.Biol.Chem., 226, 37 /1957/.
39. Davies C.W., J.Chem.Soc., 277 /1938/.
40. Colman-Porter C.A., Monk C.B., J.Chem.Soc., 4363 /1952/.
41. Monk C.B., Trans. Faraday.Soc., 47, 292, 297 /1951/.
42. Albert A., Biochem. J., 54, 646 /1953/.
43. Evaus W.P., Monk C.B., Trans.Faraday Soc., 51, 1244 /1955/.
44. Perrin D.D., J.Chem.Soc., 3120 /1958/.
45. Kulba F.J., Uszakowa W.G., Jakowlew J.B., Żurn.Neorg. Chim., 19, 1785 /1974/.
46. Matsukawa M., Ohta M., Takata S., Tsuchiya R. - Bull.Chem. Soc. Jpn., 38, 1235 /1965/.
47. Irving H., Williams R.I.P., J.Chem.Soc., 3192 /1953/.
48. Jacymirski K.B., Kriss J.J., Gwiazdowska W.L., Konstanty ustoicziwosci kompleksów metalow s bioligandami, Naukowa Dumka, Kjew /1979/.
49. Perrin D.D., J.Chem. Soc., 290 /1959/.

50. Nancollas G.H., Interactions in Electrolyte Solutions, Elsevier, Amsterdam /1966/.
51. Child C.W., Perrin D.D., J.Chem.Soc., /A/ 1039 /1969/.
52. Pearlmutter A.F., Stuehr J., J.Am. Chem. Soc., 90, 858 /1968/.
53. Letter J.E.Jr., Bauman J.E.Jr., J.Am.Chem.Soc., 92, 437 /1970/.
54. Letter J.E.Jr., Bauman J.E.Jr., J.Am.Chem.Soc., 92, 443 /1970/.
55. Wilson E.W.Jr., Martin R.B., Inorg. Chem., 9, 528 /1970/.
56. Sillen L.G., Martell A.E., Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publications No 17 and 25 - The Chemical Society, London /1964, 1971/.
57. Clarke E.R., Martell A.E., J.Inorg. Nucl. Chem., 32, 911 /1970/.
58. Stach W.F., Skinner H.A. Trans.Faraday Soc., 63, 1136 /1967/.
59. Ashcroft S.J., Mortimer C.T., Thermochemistry of Metal Complexes Academic Press, New York /1970/.
60. Rossotti F.J., Modern Coordination Chemistry, J.Lewis, R.G. Williams Eds. Interscience, New York /1960/.
61. Dupny B., Cortinel C., Lograrge C.G., Spectrochim. Acta. A, 25, 571 /1969/.
62. Sharma V.S., Mathur H.B., Indian J.Chem., 3, 475 /1965/.
63. Sharma V.S., Mathur H.B., Biswas A.B., Indian J.Chem., 2, 257 /1964/.
64. Williams D.R., J.Chem.Soc., A, 1550 /1970/.
65. Chow. S.T., Mc Auliffe C.A., Progress in Inorg.Chem., 19, 51 /1975/.
66. Kruck T.P.A., Sarkar B., Can. J. Chem., 51, 3563 /1973/.
67. Kayali A., Berthon G., Polyhedron, 1, 371 /1982/.
68. Hay R.W., Morris P.J., J. Chem. Soc.,/A/ 3562 /1971/.
69. Farooq O., Malik A.U., Ahmad N., J.Electroanal. Chem., 46, 136 /1973/.

70. Khan A.A., Malik W.U., J.Indian Chem. Soc., 40, 564 /1963/.
71. Sing M.K., Srivastava M.N., J.Inorg.Nucl. Chem., 34, 567, 2067, 2081 /1972/.
72. Gergely A., Kiraly B., Nagypal I., Acta, Chim. Acad. sci hung., 68, 285 /1971/.
73. Albert A. Biochem.J. 50, 690 /1950/.
74. Weber O.A., Simeon U.L., Biochim Biophys. Acta, 244, 94 /1971/
75. Chawla I.D., Andrews A.C., J.Inorg. Nucl.Chem., 32, 91 /1970/.
76. Freeman H.C., Martin R.P. J.Biol. Chem., 244, 4823 /1969/.
77. Leberman R., Rabin B.R., Trans. Faraday Soc., 55, 1660 /1959/.
78. Maley L.E., Mellor, Aust. J. Sci. Res., A2, 579 /1949/.
79. Li N.C., Doody B.E., White J.M., J.Am.Chem.Soc., 79, 5859 /1957/.
80. Doran M.A., Chaberek S., Martell A.E., J.Am.Chem.Soc., 86, 2129 /1964/.
81. Perrin D.D., Sharma V.S., J.Chem.Soc.,/A/ 724 /1967/.
82. Hay R.W., Morris P.J., Perrin D.D., Aust.J.Chem., 21, 1073 /1968/.
83. Nybert M.H.T., Cefola M., Arch. Biochem. Biophys, 111, 327 /1967/.
84. Li N.C., Doody B.E., White J.M., J.Am.Chem.Soc., 74, 4184 /1952/.
85. Chaberek S.Jr., Martell A.E., J.Am. Chem.Soc., 74, 6021 /1952/.
86. Danosiuk W.D., Peifer L.C., Zurn. Neorg. Chim., 10, 730 /1965/.
87. Albert A. Biochem. J., 47, 531 /1950/.
88. Perkins D.J., Biochem. J., 55, 649 /1953/.
89. Gergely A., Mojzes J., Kassai Bazse Z., J.Inorg. Nucl. Chem., 34, 1277 /1972/.
90. Birch C.G., Manahan S.E., Anal.Chem., 39, 1182 /1967/.

91. Eyring H., Liu H.C., Caldwell D., Chem.Rev., 68, 525 /1968/.
92. Gillard R.D., Inorg. Chem. Acta, Rev., 1, 73 /1967/.
93. Berna er K., Metal. Ion. Biol.System, 1, 117 /1974/.
94. Bennett W.E., J.Am.Chem.Soc., 81, 246 /1959/.
95. Dunlop J.H., Gillard R.D., Adv. Inorg.Chem.Radiochem., 9, 185 /1966/.
96. Ritsma J.H., Wiegers G.A., Jellinek F., Rec. Trav. Chim., 84, 1577 /1965/.
97. Ritsma J.H., van der Grampel J.C., Jellinek F., Rec Trav. Chim., 88, 411 /1969/.
98. Morris P.J., Martin R.B., J. Inorg.Nucl.Chem., 32, 2891 /1970/.
99. Traser K.A., Harding M.M., J.Chem. Soc./A/ 415 /1967/.
100. Tomicka B., Karczyński F., Kupryszewski G., Roczniki Chem., 46, 1486 /1972/.
101. Karczyński F., Praca habilitacyjna nr 12., Związki kompleksowe aminokwasów i peptydów z kationami metali., Uniwersytet Gdański /1973/.
102. Barnes D.S., Pet. it L.D., J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 2177 /1971/.
103. Mc Auliffe C.A., Murray S.G., Inorg.Chim.Acta, Rev., 103 /1972/.
104. Friedman M., The Chemistry and Biochemistry of Sulphydryl Group in Amino Acid, Peptides and Proteins, Pergamon Press, New York /1973/.
105. Mc Cormick D.B., Griesser R., Sigel H., Met. Ions Biol. Syst. 1, rozdział 6 /1974/.
106. Martin R.B., Met. Ions Biol.Syst., 9, rozdział 1 /1979/.
107. Gergely A., Sovago I., Met. Ions Biol. Syst., 9, rozdział 3 /1979/.
108. Sovago I., Gergely A., Agent Actions. Suppl., 8, 291 /1981/.
109. Sakwai H., Ganryn Aminosan, 2, 305 /1975/; Chem. Abstract., 94, 26378V /1981/.

110. Perrin D.D., Sayce I.G., J.Chem. Soc.,/A/ 53 /1968/.
111. Boggers R.K., Absher J.R., Morelon S., Taylor L.T., Hughes J.W., Inorg. Chem., 22, 1273 /1983/.
112. Sovago I., Gergely A., Harman B., Kiss T., J.Inorg. Nucl. Chem., 41, 1629 /1979/.
113. Matsui H., Ohtalli H., Polyhedron 2, 631 /1983/.
114. Perrin D.D., Sayce I.G., J.Chem. Soc.,/A/, 82 /1967/.
115. Lenz G.R., Martell A.E., Biochemistry, 3, 745 /1964/.
116. Tanaka K.N., Kolshoff I.M., Stricks W., J.Am. Chem. Soc., 77, 1996 /1955/.
117. Ziegrzda, Kobanova, Zurn. Nieorg. Chimi, 20, 2325 /1975/.
118. Kuchinskas E.J., Rosen Y., Arch. Biochem. Biophys., 97, 370 /1962/.
119. Fernando Z., Freiser H., J. Am Chem. Soc., 80, 4928 /1958/.
120. Li N.C., Manning R.A., J. Am. Chem. Soc., 77, 5225 /1955/.
121. Porter L.J., Perrin D.D., Hay R.W., J.Chem.Soc.,/A/ 118 /1969/.
122. Israeli M., Pettit L.D., J. Inorg. Nucl.Chem., 37, 999 /1975/.
123. Martin R.B., Edsall J.T., J. Am. Chem. Soc., 81, 4044 /1959/.
124. Livingstone S.E., Quart. Rev., 19, 386 /1965/.
125. Libby R.A., Margerum D.W., Biochemistry, 4, 619 /1965/.
126. Mc Auliffe C.A., Quagliano J.V., Vallarino L.M., Inorg. Chem., 5, 1996 /1966/.
127. Shindo H., Brown T.L., J.Am. Chem. Soc., 87, 1904 /1965/.
128. Pneumatikakis G., Hadjiliadis N., J.Inorg.Nucl.Chem., 41, 429 /1979/.
129. Mc Cormick D.B., Sigel H., Wriglit L.D., Biochim. Biophys. Acta, 184, 318 /1969/.
130. Natusch D.F.S., Porter L.J., Chem. Commun., 596 /1970/., J.Chem. Soc. /A/, 2527 /1971/.

131. Valladas - Dubois S., Compt. rend., 231, 53 /1950/.
132. Earnshaw A., Larkworthy L.F., Nature, 192, 1068 /1961/.
133. Wilson E.W., Martin R.B., Inorg. Chem., 9, 528 /1970/.
134. Mc Cormick B.K., Gorin G., Inorg. Chem., 2, 928 /1963/.
135. Tomita A., Hirai H., Makishma S., Inorg. Chem., 7, 760 /1968/.
136. Tomita A., Hirai H., Makishma S., Inorg.Nucl.Chem. Lett, 4, 715 /1968/.
137. Urry D.W., Miles D., Caldwell D.J., Eyring H., J.Phys. Chem., 69, 1603 /1965/.
138. Knox J.R., Prout C.K., Acta Cryst., B25, 1857 /1969/.
139. Mc Auliffe C.A., J.Chem. Soc.,/A/, 641 /1967/.
140. Livingstone S.E., Nolan J.D., Inorg. Chem., 7, 1447 /1968/.
141. Martin R.P., Petit-Ramel M.M., Scharff J.P., Met.Ions.Biol. Syst., 2, 2 /1973/.
142. Sigel H., Met. Ions Biol. Syst., 2, 64 /1973/.
143. Sharma V.S., Lensing D.L., Met. Ions Biol. Syst., 2, 127 /1973/.
144. Perrin D.D., Agarwal R.P., Met. Ions Biol. Syst., 2, 168 /1973/.
145. Kida S., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1365 /1960/.
146. Kida S., Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 982 /1959/.
147. Kida S., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 587 /1960/.
148. Kato M., Z.Phys.Chem., 23, 391 /1960/.
149. Burger K., Pinter B., J.Inorg. Nucl. Chem., 29, 1717 /1967/.
150. Sharma V.S., Schubert J., J.Chem.Educ., 46, 506 /1969/.
151. Sigel H., Chimia, 21, 489 /1967/.
152. Griesser R., Sigel H., Inorg. Chem., 9, 1238 /1970/.
153. Migal P.K., Gerbelan A.P., Zh. Neorg. Khim., 12, 2695/1967/.
154. Coates E., Evans I.R., Rigg B., Trans.Faraday Soc., 59, 2369 /1963/.

155. Martin R.P., Paris R.A., C.R.Acad. Sci. Paris, 257, 3932 /1963/.
156. Perrin D.D., Sayce I.G., V.S.Sharma J.Chem.Soc./A/, 1755 /1967/.
157. Gergely A., Sorago I., Nagypal I., Magy. Kem. Foly., 77, 378 /1971/.
158. Kruck T.P.A., Sarkar B., Can. J. Chem. 51, 3555 /1973/.
159. Sarkar B., Bersohn M., Wigfield Y., Chiang T.C., Can. J.Chem., 46, 595 /1968/.
160. Hallman P.S., in Proceedings XII. I.C.C.C., Sydney /1969/.
161. Jackson G.E., May P.M., William D.R., J.Inorg. Nucl.Chem., 43, 825 /1981/.
162. Martin R.P., Mosoni L., Bull. Soc. Chim. Fr., 2017 /1970/.
163. Perrin D.D., Sharma V.S., J.Chem.Soc.,/A/, 446 /1968/.
164. Kida S., Maki N., Tsuchida R., Bull.Chem.Soc.Japan, 32, 573 /1959/.
165. Van Poncke L.C., Herman M.A., Bull.Soc.Chim.Belg, 77, 487 /1968/.
166. Israeli J., Cecchetti M., J.Inorg. Nucl. Chem., 30, 2709 /1968/.
167. Griesser R., Sigel H., Inorg. Chem., 10, 2229 /1971/.
168. Jackobs W.E., Margerum D.W., Inorg. Chem., 6, 2038 /1967/.
169. Fridman Y.D., Veresova R.A., Zh. Neorg. Khim., 13, 762 /1968/.
170. Leussing D.L., Talanta 11, 189 /1964/.
171. Leussing D.L., Kyu Sun Bai, Anal. Chem., 40, 575 /1968/.
172. Israeli J., Cayonette J.R., J.Inorg. Nucl. Chem., 33, 1523 /1971/.
173. Israeli J., Cecchetli M., Can. J. Chem., 46, 3821 /1968/.
174. Lever A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam /1968/.
175. Burgess J., Metal Ions in Solution, Wiley, New York /1978/.

176. Baes C.F., Mesmer R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley New York /1976/.
177. Pelletier S., J. Chim. Phys., 57, 287, 295, 301, 306, 311, 318 /1961/.
178. Sharma V.S., Biochim, Biophys. Acta, 148, 37 /1967/.
179. Swash J.L.M., Pettit L.D., Inorg. Chim. Acta., 19, 19 /1976/.
180. Masłowska J., Chruściński L., J.Inorg Nucl.Chem., 43, 3397 /1981/.
181. Srivastava S.R., Raju E.V., Mathur H.B., J.Inorg. Nucl. Chem., 35, 253 /1973/.
182. Jeżowska - Trzebiatowska B., Pajdowski L., Starosta J., Roczn. Chem., 35, 433, 445 /1961/.
183. Mizouchi H., Shirakata C., Kyuno E., Tsuchiya R., Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 397 /1970/.
184. Takata S., Kyuno E., Tsuchiya R., Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 3416 /1968/.
185. Masłowska J., Chruściński L., Polyhedron, 3, 523 /1984/.
186. Venkatachalapathi K., Nair M.S., Ramaswamy D., Santappa M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 291 /1982/.
187. Martin R.B., Met. Ions Biol. Syst., 1, 177 /1974/.
188. Balahura R.J., Lewis N.A., Inorg. Chem., 16, 2213 /1977/.
189. Mizuochi H., Uchara A., Kynno E., Tsuchiya R., Bull. Chem. Soc. Jpn, 44, 1555 /1971/.
190. Oki H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 680 /1977/.
191. Boumiol A., Champetier G., C.R. Acad. Sc. Paris, 278, 5 /1974/.
192. Vieles P., Boumiol A., J. Chim. Phys., 348 /1973/.
193. Meester P., Hodgson D.J., Freeman H.C., Moore C.J., Inorg. Chem., 16, 1494 /1977/.
194. Meester P., Hodgson D.J., J. Chem. Soc. Dalton., 1604 /1977/.
195. Hoggard P.E., Inorg. Chem., 20, 415 /1981/.
196. Eduok E.E., Owens J.W., O' Connor C.J., Polyhedron, 3, 17 /1984/.

197. Hartley F.R., Burgess C., Alcock R.M., Solution Equilibria, Ellis Horwood, New York /1980/.
198. Sillen L.G., Acta, Chem. Scand., 15, 1723 /1961/.
199. Sillen L.G., Acta, Chem. Scand., 18, 1085 /1964/.
200. Tobias R.S., Hugus Z.Z. Jr., J.Phys. Chem., 65, 2165 /1961/
201. Sayce I.G., Talanta, 15, 1397 /1968/.
202. Sayce I.G., Talanta, 14, 833 /1967/.
203. Sarkar B., Kruck T.P.A., Can. J.Chem., 51, 3541 /1973/.
204. Sabatini A., Vacca A., J. Chem. Soc. /Dalton/, 1693 /1972/.
205. Gans P., Vacca A., Talanta, 21, 45 /1974/.
206. Sabatini A., Vacca A., Gans P., Talanta, 21, 53 /1974/.
207. Alcock R.M., Hartley F.R., Rogers D.E., J.Chem.Soc. /Dalton/, 115 /1978/.
208. Leggett D.J., Mc Bryde W.A.E., Talanta, 22, 781 /1975/.
209. Leggett D.J., Mc Bryde W.A.E., Anal. Chem., 47, 1065 /1975/
210. Leggett D.J., Talanta, 27, 787 /1980/.
211. Ting-Po I., Nancollas G.H., Anal.Chem., 44, 1940 /1972/.
212. Ingri N., Sillen L.G., Arkiv. Kemi., 23, 97 /1965/.
213. Ingri N., Kukulowicz W., Sillen L.G., Warnqvist B., Talanta, 14, 1261 /1967/.
214. Zuberbühler A.D., Kaden T.A., Talanta, 29, 201 /1982/.
215. Parpijew N.A., Kuszakbajew A., Azizow N.M., Koordynacjo-
unyje sojedinienia metalow s lekarstwiennymi preparatami,
Fan, Taszkient /1982/.
216. Chang J.C., Gerdon L.E., Baenziger N.C., Goff H.M.,
Inorg. Chem., 22, 1739 /1983/.
217. Rasko J., Salymosi Z., Thermal Analysis vol. 1 str. 506,
Proceedings Fourth. ICTA, Budapest, Akademiai Kiado,
Budapest /1975/.
218. Miczewski J., Marczenko Z., Chemia Analityczna t.II, PWN,
Warszawa /1973/.

219. Roth H., Schöber C.A., Wagner A., in Methoden der Organischen Chemie, ed. E. Muller, Georg Thieme Verlag vol. 2 p. 580, Stuttgart /1953/.
220. Babko A.K., Polipenko A.T., Photometric Analysis, Methods of Determining Non - Metals, Mir Publishers, Moscow /1976/.
221. Perrin D.D., Sayce I.G., Chem. and Ind., 661 /1966/.
222. Rossotti H., Rownowagi jonowe PWN, Warszawa /1983/.
223. Bjerrum J., Metal Amino Formation in Aqueous Solution Copenhagen /1941/.
224. Bates R.G., Determination of pH, Wiley, New York /1964/.
225. Basolo F., Chen Y.T., J. Am. Chem. Soc., 76, 953 /1954/
226. Pettit L.D., Sidiqui S.F., Kozłowski H., Kowalik T., Inorg. Chem. Acta., 55, 87 /1981/.
227. Perrin D.D., Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, Butterworths, London /1965/.
228. Irving G.S., Hammer B.E., Danyluk S.S., Klein P.D., J. Inorg. Biochem., 13, 137 /1980/.
229. Job P., Ann. Chim., 9, 113 /1928/.
230. Bjerrum J., K. Dan. Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Medd., 21 /1944/ No.4.
231. Nakamoto K., The Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York /1970/.
232. Bellamy L.J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London /1975/.
233. McAuliffe C.A., Perry W.D., J.Chem.Soc./A/, 634 /1969/.
234. Sze Y.K., Dawis A.R., Neville C.A., Inorg. Chem. 14, 1969 /1975/.
235. Maślowska J., Chruściński L., Bromat. Chem. Toksykol., 16, 2 /1983/.
236. Nourmand N., Meissami N., Polyhedron, 1, 537 /1982/.
237. Maślowska J., Chruściński L., Acta Universitatis Lodzian-sis, Folia Chimica, 3 /1984/ w druku.

238. Kowalek A., Kustin K., Pasternack R.F., Pettrucci S.
J. Am. Chem. Soc., 90, 6045 /1968/.
239. Ismailow D.I., Borisowa A.P., Sawicz I.A., Spicyn W.I.,
Dokład. Akad. Nauk SSSR., 207, 651 /1972/.
240. Nakamoto K., Morimoto Y., Martell A.E., J. Am. Chem. Soc.,
83, 4258 /1961/.
241. Mc Auliffe C.A., Perry W.D., J. Chem. Soc., A, 634 /1969/.
242. Nehara A., Kyuno E., Tsuchiya R., Bull. Chem. Soc. Jpn.,
41, 2385, 2393 /1968/, 44, 1548 /1971/.
243. Hurduc N., Vicol O., J. Therm. Anal., 28, 311 /1983/.
244. Hidaka T., Shimura Y., Tsuchida R., Bull. Chem. Soc.
Jpn., 35, 567 /1962/.
245. Watabe M., Odaka Y., Hasegawa Y., Abstract of Papers vol.
2 p. 536, Budapest /1982/. XXII ICCC.

X. ZAŁĄCZNIK

Załącznik 1 - Opis programu MINIQWAD.

Program MINIQWAD jest programem komputerowym stosowanym do wyliczania stałych trwałości z pomiarów potencjometrycznych, uwzględniającym także pomiary pH-metryczne.

Program można stosować do wyliczania stałych trwałości kompleksów prostych i mieszanych dla jednego lub dwóch jonów metali i jednego lub dwóch ligandów nie uwzględniając lub uwzględniając tworzenie kompleksów protonowanych i hydroksylowych. MINIQWAD można stosować do wyliczenia stałych trwałości dla maksymalnej liczby 20 kompleksów.

Dane wejściowe programu MINIQWAD

TITLE = tytuł doświadczenia

LARS = zmienna określająca, które punkty krzywej miareczkowania są użyte w obliczeniach

NK = całkowita liczba stałych trwałości

N = liczba stałych trwałości, które są wyznaczane

MAXIT = maksymalna liczba iteracji w procesie minimalizacji

IPRIN = zmienna określająca monitorowanie procesu minimalizacji

NMBE = liczba reagentów tj. jonów metali, ligandów i kwasu /liczba równań bilansu masowego/

NC = liczba stężeń wolnych składników nieznanych dla każdego punktu krzywej miareczkowania

TEMP = temperatura w °C

BETA /I/, JPOT /I/ = wartość stałej trwałości I - tego kompleksu w postaci
$$= \text{BETA} / I / \times 10^{\text{JPOT} / I /}$$

JQR /J, I/ = stechiometryczny współczynnik J-tego reagenta w I-tym kompleksie

KEY = zmienna wskazująca, które stałe trwałości są uściślane

JEL = liczba elektronów biorących udział w procesie elektrochemicznym na danej elektrodzie

TOTC = początkowe stężenie w milimolach danego reagentu w roztworze

EZERO = standardowy potencjał danej elektrody w mV

ADDC = stężenie w molach/dm³ roztworu miareczkującego

VINIT = początkowa objętość roztworu /cm³ /

LUIGI = zmienna określająca punkty krzywej miareczkowania

TITRE = objętość dodanego roztworu miareczkującego w cm³

EMF = mierzony potencjał elektrody

IPRIN, NT, JT = zmienne kontrolujące wydruk stężeń poszczególnych form kompleksów dla danego równania bilansu masy

NSET = zmienna sterująca procesem wyliczania stałych trwałości.


```

81  FORMAT (5I0)
82  FORMAT (10F10.4)
83  FORMAT (3F10.4)
84  FORMAT (15,3E8.4)
85  FORMAT (5F10.4)
86  LARS, MAXIT, IPRIN, TOL, TOLU
87  1 ACCH, /18,3E15.3/
88  2 THERE ARE, I3, 'EQUILIBRIUM CONSTANTS', I3, ' OF WHICH ARE TO
89  3 BE REFINED, //, 'THERE ARE, I3,
90  4 MASS-BALANCE EQUATIONS AND, I3, 'UNKNOWN FREE CONCENTRATION (S)
91  5 PER DATA POINT, //54, 'REACTION TEMPERATURE', F5.12,
92  6 'DEGREES CENTIGRADE, /)
93  1 FORMAT (1H0, 'THEREFORE RUN ABANDONED BEFORE REFINEMENT')
94  2 FORMAT (1H0, '5, 'DATA POINTS HAVE BEEN READ IN AND, I3,
95  3 'MAXIMUM WERE EXPECTED, /)
96  11 FORMAT (10 'THE NUMBER N OF CONSTANTS TO BE REFINED DOES NOT AGREE
97  12 WITH THE NUMBER OF POSITIVE KEYS')
98  13 FORMAT (10,3E12.4)
99  14 READ (5,5) TEMP
100 WRITE (6,8) LARS, MAXIT, IPRIN, TOL, TOLU, ACCH, NK, N, NMBE, NC, TEMP
101 J=0
102 WRITE (6,2)
103 DO 105 I=1, NK
104 READ (5,4) BETA(I), JDOT(I), (JQR(K,I), K=1, NMBE), KEY(I)
105 WRITE (6,1) T,
106 1 IF (KEY(I)) BETA(I), JDOT(I), KEY(I), (JQR(K,I), K=1, NMBE)
107 J=J+1
108 BETA(J)=BETA(I)
109 IVAR(J)=1
110 HLVB(I)=ALOG(BETA(I))*AL10*JDOT(I)
111 IF (N-J) 105, 107, 106
112 WRITE (6,11)
113 WRITE (6,9)
114 STOP
115 137 NP=IP
116 IP=0
117 NTC=1
118 DO 108 I=1, NC
119 CX(I)=1E-07
120 IF (NSET) 112, 110, 112
121 READ (5,5) (JEL(L), L=1, NEMP)
122 READ (5,5) (TOTC(K), K=1, NMBE), (EZERO(L), L=1, NEMP),
123 1 (ADDC(K), K=1, NMBE), VINIT
124 WRITE (6,12) NTC, (TOTC(K), K=1, NMBE), (EZERO(L), L=1, NEMP),
125 1 (ADDC(K), K=1, NMBE), VINIT
126 NTC=NTC+1
127 IP=IP+1
128 IS=LARS
129 IF (NSET) 112, 113, 112
130 IF (IP-NP) 1126, 1126, 1124
131 1122 IP=IP-1
132 1124 RETURN
133 1126 DO 1128 L=1, NMBE
134 TT(L)=T(IP, L)
135 1123 CX(L)=CONC(IP, L)
136 GO TO 125
137 113 READ (5,56) LUIGI, (TITRE(K), K=1, NMBE), (EMF(L), L=1, NEMP)
138 IS=IS-1
139 IF (LUIGI) 115, 114, 115
140 IF (IS) 115, 115, 115
141 WRITE (6,6) IP, (TITRE(K), K=1, NMBE), (EMF(L), L=1, NEMP)
142 IF (IP-NP) 1115, 1115, 1140
143 DO 118 L=1, NEMP
144 NCPL=NC+L
145 IF (JEL(L)) 116, 117, 116
146 115 CX(NCPL)=EXP((EMF(L)-EZERO(L))
147 C *JEL(L)*11.6049/(TEMP+273.15))
148 GO TO 118
149 CX(NCPL)=EXP((-EMF(L)*AL10)
150 113 CONTINUE
151 VOL=VINIT
152 DO 119 K=1, NMBE
153 VOL=VOL+TITRE(K)
154 1109 DO 120 K=1, NMBE
155 TT(K)=(TOTC(K)+TITRE(K)*ADDC(K))/VOL
156 T(IP, K)=TT(K)
157 121 CALL ML (NK, NMBE, NEMP, NC, HLVB, CI, CX, TT, AX, TOLC, DT, DDT, JQR)
158 125 IF (IFAIL) 127, 127, 300
159

```

```

120 DO 130 K=1, NMBE
130 CONC(IP,K)=Y(K)
14 IF (NMBE) 112,140,112
14 IF (LUIGI) 120,140,111
140 WRITE(6,10) IP,HP
14 IF (IP-HP) 100,110,250
250 WRITE(6,9)
STOP
RETURN
END
SUBROUTINE JL (NK,NMBE,NEMF,NC,HLNB,CI,CX,TT,HX,TOLC,DT,DDT,JOR)
DIMENSION TITLE(20),HLNB(NK),CI(NK),JOR(NMBE,NK),
CX(NMBE),TT(NMBE),HX(NMBE),TOLC(NK),DT(NC),DDT(NC,NK)
COMMON /BLOC/ ALLO,LARS,MAKIT,TOL,TOLU,ACCM,NF,IPRIN,NR11,
1 TITLE,IFAIL
DO 102 I=1,NEMF
IPNC=I+NC
102 HX(IPNC)=ALOG(CX(IPNC))
NCICL=0
DO 105 I=1,NC
TOLC(I)=TT(I)*TOL
105 NCICL=NCICL+1
DO 125 J=1,NK
120 IF (CX(J)) 125,123,125
120 DO 124 T=1,NC
120 HX(I)=0.5*HX(I)
124 CX(I)=CX(I)-HX(I)
GO TO 122
125 CONTINUE
DO 124 T=1,NC
HX(I)=ALOG(CX(I))
125 DT(I)=CX(I)-TT(I)
DO 1128 J=1,NK
W=HLNB(J)
DO 1127 I=1,NMBE
IF (JOR(I,J)) 127,1127,127
127 W=W+HX(I)*JOR(I,J)
1127 CONTINUE
CI(J)=EXP(W)
DO 128 I=1,NC
IF (JOR(I,J)) 128,1128,128
128 DT(I)=DT(I)+JOR(I,J)*CI(J)
1128 CONTINUE
DO 129 I=1,NC
IF (LARS(DT(I))-TOLC(I)) 129,129,131
129 CONTINUE
GO TO 130
131 DO 152 I=1,NC
DO 151 J=1,NK
DDT(I,J)=0
DO 151 I=1,NK
IF (JOR(I,I)) 149,151,149
IF (JOR(J,I)) 149,151,150
149 W=JOR(I,I)+JOR(J,I)*CI(I)
150 DDT(I,J)=DDT(I,J)+1
151 CONTINUE
DDT(I,I)=DDT(I,I)+CX(I)
CALL LINED (DDT,NC,DT,1,4)
IF (IFAIL) 140,140,190
DO 145 I=1,NC*CX(I)
HX(I)=DT(I)*CX(I)
145 CX(I)=CX(I)+HX(I)
IF (NCICL-100) 121,121,190
190 RETURN
END
SUBROUTINE LINED (A,N,B,M,IFAIL)
DIMENSION TITLE(20),A(N,N),B(N,4)
COMMON /BLOC/ ALLO,LARS,MAKIT,TOL,TOLU,ACCM,NF,IPRIN,NR11,
1 TITLE,IFAIL
IF (N-1) 45,5,9
5 T=A(1,1)
IF (T-ACCM) 45,45,6
6 A(1,1)=1./T
DO 7 J=1,M
7 B(1,J)=B(1,J)/T
RETURN
DO 20 I=1,N
I=I-1
DO 70 J=1,M
D=A(I,J)
IF (D) 10,70,10

```

```

1 DO 20 K=1, I1
2 S=S-A(I,K)*A(J,K)
3 K=S
4 IF (J-1) 60, 40, 50
5 IF (X) 45, 45, 50
6 IFAIL=JFAIL
7 GO TO 400
8 A(I,I)=1./SQRT(X)
9 GO TO 70
10 A(J,I)=X*A(I,I)
11 CONTINUE
12 CONTINUE
13 DO 125 I=1, N
14 B(1,I)=(1,I)*A(1,I)
15 DO 120 I=2, N
16 I1=I-1
17 S=3(I,J)
18 DO 110 K=1, I1
19 S=S-A(I,K)*B(K,J)
20 B(I,I)=X*A(I,I)
21 CONTINUE
22 DO 170 J=1, N
23 J1=J+1
24 IF (I1-N) 140, 140, 170
25 DO 150 I=J1, N
26 I1=I-1
27 S=1
28 DO 150 K=J, I1
29 S=S-A(I,K)*B(J,K)
30 A(J,I)=X*A(I,I)
31 CONTINUE
32 DO 210 I=1, N
33 B(N,J)=X(A,N)*A(N,N)
34 DO 220 I=1, N
35 A(J,N)=A(I,N)*A(N,N)
36 DO 230 I=2, N
37 I1=-I1+1
38 I=A(I,I)
39 I1=I+1
40 DO 245 I=1, N
41 S=3(I,J)
42 DO 240 K=I1, N
43 S=S-A(K,I)*B(K,J)
44 IF (I1=2)*T
45 DO 280 I=1, I
46 S=A(I,I)
47 DO 270 K=I1, N
48 S=S-A(K,I)*B(J,K)
49 A(J,I)=S*T
50 CONTINUE
51 CONTINUE
52 DO 300 I=2, N
53 I1=I-1
54 DO 300 J=1, I1
55 A(I,J)=A(J,I)
56 RETURN
57 SUBROUTINE CALC (NK, N, NMRE, NC, IP, BETAV, JPOT, JOR,
58 HLNR, T, CONC, IVAR, J, A, GC, DGB, EPS, HK,
59 TT, CI, CX, IPNC, JJP, KEY)
60 DIMENSION TITLE(20), HLNR(NK), JJP(NK), CI(NK), KEY(NK),
61 JOR(NMRE, NK), T(NP, NMRE), CONC(NP, NMRE), A(NMRE, NPNC),
62 CX(NMRE), TT(NMRE), HX(NMRE), EPS(NMRE),
63 BETAV(N), IVAR(J), DGB(N), GC(NC),
64 COMMON /BLD/ ALD, LARS, MARKT, TOL, TOLU, ACCM, NF, IPRIN, NRIN,
65 TITLE, IFAIL
66 IF (IP-1) 110, 100, 110
67 DO 102 I=1, N
68 IV=IVAR(I)
69 HLNB(IV)=ALDG(BETAV(I))*ALD*JPOT(IV)
70 NF=NF+1
71 DO 112 K=1, NMRE
72 CX(K)=CONC(ID, K)
73 HX(K)=ALDG(ARS(CX(K)))
74 TT(K)=T(IP, K)
75 DO 122 I=1, NV
76 IF (KEY(I)) 122, 116, 116
77 H=HLNR(I)
78 DO 120 J=1, NMRE
79 IF (JOR(J, I)) 118, 126, 118
80 J=J+JOR(J, I)+HX(J)

```

```

120 CONTINUE
121 CI(I)=EXP(J)
122 CONTINUE
DO 134 I=1,NC
IF (CX(I)) 132,135,136
132 DO 135 I=1,NK
IF (JOR(I,J)) 133,135,133
133 CI(J)=CI(J)*((-1)**JQR(I,J))
134 CONTINUE
135 CONTINUE
DO 205 I=1,NMBE
EPS(I)=CX(I)-TT(I)
DO 206 I=1,NK
IF (JOR(I,J)) 203,204,203
203 EPS(I)=EPS(I)+JOR(I,J)*CI(J)
204 CONTINUE
205 U=U+EPS(I)*EPS(I)
DO 208 I=1,NMBE
DO 209 J=1,NMNC
207 A(I,J)=0
DO 210 I=1,NC
A(I,J)=CX(J)
DO 211 I=1,NMBE
DO 212 I=1,NC
DO 213 I=1,NK
IF (JOR(J,L)) 211,213,211
IF (JOR(I,L)) 212,213,212
A(I,J)=(I,J)+JOR(J,L)+JOR(I,L)*CI(L)
214 CONTINUE
DO 215 I=1,N
IV=IVAR(J)
IF (JOR(I,IV)) 214,215,214
214 JPNC=J+NC
A(I,JPNC)=JOR(I,IV)*CI(IV)
215 CONTINUE
DO 232 I=1,NC
GC(I)=0
DO 232 I=1,NMBE
GC(I)=GC(I)-A(J,I)*EPS(J)
DO 235 I=1,N
DGB(I)=0
IPNC=I+NC
DO 235 I=1,NMBE
235 DGB(I)=DGB(I)-A(J,IPNC)*EPS(J)
RETURN
END
SUBROUTINE LIMIN (K,F,XSTEP,RACC,MAXFN,NK,N,NMBE,NC,
1 NEMF,LP,NP,BETAV,BETA,JPOT,JQR,HLNB,T,CNC,IVAR,CX,
2 SR,SC,HX,TT,CI,NM,KEY)
1 DIMENSION TITLE(20),HLNB(NK),JPOT(NK),BETA(NK),CI(NK),KEY(NK),
1 JQR(NMBE,NK),T(10,NMBE),CNC(NP,NMBE),
1 CX(NMBE),TT(NMBE),HX(NMBE),
2 BETAV(N),IVAR(N),SR(N),SC(NM)
2 COMMON /BLOC/ ALLO,LARS,MAXIT,FOL,TOLU,ACC4,NF,IPRIN,
1 NRUN,TITLE,IFAIL
100 FORMAT (1HC,'LINEAR MINIMIZATION'//12X,1HX,
1 15X,2HFA,15X,2HFB,15X,2HFC,
1 / E17.7)
101 FORMAT (1H+ ,17X,3E17.7/E17.7)
IF (IPRIN) 42,43,43
43 WRITE (6,100) X
42 IS=4
IFAIL=-1
IINC=1
XINC=XSTEP*XSTEP
AC=1
FA=0.
FB=0.
GO TO 1
IF (IPRIN) 44,47,45
45 WRITE (6,101) FA,FB,FC,X
47 NC=NC+1
IF (MAXFN-NC) 12,15,15
12 IFAIL=1
45 X=DB
F=FB
IF (FA-FC) 15,15,44
44 X=DC
F=FC
15 IF (IFAIL) 2,50,50
CALL FUNCT (K,N,NMBE,NC,NEMF,LP,NC,BETAV,BETA,

```

```

1      1DDT, JDS, HLNR, T, CONC, IVAR, CX, SB, SC, X, HX,
2      TT, CI, F, NX, KEY)
3      GO TO (5,6,7,8), IS
4      IS=3
5      DC=X
6      FC=F
7      X=X+KSTEP
8      GO TO 3
9      IF (FC-F) 9,10,11
10     X=X+XINC
11     XINC=XINC+XINC
12     GO TO 3
13     DB=X
14     FB=F
15     XINC=XINC
16     GO TO 13
17     DB=DC
18     FB=FC
19     DC=X
20     FC=F
21     X=DC+DC-DB
22     IS=2
23     GO TO 3
24     DA=DB
25     DB=DC
26     FA=FB
27     FB=FC
28     DC=X
29     FC=F
30     GO TO 16
31     IF (FB-FC) 16,17,17
32     IF (F-FB) 16,32,32
33     FA=FB
34     DA=DB
35     FB=F
36     DB=X
37     GO TO 16
38     IF (FA-FC) 21,21,20
39     XINC=FA
40     FA=FC
41     FC=XINC
42     XINC=DA
43     DA=DC
44     DC=XINC
45     XINC=DC
46     IF ((DB-DB)*(DB-DB)) 32,22,22
47     IF (F-FA) 23,24,24
48     FC=FB
49     DC=DB
50     GO TO 12
51     FA=F
52     DA=X
53     IF (FB-FC) 25,25,29
54     XINC=DC
55     XINC=FC
56     IF (FA-FB)/(DA-DB)-(FA-FC)/(DA-DB)
57     IF ((DB-DB)*(DB-DB)) 33,33,37
58     DB=X+((DB-DB)-(FB-FC))/2
59     IF (ABS(DB-X)-ABS(DB-RACC)) 34,34,36
60     IF FAIL=0
61     GO TO 47
62     IS=1
63     X=D
64     IF ((DA-DB)*(DC-DB)) 3,26,58
65     IS=2
66     GO TO (30,40), IINC
67     IF (ABS(XINC)-ABS(DC-0)) 41,3,3
68     IS=2
69     GO TO (41,42), IINC
70     X=DC
71     GO TO 40
72     IF (ABS(XINC-X)-ABS(X-DC)) 42,42,5
73     X=X+(XINC+DC)
74     IF ((XINC-X)*(X-DC)) 26,26,3
75     X=X.5*(DB+DC)
76     IF ((DB-X)*(X-DC)) 26,26,5
77     IF FAIL=2
78     GO TO 47
79     RETURN
80     END

```

```

SUBROUTINE FOM1 (N,M,U,T,X,JDOT,S,SD,IVAR,JF)
DIMENSION X(N),S(N),SD(N),IVAR(N),JDOT(1),TITLE(20),
COMMON /BLOC/ AL10,LARS,MAXIT,TOL,TOLU,ACCM,NF,IPRIN,
1 NRUN,TITLE,IFAIL
IF (IPRIN) 1,3,4
1 WRITE (6,6) NRUN,U,JF,T
WRITE (6,5)
DO 2 I=1,N
K=IVAR(I)
2 WRITE (6,6) K,X(I),JDOT(K),S(I),SD(I)
RETURN
3 FORMAT (7H0 CYCLE,I4,
4 10X,' FRACTION OF STEP LENGTH TAKEN',F10.4)
5 FORMAT (1H0,21X,' VALUE REL. SHIFT STD.DEVN.(REL.PERCENT)'
6)
6 FORMAT (17H BETA (,I2,I4),F10.5,'E',I3,F13.5,F14.2)
SUBROUTINE DOUT (N,M,NMBE,K,JDOT,JQR,IVAR,SD,U,KEY,COCJ,HLNB)
DIMENSION IVAR(N),SD(N),COCJ(N,M),X(N),JQR(NMBE,4),TITLE(20)
7 1 JDOT(N),KEY(4),HLNB(1)
COMMON /BLOC/ AL10,LARS,MAXIT,TOL,TOLU,ACCM,NF,IPRIN,
1 NRUN,TITLE,IFAIL
WRITE (6,100) TITLE
IF (IFAIL) 7,8,7
8 GO TO (1,2,3,4,5,6),IFAIL
1 WRITE (6,101)
GO TO 9
2 WRITE (6,102)
GO TO 9
3 WRITE (6,103)
GO TO 14
4 WRITE (6,104)
GO TO 15
5 WRITE (6,105)
GO TO 16
6 WRITE (6,106)
GO TO 9
9 WRITE (6,107)
10 WRITE (6,108) NRUN,NF,U
K=1
DO 13 I=1,M
WRITE (6,109) I,(JQR(J,I),J=1,NMBE)
IF (KEY(I)) 10,11,12
11 WRITE (6,110)
GO TO 13
11 WRITE (6,111)
XC=EXP(HLNB(I))-AL10*JDOT(1)
WRITE (6,113) XC,JDOT(I)
GO TO 13
12 WRITE (6,112)
IV=IVAR(I)
SDC=SD(K)*X(K)/100.
XL=AL08(X(K))/AL10+JDOT(IV)
SDL=SD(K)/100./AL10
WRITE (6,114) X(K),JDOT(IV),SDC,JDOT(IV),XL,SDL
K=K+1
13 CONTINUE
IF (N-1) 16,16,130
13 WRITE (6,115)
DO 15 I=2,N
IM=I-1
WRITE (6,116) IVAR(I),(COCJ(I,J),J=1,IM)
15 CONTINUE
WRITE (6,117) (IVAR(J),J=1,IM)
16 RETURN
171 FORMAT (1H1,20A4)
172 FORMAT (1H0,'LINEAR MINIMIZATION FAILED, BUT REFINEMENT CONTINUED
173 1 TO EVENTUAL SUCCESS')
174 FORMAT (1H0,'FAILURE IN LINEAR MINIMIZATION, REFINEMENT TERMINATED
175 1')
176 FORMAT (1H0,'MATRIX OF NORMAL EQUATIONS NOT POSITIVE DEFINITE, REF
177 1 INEMENT ABANDONED')
178 FORMAT (1H0,'FAILURE TO CALCULATE INITIAL FREE CONCENTRATIONS, NO
179 1 REFINEMENT ATTEMPTED')
180 FORMAT (1H0,'FAILURE IN FACTORIZATION PROCESS, REFINEMENT ABANDONE
181 1')
182 FORMAT (1H0,'MAXIMUM NO. OF ITERATIONS PERFORMED, REFINEMENT TER
183 1 MINATED')
184 FORMAT (1H0,'REFINEMENT CONVERGED SUCCESSFULLY')

```

```

103 FORMAT ('4,1 ITERATIONS',4,1 FUNCTION CALLS',
1 SUM OF SQUARES =',E12.5,'/32X,' VALUE STD. DEVIATION LO
104 BETA STD. DEVIATION')
105 FORMAT ('32H44 NEGATIVE)
106 FORMAT ('32H44 CONSTANT)
107 FORMAT ('32H44 REFINED)
108 FORMAT ('1H+,2X,E10.5,'E',I3),2F12.5)
109 FORMAT ('1H+,2X,E10.5,'E',I3),2F12.5)
110 -FORMAT ('1H0, MATRIX OF CORRELATION COEFFICIENTS RHO I,J',/4H I/J
111 FORMAT ('14,11F10.3/5X,11F10.3)
112 FORMAT ('5H0 J ,15,10110/11110)
113 END
SUBROUTINE NEG (N,I,X,T,SHIFT,KEY,IVAR,HLNB,JPOT,CI)
DIMENSION X(N),SHIFT(N),IVAR(N),HLNB(N),JPOT(N),KEY(N),CI(N)
1 TITLE(20)
COMMON /BLOC/ AL10,LARS,MAXIT,TOL,TOLU,ACC4,NF,IPRIN,
1 NRUN,TITLE,IFAIL
J=1
DO 4 I=1,N
XT=X(I)+I*SHIFT(I)
IF (XT) 1,1,4
1 T=-X(I)/SHIFT(I)
J=I
4 CONTINUE
IF (I) 5,2,5
5 IV=IVAR(J)
KEY(IV)=-1
CI(IV)=0
IF (J-N) 6,3,3
6 NM=N-1
DO 7 I=J,NM
IP=I+1
IVAR(I)=IVAR(IP)
SHIFT(I)=SHIFT(IP)
7 X(I)=X(IP)
8 IFAIL=-1
WRITE (6,100) IV
100 FORMAT (' DETA (' ,I2,' ) NEGATIVE')
9 RETURN
END
SUBROUTINE MINP (NK,N,NMBE,NC,NMF,NP,BETAV,JPOT,J3R,
1 HLNB,T,C,IVAR,A,Y1,Y1,EPS,HX,TT,CI,CK,
2 BR,SR,SE,SIGMA,BETA,LP,JPNC,NM,U,
3 REV,ABD,DY,B1,PERC1,PERC2,D1,JF)
1 DIMENSION TITLE(20),HLNB(NK),JPOT(NK),BETA(NK),KEY(NK),CI(NK),
2 T(NP,NMBE),C(NP,NMBE),J3R(NMBE,NK),A(NMBE,NPNC),B(NC,JPNC),
3 C(NMBE),TT(NMBE),HX(NMBE),EPS(NMBE)
1 DIMENSION BETAV(N),IVAR(N),Y1(I),SS(N),BB(N,N),SIG1A(N),DY(N)
I X1(C),B1(NC,NC),D1(NC,N),SC(N4),D(N4,N)
COMMON /BLOC/ AL10,LARS,MAXIT,TOL,TOLU,ACC4,NF,IPRIN,
1 NRUN,TITLE,IFAIL
NC1=NC+1
100 J=1
NM=0
IFXIT=2
DO 101 I=1,N
SR(I)=0
DO 101 J=1,N
101 SR(I,J)=0
DO 200 IP=1,IP
CALL CALC (X,N,NMBE,NC,IP,BETAV,JPOT,J3R,HLNB,T,C,IVAR,J,A,
1 X1,Y1,EPS,HX,TT,CI,CK,NPNC,NP,KEY)
DO 110 I=1,NM
DO 110 J=1,NMNC
B(I,J)=0
DO 110 K=1,NMBE
110 B(I,J)=B(I,J)+A(K,I)*A(K,J)
DO 132 I=1,NM
DO 131 J=1,N
K=J+NC
131 D1(I,J)=-B(I,K)
DO 132 J=1,NM
132 B1(I,J)=B(I,I)
CALL LINED (B1,NC,D1,N,5)
IF (IFAIL=5) 140,400,140
140 DO 140 I=1,NM
L=I+NM
DO 150 J=1,N
150 D(I,J)=D1(I,I)
SC(I)=0

```

```

545 DD 160 K=1, NC
546 SC(L)=SC(L)+*1(I,K)*X1(K)
547 DD 170 I=NC1, NPNC
548 I=I-NC
549 DD 180 J=1, NPNC
550 I=I-NC
551 DD 170 K=1, NMRE
552 SB(L,M)=SB(L,M)+A(K,I)*A(K,J)
553 DD 180 K=1, NC
554 KY=K+MY
555 SB(L,M)=SB(L,M)+D(KN,L)*B(K,J)
556 SA(L)=SB(L)+*V1(L)
557 DD 190 K=1, NC
558 KN=K+MN
559 SA(L)=SA(L)+D(KN,L)*X1(K)
560 DD 200 I=1, N
561 DV(I)=SA(I)
562 CALL LIMEO (SB,N,DV,1,43)
563 IF (IFAIL-5) 214,400,214
564 DD 223 I=1, N
565 IF (ABS(DV(I))-TOL) 223,223,222
566 IEXIT=1
567 GO TO 225
568 CONTINUE
569 DD 233 I=1, NM
570 DD 230 I=1, N
571 SC(I)=SC(I)+D(I,J)*DV(J)
572 GO TO (233,231), IEXIT
573 IF (ABS(SC(I))-TOL) 233,233,232
574 IEXIT=1
575 CONTINUE
576 DD 240 I=1, LP
577 DD 240 J=1, NC
578 K=K+1
579 SC(K)=SC(K)+C(I,J)
580 DD 250 I=1, N
581 SB(I)=DV(I)*BETAV(I)
582 V=FLOAT((NM3-NC)*LD-N)
583 N=SQRT(U/V)*100
584 DD 260 I=1, N
585 Y1(I)=SORT(SB(I,I))
586 SIGMA(I)=Y1(I)*J
587 DD 265 I=1, N
588 DD 265 J=1, I
589 BB(I,J)=SB(I,J)/Y1(I)/Y1(J)
590 IF (NRUN-NAKIT) 270,300,300
591 IF (NRUN) 310,300,200
592 GO TO (300,200), IEXIT
593 IF ((U1-U)/1-TOLU) 400,300,300
594 U1=J
595 JF=JF-JF
596 CALL MONI (V,NK,U,PERC1,BETAV,JPOT,DV,SIGMA,IVAR,JF)
597 JF=JF
598 PERC1=0
599 CALL LIMEO (PERC1,J,PERC2,42,10,NK,N,NM3E,NC,NE1F,LD,
600 I,JP,BETAV,BETA,JPOT,JRR,HLVB,T,C,IVAR,CX,SB,SC,HX,TT,C1,M,KEY)
601 PERC2=PERC1
602 IF (IFAIL-1) 330,310,400
603 IF (J-U1) 330,320,320
604 IFAIL=2
605 GO TO 200
606 DD 340 I=1, N
607 CALL MEQ (N,NK,BETAV,PERC1,SB,KEY,IVAR,HLVB,JPOT,C1)
608 DD 340 I=1, J
609 BETAV(I)=BETAV(I)+PERC1*SB(I)
610 K=K+1
611 DD 350 IP=1, LP
612 DD 350 J=1, NC
613 K=K+1
614 C(IP,J)=C(IP,J)+PERC1*SC(K)
615 NRJY=NRJY+1
616 IF (IFAIL) 400,100,100
617 IFAIL=5
618 RETURN
619 END
620 SUBROUTINE FUNCT (JK,N,NM3E,NC,NE1F,LP,JP,BETAV,BETA,JPOT,
621 JRR,HLVB,T,C,IVAR,CX,SB,SC,PERC,HX,TT,C1,I,M,KEY)
622 DIMENSION T1(5),T1E(20),HLVB(NK),J1(JC(K)),BETA(NK),C1(NK),K1(NK),
623 JOR(NM3E,NK),JOP(NM3E),C1NC(NP,NM3E),CX(NM3E),TT(NM3E),
624 HX(NM3E),BETAV(N),IVAR(N),SB(N),SC(N)

```



```

177 FORMAT (I5,2=15,5,2F10,16,F10,1,18,F12,3)
178 FORMAT (///,1 OBSERVED CHI SQUARE TS',F10,2/
179 ' CHI SQUARE (6,D,95) SHOULD BE ',F10,2//
180 ' MASS-BALANCE EQUATION',12)
181 FORMAT (///,115A1)
182 FORMAT (///,1 PLOTS OF FORMATION PERCENTAGES'/)
183 FORMAT (' POINT FREE CONC.N ',12I3/16,8I3/)
184 FORMAT (///,1 RESIDUALS PLOT'/)
185 FORMAT (//5X,A1,2(4X,A1)/5X,A1,10(2X,A1)/1X,119A1)
186 FORMAT (710)
187 READ (5,8) JPRIN,NT,(JP(I),I=1,NT)
188 NR=3
189 WRITE (6,1) TITLE
190 NTOT=1P*NMBE
191 JFLOAT=NTOT)
192 SD=SDRT(U/U)
193 CLIM(1)=-1.1550*SD
194 CLIM(2)=-0.1575*SD
195 CLIM(3)=-0.1519*SD
196 CLIM(4)=0.0
197 CLIM(5)=0.1519*SD
198 CLIM(6)=0.1575*SD
199 CLIM(7)=1.1550*SD
200 CLIM(8)=SD/1.2CM
201 DO 100 I=1,NT
202 JPOP(I)=0
203 AM=0.
204 D4=0.
205 VAR=0.
206 COSQ=0.
207 COKU=0.
208 RDEW=0.
209 GO TO (114,112,114,112) ,JPRIN
210 112 N1=NMBE+1
211 N2=NMBE+NMBE
212 WRITE (6,1) NMBE,11,12
213 DO 200 IP=1,1P
214 CALL CALC (VK,N,NMBE,NC,IP,BETAV,JPOP,JJR,HLNR,T,CONE,IVAR,
215 ' DU,A,GC,GB,EP,HX,TT,CI,CK,NPNC,ND,KEY)
216 DO 110 I=1,NMBE
217 DO 110 K=1,NP
218 IF (EPS(I)-CLIM(K)) 113,113,110
219 113 JPOP(K)=JPOP(K)+1
220 GO TO 120
221 112 CONTINUE
222 JPOP(NR)=JPOP(NR)+1
223 AM=AM+EPS(I)
224 RDEW=RDEW+TT(I)*TT(I)
225 DM=DM+ABS(EPS(I))
226 VAR=VAR+EPS(I)**2
227 COSQ=COSQ+EPS(I)**3
228 COKU=COKU+EPS(I)**4
229 GO TO (200,121,132,131) ,JPRIN
230 131 WRITE (6,2) IP,(TT(I),I=1,NMBE),(EPS(I),I=1,NMBE)
231 DO 135 J=1,JK
232 D(TP,J)=CI(J)
233 DO 136 J=1,NMBE
234 JPNK=J+JK
235 D(IP,JPNK)=EPS(J)
236 CONTINUE
237 GO TO (278,270,202,202),JPRIN
238 202 WRITE (6,24)
239 DO 260 IP=1,1P
240 DO 207 I=1,JK
241 CI(J)=D(IP,J)
242 DO 208 I=1,NMBE
243 JPNK=J+JK
244 EPS(J)=D(IP,JPNK)
245 DO 210 I=1,116
246 PT(I)=BLANK
247 DO 220 I=2,116,19
248 PT(I)=PLUS
249 DO 250 I=1,NMBE
250 K=EPS(I)/SD*19.7*59.15
251 J=IFIX(V)
252 IF (J-1) 233,230,235
253 J=2
254 GO TO 250
255 IF (J-116) 250,250,240
256 J=116
257 PT(J)=SYM(I)
258 WRITE (6,21) IP,PT

```

```

270 AM=AM/NTOT
DM=DM/NTOT
VAR=VAR/U
COSQ=COSQ/(NTOT*VAR*SD)
COKU=COKU/(NTOT*VAR*VAR)
WRITE (6,10) AM,DM,SD,VAR,COSQ,COKU
DO 2700 I=1,NP
2700 EXFR(I)=0.125
OBSCH=0
WRITE (6,12)
R1=-CLIM(NR)
DO 350 K=1,NK
EXPDP=EXPDP(K)*W
OFR=FLOAT(IPDP(K))/U
RAPD=(CIPOP(K)-EXPDP)**2/EXPDP
WRITE (6,17) K,R1,CLIM(K),EXFR(K),OFR,EXPDP,JPDP(K),RAPD
R1=CLIM(K)
OBSCH=OBSCH+RAPD
EXPCH=12.6
WRITE (6,18) OBSCH,EXPCH
RFACT=SQRT(J/NDEN)
WRITE (6,4) RFACT
GO TO (500,351,356,351),JPRI
351 WRITE (6,7)
DO 355 I=1,NT
JT=JP(I)
WRITE (6,20) JT
NS=0
DO 353 J=1,NK
IF (JOR(JT,J)) 352,353,352
352 NS=NS+1
JS(NS)=J
CONTINUE
353 WRITE (6,23) (JS(J),J=1,NS)
DO 353 IP=1,IP
DO 354 J=1,NK
354 CI(J)=D(IP,J)
DO 355 J=1,NKBE
JPNK=J+NK
355 EPS(J)=D(IP,JPNK)
TS=T(IP,JT)+EPS(JT)
DO 357 J=1,NS
JJ=JS(J)
357 CI(J)=CI(JJ)*JOR(JT,JJ)*100./TS
358 WRITE (6,6) IP,COHC(IP,JT),(CI(J),J=1,NS)
359 CONTINUE
GO TO (500,350,356,356),JPRI
356 WRITE (6,22)
DO 400 I=1,NT
JT=JP(I)
WRITE (6,20) JT
WRITE (6,25) PLUS ,K=1,133)
DO 470 IP=1,IP
DO 435 J=1,NK
355 CI(J)=D(IP,J)
DO 436 J=1,NKBE
JPNK=J+NK
436 EPS(J)=D(IP,JPNK)
TS=T(IP,JT)+EPS(JT)
DO 440 K=1,116
44 PT(K)=BLANK
PT(2)=PLUS
PT(102)=PLUS
DO 460 J=1,NK
X=CI(J)*JOR(JT,J)*100./TS+.05
K=IFIX(X)
IF (K-100) 450,457,445
445 K=102
450 IF (K) 460,460,455
455 K=K+2
IF (PT(K)=BLANK) 456,453,455
456 PT(K)=STAR
GO TO 460
457 K=102
458 PT(K)=SYN(J)
CONTINUE
WRITE (6,21) IP,PT
CONTINUE
359 RETURN
FINISH

```

Objętości w cm^3 dodanej zasady sodowej i pH otrzymane z pomiarów potencjometrycznych dla układów

$$\text{Cr /III/} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$$
$$C_{Cr} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad C_L = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad C_A = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \quad C_{NaOH} = 1,0415 \text{ mol/dm}^3$$

L = L - Seryna		L = L - treonina		L = kwas		DL-2-aminomasłowy		L = kwas L-glutaminowy		L = kwas L - asparaginowy	
cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH
0,030	1,891	0,045	1,885	0,110	1,974	0,055	1,902	0,031	1,801		
0,224	2,025	0,213	1,998	0,193	2,039	0,207	1,998	0,410	1,985		
0,415	2,198	0,428	2,186	0,411	2,256	0,486	2,213	0,668	2,156		
0,558	2,369	0,576	2,364	0,575	2,486	0,719	2,453	0,882	2,369		
0,694	2,589	0,690	2,548	0,666	2,654	0,851	2,634	0,964	2,489		
0,767	2,745	0,768	2,715	0,742	2,826	0,991	2,896	1,069	2,697		
0,844	2,953	0,834	2,899	0,836	3,102	1,052	3,056	1,096	2,763		
0,900	3,146	0,940	3,299	0,888	3,298	1,110	3,246	1,174	2,973		
0,993	3,564	0,984	3,514	0,929	3,478	1,172	3,512	1,192	3,025		
1,027	3,758	1,000	3,745	0,965	3,654	1,210	3,695	1,263	3,215		
1,073	4,068	1,050	3,899	1,005	3,885	1,244	3,862	1,338	3,412		
1,086	4,165	1,067	4,012	1,026	4,023	1,271	3,996	1,430	3,675		
		1,093	4,205	1,046	4,159	1,324	4,234	1,477	3,842		
				1,059	4,256			1,519	4,025		
								1,549	4,203		

$$C_{N1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$
$$C_L = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$
$$C_H = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$
$$C_{\text{NaOH}} = 1,0325 \text{ mol/dm}^3$$

Kwas DL-2-aminomasłowy

Kwas L - asparaginowy

Kwas L - glutaminowy

[illegible]

MINIQUAD UKLAD N1(1) = DL-METIONINA

LARS MAXII IPRIN TOL TOLU ACCH
1 10 1 0.100E-02 0.100E-03 0.100E-76

THERE ARE 6 EQUILIBRIUM CONSTANTS 3 OF WHICH ARE TO BE REFINED

THERE ARE 3 MASS-BALANCE EQUATIONS AND UNKNOWN FREE CONCENTRATION (S) PER DATA POINT

REACTION TEMPERATURE 25.00 DEGREES CENTIGRADE

FORMATION REFINEMENT STOICHEIOMETRIC
CONSTANTS KEYS COEFFICIENTS

(1)	1.4125E 9	0	0	1	1
(2)	2.9580E 11	0	0	1	2
(3)	2.8100E 3	1	1	1	0
(4)	8.3100E 9	1	1	2	0
(5)	1.8600E 12	1	1	3	0
(6)	1.0100E-14	0	0	0	-1

CURVE 1 0.1500E 00 0.4500E 00 0.1400E 01 0.0000E 00 0.0000E 00 0.0000E 00 -0.1033E 01 0.5000E 02

1	0.000	0.000	0.918	4.348
2	0.000	0.000	0.923	4.692
3	0.000	0.000	0.933	4.945
4	0.000	0.000	0.937	5.432
5	0.000	0.000	0.970	5.688
6	0.000	0.000	0.993	5.835
7	0.000	0.000	1.020	6.070
8	0.000	0.000	1.047	6.275
9	0.000	0.000	1.110	6.748
10	0.000	0.000	1.133	6.968
11	0.000	0.000	1.154	7.177
12	0.000	0.000	1.179	7.478
13	0.000	0.000	1.213	8.050
14	0.000	0.000	1.237	8.598
15	0.000	0.000	1.525	9.518

15 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN AND 300 MAXIMUM WERE EXPECTED

CYCLE 1 U = 0.1843568E-04
0 FUNCTIONS CALCULATED
FRACTION OF STEP LENG TH TAKEN 0.0000
BETA (3) 2.3099E 3 -0.18594E 00 STD.DEVN.(REL,PERCENT) 5.43
BETA (4) 0.3099E 9 0.10423E 01 4.48
BETA (5) 1.8599E 12 0.10307E 01 7.48

CYCLE 2 U = 0.2743567E-02
35 FUNCTIONS CALCULATED
FRACTION OF STEP LENG TH TAKEN 0.0000
BETA (3) 2.4232E 3 -0.38426E-01 STD.DEVN.(REL,PERCENT) 4.72
BETA (4) 0.3170E 9 0.10430E-01 4.39
BETA (5) 1.8643E 12 0.20437E-02 2.39

CYCLE 3 U = 0.2935078E-00
36 FUNCTIONS CALCULATED
FRACTION OF STEP LENG TH TAKEN 0.0000
BETA (3) 2.2013E 3 0.10237E-03 STD.DEVN.(REL,PERCENT) 2.35
BETA (4) 0.3370E 9 0.20347E-03 1.04
BETA (5) 1.8743E 12 0.2507E-03 1.25

CYCLE 4 U = 0.6835078E-00
37 FUNCTIONS CALCULATED
FRACTION OF STEP LENG TH TAKEN 0.0000
BETA (3) 1.9220E 3 0.20458E-05 STD.DEVN.(REL,PERCENT) 0.69
BETA (4) 0.3550E 9 0.2509E-05 0.43
BETA (5) 1.8870E 12 0.29438E-05 0.46

UKLAD N1(1) = DL-METIONINA
REFINEMENT CONVERGED SUCCESSFULLY
4 ITERATIONS 37 FUNCTION CALLS
SUM OF SQUARES = 0.683507800E-00

VALUE STD. DEVIATION LOG BETA STD. DEVIATION

BETA (1)	0 0 1	CONSTANT	1.4125E 9	0			
BETA (2)	0 1 2	CONSTANT	2.9580E 11				
BETA (3)	1 1 0	REFINED	1.9230E 3	1.3219E 3	5.28599	1.06101	
BETA (4)	1 2 0	REFINED	0.3550E 9	7.7711E 7	0.22109	0.00101	
BETA (5)	1 3 0	REFINED	1.8870E 12	8.6647E 9	12.27599	0.00101	
BETA (6)	0 0 -1	CONSTANT	1.0100E-14				

MINTRAD JKLAD CR(III) = DL-METHIONINE - L-CYSTEINE

LART MAXIT IPRIV TOL TOLU ACCN
1 10 2 10.00E-02 1.000E-01 0.100E+76

THERE ARE 14 EQUILIBRIUM CONSTANTS 2 OF WHICH ARE TO BE REFINED

THERE ARE 4 MASS-BALANCE EQUATIONS AND UNKNOWN FREE CONCENTRATION (S) PER DATA POINT
REACTION TEMPERATURE 25.00 DEGREES CENTIGRADE

	FORMATION CONSTANTS	REFINEMENT KEYS	STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS
(1)	1.044025E-01	0	1 0 1
(2)	2.075000E-01	0	1 0 2
(3)	3.025000E-01	0	1 0 1
(4)	7.025000E-01	0	1 1 2
(5)	2.050000E-01	0	1 0 0
(6)	3.050000E-01	0	1 0 0
(7)	5.050000E-01	0	1 0 0
(8)	2.075000E-01	0	1 0 1
(9)	2.080000E-01	0	1 0 1
(10)	2.080000E-01	0	1 0 2
(11)	1.070000E-01	0	1 1 1
(12)	3.050000E-01	0	1 1 1
(13)	5.050000E-01	0	1 1 1
(14)	1.044025E-01	0	1 0 -1

*JURVEI 1 10.000E+00 0.04500E+00 0.2750E+01 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00

1	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
9	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
10	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
11	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
12	*10.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

12 DATA POINTS HAVE BEEN READ IN AND 300 MAXIMUM WERE EXPECTED

JULAD CR(III) = DL-METHIONINE - L-CYSTEINE

2-FINEMENT CONVERGED SUCCESSFULLY

3 ITERATIONS 45 EQUATION CALLS

SUM OF SQUARES = 0.00000000E+00

	VALUE	STD. DEVIATION	LOG BETA	STD. DEVIATION
3C T* (1)	1.044025E-01	0		
3C T* (2)	2.075000E-01	11		
3C T* (3)	3.025000E-01	10		
3C T* (4)	7.025000E-01	10		
3C T* (5)	2.050000E-01	20		
3C T* (6)	3.050000E-01	20		
3C T* (7)	5.050000E-01	15		
3C T* (8)	2.075000E-01	11		
3C T* (9)	2.080000E-01	10		
3C T* (10)	2.080000E-01	32		
3C T* (11)	1.070000E-01	32		
3C T* (12)	3.050000E-01	22	1.00333E+22	0.00500E
3C T* (13)	5.050000E-01	25	2.04234E+25	0.00500E
3C T* (14)	1.044025E-01	14		

Objętość w cm^3 dodanej zasady i pH otrzymane z pomiarów potencjometrycznych
układów Cr /III/ - ligand /A/ - ligand/B/- H_2O

$$C_{\text{Cr}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; \quad C_A = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; \quad C_B = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3; \quad C_{\text{NaOH}} = 1,0415 \text{ mol/dm}^3; \quad C_H = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

Cr /III/ - DL-Met - L-GluH		Cr /III/ - DL-Met-L-AspH		Cr /III/-DL-Met-DL-Ambut		Cr /III/-DL-Etio-L-Cys		Cr /III/-DL-Etio-L-GluH	
cm^3	pH	cm^3	pH	cm^3	pH	cm^3	pH	cm^3	pH
0,186	1,903	0,281	1,852	0,159	1,915	0,182	1,835	0,120	1,856
0,442	2,056	0,624	2,014	0,402	2,078	0,480	2,001	0,403	2,016
0,591	2,159	0,921	2,198	0,635	2,275	0,826	2,264	0,717	2,236
0,827	2,345	1,064	2,315	0,910	2,578	1,046	2,498	1,075	2,563
1,076	2,586	1,284	2,563	1,063	2,796	1,177	2,675	1,256	2,785
1,239	2,785	1,421	2,789	1,160	2,965	1,301	2,879	1,375	2,975
1,372	2,995	1,508	2,975	1,245	3,142	1,376	3,025	1,473	3,187
1,484	3,241	1,586	3,164	1,330	3,365	1,483	3,285	1,529	3,345
1,565	3,489	1,668	3,369	1,423	3,687	1,573	3,586	1,600	3,598
1,602	3,624	1,792	3,689	1,465	3,876	1,631	3,852	1,643	3,769
1,647	3,799	1,865	3,912	1,493	4,023	1,660	4,025	1,664	3,859
1,693	3,985	1,912	4,086	1,514	4,153	1,675	4,136	1,705	4,025
1,720	4,094	1,939	4,213	1,537	4,321	1,692	4,286	1,746	4,187
1,738	4,163	1,958	4,321					1,776	4,305

Cr /III/-DL-Etio-L-AspH		Cr /III/-DL-Etio-DL-Ambut.		Cr /III/-L-Cys-DL-Ambut		Cr /III/-L-Cys-L-Treo		Cr /III/-L-Cys-L-Ser	
cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH	cm ³	pH
0,323	1,857	0,090	1,862	0,175	1,853	0,222	1,845	0,163	1,826
0,623	1,995	0,296	1,986	0,403	1,985	0,562	2,037	0,508	2,017
1,005	2,236	0,638	2,253	0,705	2,213	0,883	2,287	0,820	2,253
1,262	2,498	0,869	2,496	0,950	2,471	1,115	2,543	1,131	2,596
1,378	2,674	1,011	2,685	1,104	2,685	1,281	2,798	1,241	2,763
1,477	2,875	1,148	2,910	1,234	2,905	1,379	2,996	1,346	2,956
1,534	3,014	1,271	3,174	1,334	3,104	1,475	3,241	1,423	3,129
1,636	3,285	1,327	3,326	1,437	3,342	1,557	3,510	1,510	3,365
1,752	3,596	1,400	3,574	1,527	3,589	1,601	3,689	1,564	3,547
1,821	3,791	1,434	3,716	1,576	3,745	1,645	3,912	1,622	3,789
1,875	3,965	1,480	3,942	1,615	3,895	1,678	4,136	1,644	3,899
1,899	4,052	1,510	4,125	1,643	4,025	1,695	4,285	1,669	4,058
1,929	4,185	1,526	4,236	1,669	4,174			1,683	4,159
1,950	4,287	1,536	4,311	1,685	4,285			1,699	4,305

Objętość w cm^3 dodanej zasady sodowej i pH otrzymane z pomiarów potencjometrycznych
 układów Ni /II/ - ligand /A/ - ligand /B/ - H_2O

$$C_{\text{Ni}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad C_{\text{A}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad C_{\text{B}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \quad C_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad C_{\text{NaOH}} = 1,0325 \text{ mol/dm}^3$$

Ni /II/ - DL - Met - DL - Ambut

Ni /II/ - DL - Met - L - AspH

Ni /II/ - DL - Met - Tau

Ni /II/ - DL - Etio - Tau

cm^3	pH	cm^3	pH	cm^3	pH	cm^3	pH
1,294	4,025	1,529	3,980	1,314	3,400	1,332	4,448
1,318	4,189	1,665	4,500	1,321	4,056	1,338	4,836
1,328	4,402	1,728	4,852	1,327	4,253	1,348	5,156
1,344	4,812	1,765	5,125	1,332	4,464	1,359	5,403
1,371	5,268	1,812	5,489	1,340	4,785	1,388	5,786
1,391	5,498	1,863	5,863	1,349	5,023	1,427	6,128
1,422	5,789	1,900	6,129	1,366	5,346	1,478	6,478
1,465	6,123	1,953	6,526	1,395	5,689	1,538	6,889
1,499	6,386	2,003	6,965	1,424	5,935	1,561	7,056
1,561	6,915	2,030	7,293	1,474	6,289	1,601	7,402
1,592	7,263	2,049	7,605	1,518	6,589	1,651	7,856
1,612	7,532	2,072	7,999	1,559	6,894	1,689	8,126
1,632	7,856	2,091	8,263	1,599	7,263	1,748	8,423
1,660	8,213	2,139	8,654	1,633	7,623	1,923	9,003
1,688	8,465	2,215	9,002	1,674	7,948		
1,785	8,953	2,353	9,503	1,707	8,205		
1,857	9,201	2,502	9,997	1,806	8,625		
2,005	9,652			1,928	8,946		
2,066	9,856						

N1 /II/ - DL - Etio - L - Asph

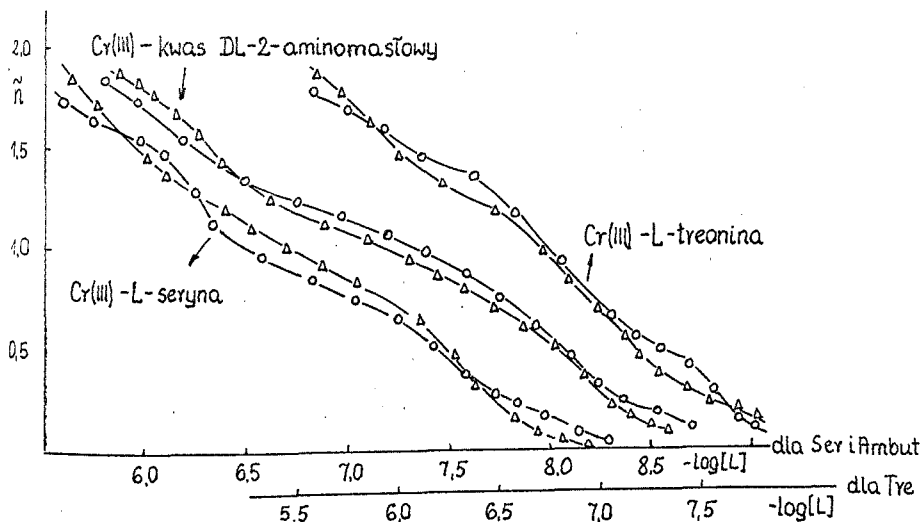
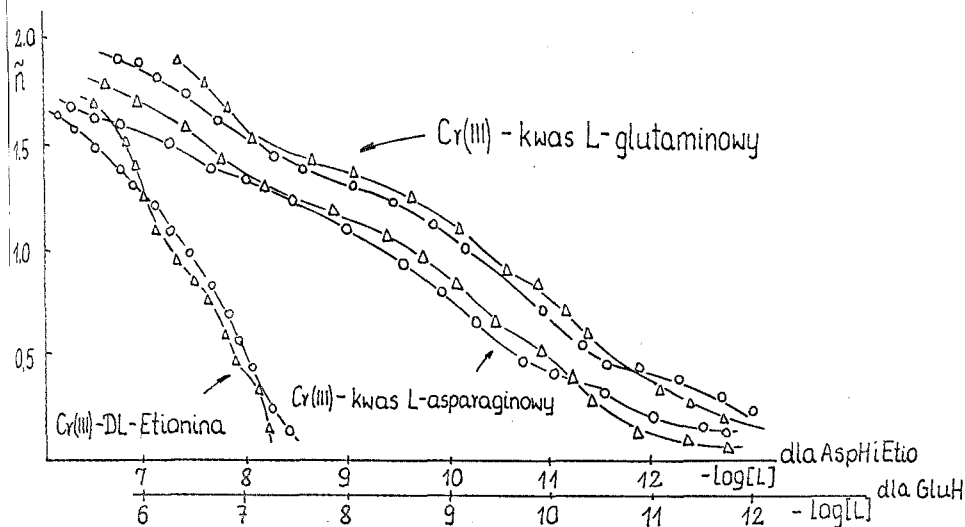
cm ³	pH
1,492	3,850
1,664	4,500
1,731	4,849
1,749	5,036
1,786	5,342
1,836	5,745
1,873	6,021
1,913	6,305
1,976	6,785
2,006	7,068
2,037	7,465
2,064	7,896
2,081	8,156
2,111	8,465
2,184	8,895
2,354	9,494
2,503	9,994

N1 /II/ - DL - Etio - L - GluH

cm ³	pH
1,399	3,985
1,550	4,562
1,629	4,855
1,677	5,059
1,725	5,299
1,765	5,523
1,823	5,894
1,853	6,091
1,889	6,342
1,931	6,645
1,974	6,985
2,001	7,241
2,030	7,582
2,057	7,952
2,080	8,265
2,124	8,654
2,188	9,005

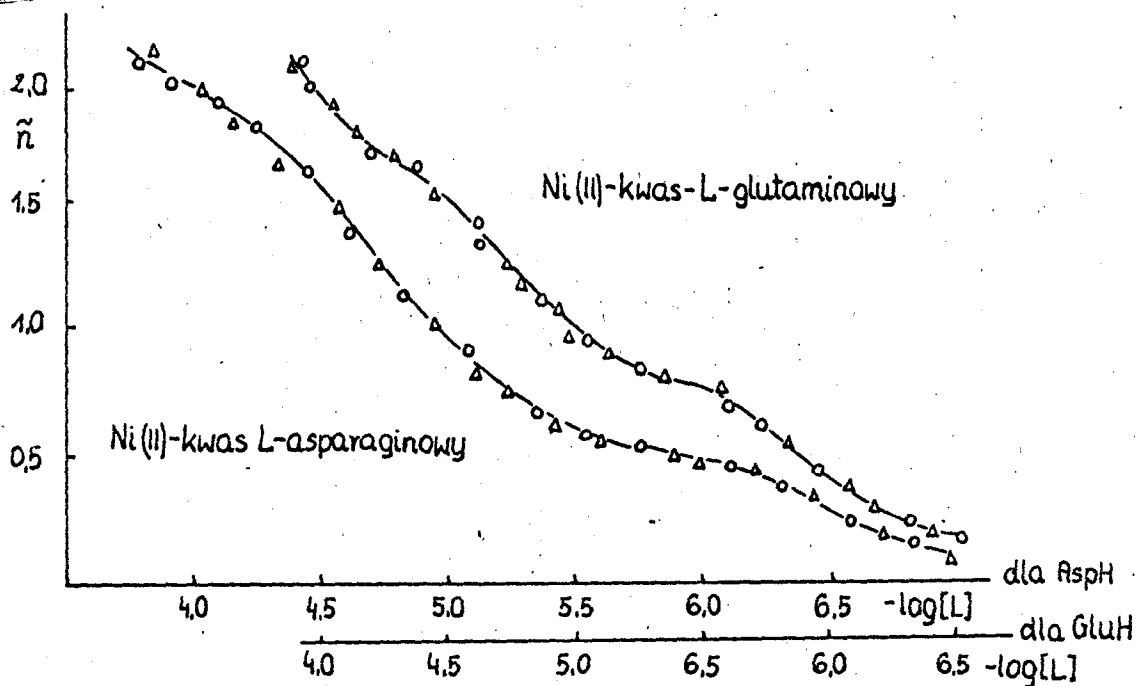
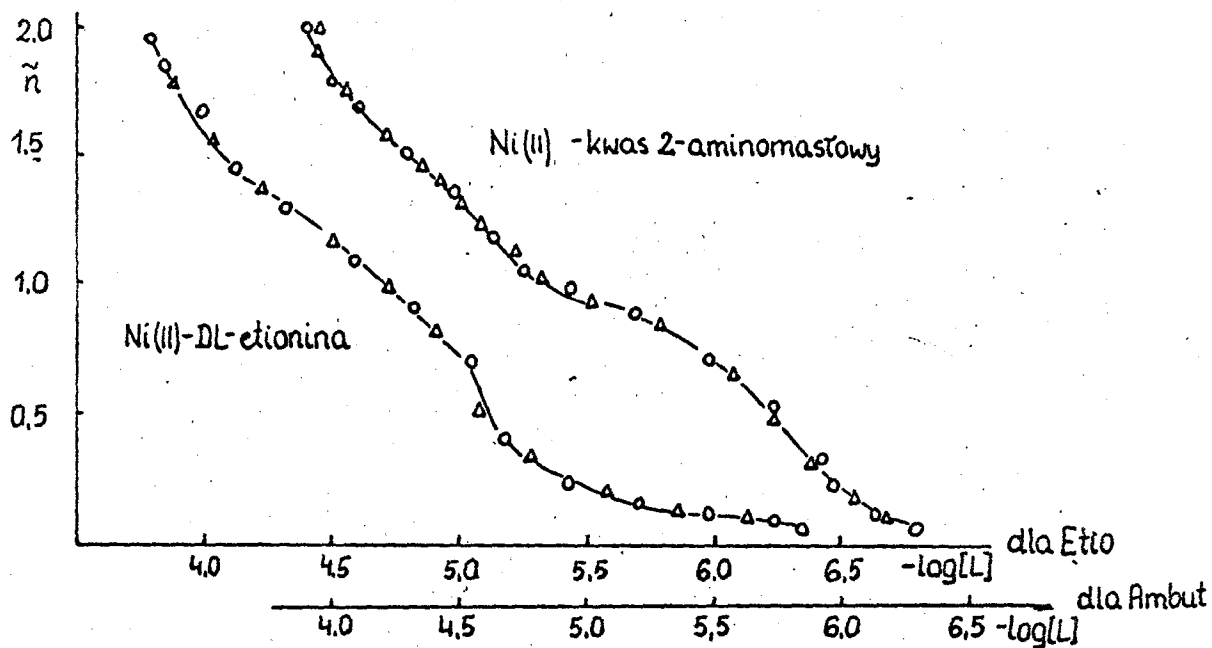
N1 /II/ - DL - Etio - DL - Ambut

cm ³	pH
1,337	4,700
1,344	4,999
1,373	5,398
1,402	5,721
1,447	6,104
1,489	6,425
1,534	6,789
1,558	7,002
1,595	7,389
1,610	7,586
1,633	7,924
1,660	8,246
1,718	8,659
1,796	9,002
1,955	9,489

Rys.1 Wykresy krzywych tworzenia dla układów Cr(III)-L-H₂O.

○ — $c_{Cr} = 5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$; △ — $c_{Cr} = 8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$





Rys. 2 Wykres krzywej tworzenia $\tilde{n} = f(-\log[L])$ dla układów $\text{Ni(II)} - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$

$\circ - C_{\text{Ni}} = 8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$; $\Delta - C_{\text{Ni}} = 1 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$



1934 / R