© Пилипко В. Г.¹, Крупко О. В.², Щербак Л. П.¹, 2019

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, м. Чернівці, Україна

²Буковинський державний медичний університет, 2, м. Чернівці, Україна

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КОМПЛЕКСІВ МАНГАНУ (II) З L-ЦИСТЕЇНОМ, ТІОГЛІКОЛЕВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ЦИТРАТ - ІОНОМ

Досліджено спектри поглинання та фотолюмінесценції водних розчинів комплексів іона мангану (II) з лігандами L –цистеїн, тіогліколева кислота (ТГК) та цитрат-іон. Обробка даних за методом ізомольярних серій Остромисленського - Джоба показала відсутність чіткого максимуму на кривих склад-властивість у випадку сумішей іона мангану (II) із тіолами L –цистеїн і ТГК, що пов'язується із нестійкістю можливих комплексів. У розчинах мангану (II) із цитрат-іоном з часом відбуваються зміни, пов'язані із комплексоутворенням, що на кривих ізомольярної серії проявляється чітким максимумом. Зроблено висновок про ступінчастий характер комплексоутворення у розчинах іона мангану (II) із цитрат-іоном.

Ключові слова: комплекси мангану, ліганди, L –цистеїн, тіогліколева кислота, цитрат-іон, спектри поглинання, фотолюмінесценція

1. Вступ

Хоча роль іона мангану (II) у багатьох життєво важливих біологічних процесах відома віддавна, закономірності формування його комплексів із біодоступними лігандами L–цистеїном (L–цис), тіогліколевою кислотою (ТГК) та цитрат-іоном, а також оптичні властивості таких водних розчинів висвітлені мало [1-6]. Відомості про оптичні спектри водних розчинів комплексів іонів мангану з L–цис і цитрат-іоном важливі також для розуміння перебігу процесів синтезу наночастинок манган сульфідів, в яких указані ліганди використовуються як попередники або стабілізатори [7, 8].

У [9] відзначається, що інформація про оптичні спектри навіть аквакомплексів мангану в літературі практично відсутня. Авторами [9] показана наявність характерної смуги поглинання на оптичних спектрах водних розчинів манган хлориду в області 1100 нм та слабкої смуги у ближній УФ-області. Виявлено також суттєве ослаблення інтенсивності цих смуг при збільшенні концентрації $MnCl_2$ від $C = 0,1$ М до $1,0$ М.

Амінокислота L–цис ($HO_2CCH(NH_2)CH_2SH$) належить до тіолів, оскільки крім аміно- та карбоксильної містить тиольну функціональну групу, що може зумовлювати хелатну поведінку L–цис в ролі ліганда. Автори [1] потенціометричним методом установили існування комплексу, утвореного при взаємодії одного іона комплексоутворювача (к.у.) Mn^{2+} та одного ліганда L–цис з константою стійкості $lg K_{fl} = 4,78$, який існує в інтервалі значень $pH = 5 \div 12$. У [10] цим же методом

визначено константи стійкості двох комплексів іонів Mn^{2+} з L–цис з координаційним числом к.ч.=1 ($lg K_{fl} = 4,55$) та к.ч.=2 ($lg K_{f2} = 8,17$). Тут же пропонується 12 моделей можливої будови для першого комплексу, вважаючи найбільш стабільним хелатний комплекс, у якому іон мангану утворює зв'язок із атомом кисню карбонільної групи та атомом нітрогену аміногрупи. Висновок про існування двох малостійких комплексів Mn^{2+} з L–цис із малими значеннями к.ч.= 1 та 2 із константами стійкості $lg K_{fl} = 4,90$ та $lg K_{f2} = 3,75$ зроблено у роботі Богеса із співавторами [11] методом рН-метричного титрування.

Представником тіолів є також ТГК ($HS-CH_2COOH$), основна відмінність якої від L–цис полягає у відсутності аміногрупи у складі ТГК. У праці [12] ще у 1958 році методом рН-метричного титрування запропоновано значення констант стійкості двох манган-тіогліколятів $Mn(SCH_2CO_2)$ та $Mn(SCH_2CO_2)_2^{2-}$ ($lg K_{fl} = 4,38$ та $lg K_{f2} = 7,56$, відповідно), але про спектри розчинів цих комплексів було вказано лише, що у видимій області поглинання відсутнє. Без коментарів відмічено, що край поглинання монокомплексу та вільних тіогліколят-іонів співпадають.

Складну просторову структуру приписують хелатним комплексам мангану з цитрат-іонами, які можуть бути як моноядерного, так і поліядерного типу [2-4, 13]. У [14] методом калориметрії ізотермічного титрування оцінено значення константи стійкості комплексу $[MnHCit]^-$ ($lg K_{fl} = 3.54-3.67$), що задовільно узгоджується із даними [15] ($lg K_{fl} = 3.77$), одержаними методом потенціометричного

титрування. У [15] наведено також спектр поглинання монокомплексу манган-цитрату, що утворюється в 0,02 М розчині при pH = 4, із максимумом спектральної характеристики комплексу при $\lambda_{\text{макс.}} = 300$ нм. Привертає увагу дослідження Круковського із спів-авторами [16], в якому пропонується спектрофотометричний метод визначення вмісту цитратів у водних розчинах як цитратної кислоти, так і її солі тринатрій цитрату із вмістом цитрат-іонів $0,25 \div 5,0 \cdot 10^{-3}$ М. Край поглинання ($\lambda_{\text{кр.}}$) в серії розчинів з тринатрій цитратом прямує до $\lambda_{\text{кр.}} = 225$ нм, а значення піку до $\lambda_{\text{макс.}} = 209$ нм.

У широкому огляді літературних даних про комплекси мангану з L-цис Бертон [5] наголошується на необхідності враховувати здатність тіолової групи -SH до окислення з утворенням дисульфідних містків у присутності каталізаторів, особливо Fe(III) та Cu(II). Одним із можливих методів контролю за такими перетвореннями може слугувати спектрофотометрія.

Метою даної роботи є дослідження кінетики взаємодії іонів мангану зі лігандами L-цис, ТГК і цитрат-іоном шляхом вимірювання спектрів поглинання їх водних розчинів. Вміст кожної системи варіювався у широких межах складів за методом ізомолярних серій (метод Остромисленського - Джоба [17]).

Суть методу ізомолярних серій (ІС) базується на уявленнях, що при різноманітних співвідношеннях реагуючих речовин за умови постійної суми їхніх концентрацій концентрація сполуки, яка утворюється, досягає максимуму в тому розчині, де реагенти змішані у відношеннях, в яких вони реагують один з одним. Крива склад — властивість для серії ізомолярних розчинів іонів к.у. та лігандів (L) (к.у.-L) може мати різну форму, залежно від ступеню дисоціації комплексу, що утвориться. Якщо комплекс є стійкою сполукою, то залежність між відношенням об'ємів розчинів і, наприклад, оптичною густиною виражається двома прямими лініями, які перетинаються. Якщо ж комплекс (к.у.-L) помітно дисоціює, тоді залежність між відношенням об'ємів розчинів і оптичною густиною матиме вигляд опуклої кривої з розмитим максимумом.

2. Методика експерименту

Для виготовлення вихідних 0,05 М водних розчинів (деіонізована вода) використано $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і ліганди L-цис, ТГК та тринатрій цитрат $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ високої чистоти (Sigma Aldrich). По дві ІС розчинів (по 9 сумішей) зі змінним співвідношенням іонів мангану і ліганда (від 9:1 до 1:9) були виготовлені для кожної системи к.у. - L. Перша серія готувалась загальним об'ємом 10 мл. У другій серії після зливання 10 мл розчину ліганду з розчином іонів мангану (II) у заданому співвідношенні об'єм суміші доводили до мітки у 25 мл, при цьому сумарна кількість моль речовини теж залишалася сталою, але загальна молярна концентрація складала 0,02 М. Після змішування розчини витримувались в ультразвуковій ванні протягом 8 хв за температури 323 К. Кожен розчин готували та досліджували не менше трьох разів. Розчини однієї ізомолярної серії готувались і досліджувались одночасно. Для дослідження системи манган-тіогліколят pH кожного розчину доводили до біорелевантної величини pH=6 по краплинним введенням розчину NaOH.

Спектри оптичного поглинання досліджуваних розчинів записували на спектрофотометрі Cary 60 Spectrophotometer (190-1100 нм), а спектри фотолюмінесценції на спектрофотометрі PerkinElmer LS55 при довжині хвилі збудження 405 нм. Величину pH розчинів контролювали pH-метром pH-150МІ.

3. Результати і обговорення

3.1. Комплекси Mn^{2+} з L-цистеїном

Відомо, що залежно від pH середовища L-Цистеїн у водному розчині може існувати з утворенням різних форм депротонованих іонів, відносний вміст яких практично не залежить від іонної сили розчину [18]. Щоб передбачити, за участю якої групи може відбуватися комплексоутворення з іонами мангану, нами розрахована та побудована діаграма розподілу іонних форм L-Цис в залежності від значення pH розчину (рис. 1, а). Для розрахунку діаграми розподілу використано значення констант дисоціації іонних форм цистеїну за даними [5]:

Рис. 1. Діаграма розподілу іонних форм L-цистеїну (а) та мангану (б) як функція рН водного розчину

Згідно з рис.1, а, в діапазоні рН = 3÷7 перевагу має діонізована форма по карбоксильній (переважно) та амонійній групах. У сильно кислих розчинах можливе існування тільки протонованої форми L-цис по аміногрупі. Отже, в інтервалі рН від 3 до 11 можливі наступні конкуруючі форми: $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$, $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ і $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$. У нейтральному розчині домінує $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, а за умови рН = 9 діонізована форма $\text{CH}_2(\text{S}^-)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$. У більш лужному середовищі за рН > 11 перевагу має тільки діонізована форма по карбоксильній та сульфід-вмісній групах.

Приймаючи до уваги можливість гідролізу іонів Mn^{2+} , також розраховано і побудовано діаграму розподілу йонних форм мангану як функція рН у діапазоні рН = 1 ÷ 14 (рис. 1, б). У широкому діапазоні значень рН (0 < рН < 8) манган знаходиться виключно у формі катіонів Mn^{2+} , в інтервалі рН = 8 ÷ 10 у розчині існують іони Mn^{2+} та $\text{Mn}(\text{OH})^+$, а при рН > 12 домінуючою формою є нейтральний гідросокомплекс $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$. Отже, у лужному середовищі манган може знаходитися залежно від рН розчину в різних іонних формах, а в кислому та нейтральному середовищі лише у вигляді іонів Mn^{2+} .

На підставі цих результатів розрахунку експерименти по отриманню комплексів Mn із L-цис проведено за близьких до біорелевантних значень рН=5,0÷6,0, за яких можуть існувати іони як Mn^{2+} , так і $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$. Вихідні розчини к.у. та ліганда цієї серії експериментів за вказаних вище концентрацій були і залишались безбарвними та прозорими впродовж щонайменше місяця спостережень, а спектри погли-

нання відображали стабільність, а отже, відсутність ознак утворення манган дигідроксиду чи окислення L-цис. Їхні спектри не перетинаються (рис. 2, а, в). На спектрі вихідного розчину L-цис (виділено жирною лінією) спостерігається основний пік за довжини хвилі $\lambda_{\text{макс.}} = 215$ нм і два сусідні (за довжини $\lambda_{\text{макс.}} = 200$ та 230 нм) менш чітко виражені. Значення довжини хвилі краю пропускання ($\lambda_{\text{кр.}} = 215$ нм) та піку на спектрі вихідного розчину манган хлориду ($\lambda_{\text{макс.}} = 195$ нм) відрізняються від характеристик, вказаних у [9], відсутністю смуги поглинання у довгохвильовій області спектру. Причиною такої розбіжності може бути менша, ніж у [9], концентрація розчину.

Рис. 2, а ілюструє зміну спектральної характеристики свіжовиготовлених 0,05 М розчинів ІС, а рис. 2, б – після 5 діб їх зберігання за кімнатної температури. Розташування спектрів сумішей між спектрами вихідних к.у. та ліганда свідчить про незначну тенденцію до комплексоутворення за цих умов. Лише на 5 добу зберігання за кімнатної температури інтенсивність поглинання розчину із мольним співвідношенням $\text{Mn}:\text{L-цис} = 3:7$ перевищує інтенсивність поглинання розчину ліганда, що може свідчити про утворення комплексів. Пізніше незначне з часом підвищення поглинання при $\lambda \geq 250$ нм характеризує тенденцію до комплексоутворення та появу світло-жовтого забарвлення усіх розчинів цієї ІС.

Спектри серії 0,02 М розчинів зображено на рис. 2, в. Розведення розчинів підвищує стабільність їх оптичних характеристик (майже ідентичність спектрів поглинання) протягом, принаймні, 10 діб моніторингу, за винятком розчину із найбільшим (9:1) надви-

шком вмісту іонів мангану по відношенню до L-цис. Тенденцію до появи на цьому спектрі ще одного розмитого максимуму в околі 250 нм можна пов'язати із комплексоутворенням. Слід вказати, що лише в цьому розчині через 5 діб значення рН різко зменшилось з 5,5 до рН=3, що може бути наслідком процесу депротонізації сульфгідрильної групи у процесі комплексоутворення.

Результати аналізу зміни інтенсивності адсорбції розчинів ІС зі складом за сталої довжини хвилі $\lambda = 225$ нм для обох (0,05 і 0,02 М) серій ілюструє рис. 2, г. Однією з причин відсутності чіткого піку на обох кривих може бути нестабільність можливих комплексів. Крім того, відомо, що метод ІС придатний для визначення складу комплексу за умови, що в системі він лише один.

Дослідження фотолюмінесценції 0,05 М та

0,02 М розчинів ІС (рис. 3, а та б, відповідно) виявило практично спільне для всіх розчинів значення максимуму цієї спектральної характеристики $\lambda_{\text{макс.}} = 500$ нм. Згідно з результатами квантово-хімічних теоретичних розрахунків [19], збудження молекули L-цис в основному локалізовано на COOH групі, але експериментальних доказів адекватності цих результатів не наведено. Натомість, цим же методом авторами [19] теоретично обґрунтовано і експериментально підтверджено максимальне значення фотолюмінесценції цистину за довжини хвилі 700 нм. Покладаючись на ці дані, появу додаткового піка при 700 нм у деяких більш розведених розчинах (рис. 3, б) можна трактувати як доказ незначного вмісту амінокислоти цистин, утвореної з часом у процесі окислення вільних молекул L-цис та їх димеризації через дисульфідний місток.

Рис. 2. Адсорбційні спектри 0,05 М (а, б) та 0,02 М (в) розчинів ізомольарної серії системи Mn–L-цис свіжовиготовлених (а, в) та через 5 діб (б) після змішування; залежність оптичної густини 0,05 М (крива 1) та 0,02 М (крива 2) від складу розчинів ізомольарної серії при $\lambda = 225$ нм за даними спектрів пропускання через 5 діб після змішування (г)

Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції 0,05 М (а) і 0,02 М (б) розчинів ІС системи Mn–L–цис

3.2. Комплекси мангану з тіогліколевою кислотою

Комплексоутворення в системі Mn –ТГК досліджено за двох значень рН. На рис. 4, а ,б наведено спектри поглинання 0,02 М розчинів ІС зі значенням рН = 6, заданим шляхом краплинного введення розчину натрій гідроксиду. Спектр поглинання 0,02 М вихідного розчину ТГК (на рис. 4 виділений жирною лінією) знаходиться в УФ-області і має несиметричну форму з гострими піками при 255, 235 і 210 нм. Це частково узгоджується з даними Атара і ін. [20], де на спектрах нерозведеної ТГК спостерігаються піки при 250 і 185 нм. Очевидно, спектр відображає присутність як подвійно депротонованої $-S-CH_2-COO^-$, так і нейтральної $HS-CH_2-COOH$ форми ТГК.

Спектри сумішей ІС зміщені в короткохвилюву область по відношенню до спектра ліганда і частково перекриваються з ним у своїй піковій області. На усіх спектрах сумішей ІС спостерігається основний пік при $\lambda = 230$ нм, інтенсивність якого зменшується із зменшенням вмісту ТГК. За три доби зберігання чіткість цього піка в розчинах, збагачених іонами мангану (5:5; 6:4; 7:3; 8:2 та 9:1), зменшується і зникає, що може бути свідченням утворення комплексів Mn-ТГК. Проте у розчинах із дефіцитом Mn^{2+} (складу 1:9; 2:8; 3:7; 4:6) він після зникання з часом знову відтворюється, демонструючи нестабільність утворених комплексів. Впродовж двох тижнів спостережень безбарвні і прозорі на початку розчини набували світло-жовтого забарвлення.

Спектри ІС розчинів без додавання луку (рН=3) ілюструють рис.4, в, г. Порівняння

спектрів приводить до висновку про незалежність оптичних характеристик від рН, принаймні, в інтервалі рН = 6 ÷ 3.

Як і у випадку комплексів мангану з L-цистеїном, на кривих ІС розчинів за аналітичних довжин хвиль $\lambda = 230$ та 210 нм відсутній чіткий пік. Близькість спектрів розчинів, збагачених лігандом, зумовив наявність горизонтальної ділянки, але злам із низхідною ділянкою при малому вмісті ліганда може вказувати на присутність нестабільних комплексів з к.ч.= 1 та 2, виявлених у [12].

3.3. Комплексоутворення між іонами мангану та цитрат-іонами

У прозорих і безбарвних після змішування 0,05 М розчинах ІС зі близьким до еквімолярного співвідношенням компонентів (3:7; 4:6 та 5:5) на 5 день з'явилося легке помаранчеве забарвлення, яке з часом стало більш інтенсивним. У решті розчинів забарвлення з'явилося на кілька днів пізніше, спочатку теж легке, а далі інтенсивніше. Зменшення рН розчинів при спадаючому надвишку цитрат-іона аж до співвідношення к.у.:L = 6:4 відбувалось у межах 7,6 ÷ 6,7, після чого при надвишку вмісту к.у. значення рН залишалось стабільним (рН = 6,7).

Спектри вихідних 0,05 М і 0,02 М розчинів тринатрій цитрату (на рис. 5 виділено жирною лінією) майже повністю збігаються зі спектром водного розчину тринатрій цитрату, наведеним у [16].

На відміну від попередніх систем із тіолами, у випадку розчинів із цитрат-іоном вже за добу край поглинання на адсорбційних спектрах зміщувався в більш довгохвилюву

Рис.4. Адсорбційні спектри 0,02 М вихідних розчинів к.у. і ТГК та 0,02 М розчинів ізомоларної серії свіжовиготовлених (а, в) та через 9 діб після змішування (б, г).
Результати експериментів при pH = 6 (а, б) і pH = 3 (в, г)

область у порівнянні зі спектром розчину цитрат-іонів. При цьому зростала інтенсивність поглинання у порівнянні з поглинанням ліганду (рис. 5, б, г), що вказує на хімічну взаємодію компонентів з утворенням комплексів.

Для побудови кривих ІС за даними адсорбційних спектрів аналітичною довжиною хвилі обрано 300 нм для 0,05 М (рис. 6, а) та 250 нм для 0,02 М сумішей (рис. 6, б). За добу на кривих більш концентрованих розчинів чітко виявлявся пік при співвідношенні к.у.: ліганд = 6:4 (тобто, 3:2).

У більш розведених розчинах (рис. 6, б) з часом відбувалось зміщення положення чіткого піка від значення співвідношення компонентів 3:7 (що відповідає к.ч.=2) у напрямку складів розчинів із збільшеним вмістом іонів мангану. Очевидно, комплексоутворення відбувається ступінчасто, і з часом склад

комплексів іонів мангану зі цитрат-іонами змінюється або ж відбувається перебудова їх структури.

Висновки

Методом ізомоларних серій проведено дослідження взаємозв'язку склад-властивість для водних розчинів сумішей іонів мангану(II) та потенційних лігандів L-цистеїну, тіоглікової кислоти та цитрат-іонів при значеннях pH, близьких до біорелевантних (7,6÷5,5). Сумарний вміст комплексоутворювача (к.у.) та лігандів (L) складав 0,02 та 0,05 М у сумішах з молярним співвідношенням [к.у.] : [L] від 9:1 до 1:9. Контроль за змінами у реакційній системі проводили шляхом вимірювання абсорбційних спектрів і спектрів фотолюмінесценції та pH розчинів.

Оптичні властивості сумішей мангану(II) - L-cys залишалися незмінними протягом

Рис. 5. Спектри поглинання 0,05 М (а, б) і 0,02 М (в, г) розчинів Мп-цитрат ізомольної серії свіжоприготовлених (а, в) та через 9 діб (б, г)

Рис. 6. (а) Аналітичні криві 0,05 М серії розчинів при $\lambda = 300$ нм: 1 – свіжоприготовлені розчини, 2 – через 4 доби, 3 – через 5 діб, 4 – через 7 діб. (б) Аналітичні криві 0,02 М серії розчинів при $\lambda = 250$ нм: 1 – свіжоприготовлені, 2 – через 4 доби, 3 – через 5 діб

більше тижня з подальшою слабкою тенденцією до утворення цистину у розчинах, збагачених іонами мангану. Спектри поглинання

розчинів Мп-TGA змінювались з часом, демонструючи досить повільну тенденцію до комплексоутворення.

Обробка даних абсорбційних спектрів розчинів іонів мангану(II) з тіолами L-цистеїн і тіогліколева кислота за методом ізомольних серій показала відсутність одного чіткого максимуму на залежностях оптична густина – склад, що може бути наслідком дисоціації та нестабільності можливих комплексів або про утворення кількох малостабільних комплексів при надвишку к.у., що відповідає літературним даним.

Натомість на спектрах сумішей з цитрат-іонами з'являється нова у порівнянні зі спектром цитрат-іонів смуга, інтенсивність якої з часом зростає. На кривих залежностей інтенсивності поглинання за сталої довжини хвилі виявлено чіткий пік, положення якого у серії більш концентрованих розчинів відповідає складу 2:3. У серії розведених розчинів значення складу змінюється від близького до еквімольного до складу із співвідношенням [к.у.] : [L] = 2:3. Дрейф положення максимуму на ізомольній кривій у системі манган-цитрат з часом може вказувати також на зміну частки комплексів різного складу. Зроблено висновок про значно повільніший процес взаємодії іонів мангану(II) з тіолами, ніж із цитрат-іонами.

Список літератури

1. Serap Karaderi, Dilek BİLGİC Alkaya, Aysen KURT CÜCÜ. The Determination of the stability Constants of Mixed Ligand Complexes of Creatinine-L-Cysteine and Creatinine-L-Cysteine Hydrochloride With Co(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) Using Potentiometric Method // *Turk. J. Pharm. Sci.* - 2014. - Vol. 11(1). - P. 33-44.
2. Matzapetakis M., Karligiano N., Bino A., Dakanali M., Raptopoulou C. P., Tangelis V., Terzis A., Giapintzakis J., and Salifoglou A.. Manganese Citrate Chemistry: Syntheses, Spectroscopic Studies, and Structural Characterizations of Novel Mononuclear, Water-Soluble Manganese Citrate Complexes // *Inorg. Chem.* - 2000. - Vol. 39 (18). – P. 4044-4051. DOI: 10.1021/ic9912631
3. Yuan-Fu Deng & Zhao-Hui Zhou. Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties // *J. Coord. Chem.* – 2009. - Vol. 62(5). - P. 778-788. DOI: 10.1080/00958970802376257
4. Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Хмыров А.В., Шенцева Е.А., Закирова Л.Р.. Исследование структуры цитратов цинка, кобальта, марганца, закисного железа методом инфракрасной спектроскопии. // *Научные ведомости.* - 2009. - № 3(58). - С. 133-136. (Kochetkova N.A., Shaposhnikov A.A., Hmyrov A.V., Shenceva E.A., Zakirova L.R.. Issledovanie struktury citratov cinka, kobal'ta, marganca, zakisnogo zheleza metodom infrakrasnoj spektroskopii. // *Nauchnye vedomosti.* - 2009. - N 3(58). - S. 133-136.)
5. Berthon G.. Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report). // *Pure and Applied Chemistry.* – 1995. – Vol. 67(7). – P.1117–1240. (DOI: 10.1351/pac199567071117).
6. Csendes Z., Varga G., Nagy N. V., Bajnóczi É. G., Sipiczki M., Carlson S., Canton S. E., Metzinger A., Galbács G., Sipos P., Pálkó I. Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn(II)-protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel // *Catal. Today.* – 2015. – Vol. 241. – P. 264-269. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.066
7. Dan Xu, Ranran Jiao, Yuanwei Sun, Dezhi Sun, Xianxi Zhang, Suyuan Zeng and Youying Di. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Urchin-Like γ -MnS and Its Lithium Storage Properties // *Nanoscale Research Letters.* - 2016. - Vol. 11:444. - P. 1-10. DOI: 10.1186/s11671-016-1664-6
8. Kezhen Qi, Rengaraj Selvaraj, Tharaya Al Fahdi, Salma Al-Kindy, Younghun Kim, Cheuk-Wai Tai, Mika Sillanpää. Hierarchical α -MnS microspheres: Solvothermal synthesis and growth mechanism // *Materials Letters.* – 2016. - Vol. 166. - P. 116-120.
9. Танасюк Д. А., Ермаков В.И. Оптические спектры водных растворов хлоридов, Mg, Ca, Mn. // *Успехи в химии и химической технологии.* Том XXVII. – 2013. – № 6. – С.55-58. (Tanasjuk D. A., Ermakov V.I. Opticheskie spektry vodnyh rastvorov hloridov, Mg, Ca, Mn. // *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii.* Tom XXVII. – 2013. – № 6. – S.55-58.)
10. Ghiamati E., Sheikhani F., Farrokhi A. Potentiometric and Thermodynamic Studies of Some Metal-Cysteine Complexes // *Journal of the Chinese Chemical Society.* - 2017. - Vol. 65(2). - P. 217-224. DOI: 10.1002/jccs.201700022

11. Bogges R. K., Absher J. R., Morelen S.T., Taylor L. T., and Hughes J. W.. Interaction of Manganese(II) and Amino Acids with Emphasis on Cysteine and Penicillamine (β , β -Dimethylcysteine) // *Inorg. Chem.* – 1983. – Vol. 22, No. 9. – P. 1273-1279.
12. Leussing D. L. The Stabilities and Absorption Spectra of Complexes of Some Divalent Metal Ions of the First Transition Series with the Thioglycolate Ion // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80 (16). – P.4180–4186.
DOI: 10.1021/ja01549a016
13. Wenguo Wang, Xiaofeng Zhang, Feng Chen, Chengbing Ma, Changneng Chen, Qiutian Liu, Daizheng Liao, Licun Li. Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. // *Polyhedron.* - 2005. – Vol. 24. – P. 1656–1668.
14. Wyrzykowski D., Chmurzyn'ski L. Thermodynamics of citrate complexation with Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – Vol. 102. – P. 61–64.
DOI 10.1007/s10973-009-0523-4
15. Bastug A. S., Gokturk S., Sismanoglu T. 1:1 Binary Complexes of Citric Acid with Some Metal Ions: Stability and Thermodynamic Parameters. *Reviews in Inorganic Chemistry.* – 2007. – Vol. 27(1). – P. 53-65.
DOI: 10.1515/revic.2007.27.1.53
16. Krukowski S., Karasiewicz M., Kolodziej-ski W. Convenient UV-spectrophotometric determination of citrates in aqueous solutions with applications in the pharmaceutical analysis of oral electrolyte formulations. // *Journal of Food and Drug Analysis.* – 2017. – Vol. 25(3). – P. 717– 722.
DOI: 10.1016/j.jfda.2017.01.009.
17. Бек М., Над'пал І. Исследование комплексообразования новейшими методами. // М.: Мир. – 1989. – 413 с.
(Bek M., Nad'pal I. Issledovanie komplekso-obrazovaniya novejsimi metodami. // М.: Mir. – 1989. – 413 s.)
18. Gorin, G., & Clary, C. W. The relative ionizations of the mercapto and amino groups in cysteine. // *Archives of Biochemistry and Biophysics.* – 1960. – Vol. 90(1). – P.40–45.
DOI: 10.1016/0003-9861(60)90608-1.
19. Hendrik F Hamelka, James O. Jensen, Kate K. Ong, Alan C. Samuels, and Constantine P. Vlahacos. Fluorescence of Cysteine and Cysteine // *J Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102. – P. 361-367.
20. Attar A. R., Blumling D. E., Knappenberger K. L. Photodissociation of thioglycolic acid studied by femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics.* – 2011. – Vol. 134 (2). – P. 024514.
DOI: 10.1063/1.3526746

Summary

Pylypko V.G., Krupko O.V. and Shcherbak L.P.

OPTICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF MANGANESE (II) COMPLEXES WITH L-CYSTEINE, THIOGLYCOLIC ACID AND CITRATE - ION

Complexes of manganese (II)-ions with two thiols (amino acid L-cysteine and thioglycolic acid TGA) as well as with citrate ions are of a great interest due to their important role in biosystems. Besides, they take attention as precursors for synthesis of nano sized semiconductors with various useful physical-chemical properties. In this work the results of the complexes aqua solutions' optical properties monitoring are presented. It is known that SH-group of the L-cysteine and TGA can be oxidized by air oxygen spontaneously especially in neutral and alkaline medium so the studies was done at slightly acid conditions. The experiments in the Mn- L-cysteine system were performed at near physiological pH values ranged 5.5÷6.0 based on a previous theoretical consideration of possible ionic and molecular manganese and L-cysteine forms. The Mn-TGA- complexes were synthesized at pH = 6.0 and the Mn-citrate at pH=7.6.

A spectrophotometrical Ostromisslensky-Job's method of continuous variations as commonly used procedure for determining the composition of stable complexes in solution was used. In this method, a series of solutions are prepared by mixing varying proportions of the metal and ligand in such manner that the sum of the total molar concentrations remained constant. The absorbance of each solution at a selective wavelength is then plotted against the mole fraction of either the ligand or metal. The ratio that corresponds to the mole fractions of the components in the complex will attain a maximum absorbance value.

Two total concentrations of the metal-ions plus the ligand constant equal to 0.05 M and 0.02 M were maintained. It was determined that though the Mn-L-cys mixtures were stable during more than a week, later tendency to cystin formation was observed. Absorbance spectra of the Mn-TGA solutions varied with time demonstrating rather slow complexation. The Mn-citrate complexes forming occurred most rapidly that observed by the variable absorbance spectra. The optical studies data treating by Ostromisslensky-Job's method gives a possibility to reveal a clear peak in isomolar curves in Mn-citrate case only and concluded about the complexes forming in a stepwise fashion. The obtained results led to conclusion that despite the presence of three functional groups capable to the manganese ions chelating, both thiols exhibit weak complexation compared to citrate ions under the comparable conditions.