



Otrzymano: 2 września 2016
Zaakceptowano: 31 lipca 2017
Udostępniono online: 11 września 2017

Badanie własności związków kompleksowych wybranych biopierwiastków ze składnikami napojów energetyzujących

The study on properties of complex compounds of certain bioelements and the energetic drinks ingredients

Krystyna GIEŁZAK-KOĆWIN,* Patrycja POROŚ

Zakład Chemii Ogólnej, Analitycznej i Środowiska, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Polska

Streszczenie: Napoje energetyzujące cieszą się w Polsce znaczną popularnością, zwłaszcza wśród studentów podczas wzmożonej pracy umysłowej czy sportowców intensywnie trenujących. Produkty te mogą mieć zarówno pozytywne, jak i negatywne oddziaływanie, stąd konieczność prowadzenia badań nad ich optymalnym składem i działaniem na organizm. W tej publikacji badano zdolności kompleksowania wybranych składników napojów energetyzujących, tauryny i L-karnityny z jonami metali bioaktywnych, miedzi(II) i oksowanadu(IV). Przeprowadzono pomiary spektrofotometryczne w zakresie widzialnym promieniowania elektromagnetycznego dla roztworów wodnych zawierających różne stężenia jonów metali oraz tauryny i L-karnityny oraz pomiary pH-metryczne roztworów. Wykazano możliwości tworzenia trwałych połączeń koordynacyjnych L-karnityny z Cu^{2+} i VO^{2+} oraz bardzo słabe oddziaływania z tauryną. Wprowadzenie słabej zasady (amoniaku) i słabego kwasu (kwasu octowego), zmieniających pH roztworów badanych, miało zasadniczy wpływ na stany równowagowe w roztworach kompleksów z tauryną i L-karnityną.

Słowa kluczowe: napoje energetyzujące, tauryna, L-karnityna, siarczan(VI) oksowanadu(IV), octan miedzi(II)

Abstract: Energy drinks sustain considerable level of popularity in Poland, especially among students doing intense mental work or intensively training sportsmen. These products can have both positive and negative influence, hence the need to conduct research on their optimal composition and effects on the body. In this paper the complexation abilities of selected components of energy drinks, taurine and L-carnitine with bioactive metal ions, copper(II) and oxovanadium(IV) have been tested. Spectrophotometric measurements were made in aqueous solutions containing varying amounts of metals and taurine or L-carnitine, without any buffer solutions, and without stabilization of ionic strength in the visible range of electromagnetic radiation as well as the solutions pH-metric measurements. The ability to create persistent coordination bonds of L-carnitine with Cu^{2+} and VO^{2+} has been shown as well as a very weak interactions with taurine. Addition of components altering pH of the solutions had a major effect on the equilibrium states in the solution of ammonia and of acetic acid complexes with taurine and L-carnitine.

Keywords: energy drinks, taurine, L-carnitine, oxovanadium(IV), copper(II)

1. Wstęp

Napoje energetyzujące zaspokajają zapotrzebowanie organizmu na energię podczas wzmożonego wysiłku fizycznego bądź umysłowego. Powodują poprawę samopoczucia. Ich zadaniem jest szybkie dostarczenie bardzo dużej porcji energii, stąd napoje te często używane są przez studentów podczas wzmożonej pracy umysłowej, sportowców, ze względu na ich aktywność fizyczną, a także przez osoby kierujące przez dłuższy czas pojazdami. W skład specyfików wchodzi: cukry będące, obok wody, ich głównym składnikiem, oraz regulatory kwasowości – kwas cytrynowy, cytrynian sodu oraz tlenek węgla(IV) [1]. Natomiast pozostałe składniki, występujące w mniejszych ilościach, to w większości substancje czynne biologicznie, jak kofeina, tauryna, guarana, L-karnityna, niacyna, inozytol oraz witaminy z grupy B (B_6 , B_{12}) (Tabela 1). Napoje energetyzujące mogą zawierać także wyciągi ziołowe,

barwniki i aminokwasy. Zestaw składników w poszczególnych napojach jest bardzo podobny, ale ich ilości są różne. Zbyt duże lub częste spożycie może prowadzić to występowania takich objawów, jak: nadmierne pobudzenie, nudności, bóle głowy, bezsenność, kołatanie serca, a nawet zawał serca. Konsumowane w nadmiernej ilości, przyczynić się może do występowania stanów lękowych, a także otyłości [2, 3, 4].

L-karnityna, czyli (β -hydroksy- γ -trimetyloamoniobutanian) jest składnikiem niektórych napojów energetyzujących, np. Red Bull. Jest związkiem syntezowanym w organizmach zwierzęcych w wątrobie z L-lizyny i L-metioniny w celu transportu kwasów tłuszczowych do mitochondriów, gdzie ulegają utlenieniu [3]. Tym samym L-karnityna uczestniczy w procesie spalania zgromadzonych zapasów kwasów tłuszczowych, czym wzbogaca komórki w energię. Jednocześnie jest antyoksydantem uczestniczącym w potyczkach z wolnymi rodnikami wywołującymi utlenianie błon lipidowych komórek, odpowiedzialnymi za stres oksydacyjny i szereg schorzeń z onkologicznymi włącznie [5]. Jest też neuroprekaźnikiem, ponosi barierę mózgu-krew, transportując kwasy tłuszczowe

* Autor korespondencyjny.
Adres e-mail: k.gielzak@ajd.czyst.pl (K. Gielzak-Koćwin).

o długich łańcuchach węglowych. Wykazuje działanie przeciw cukrzycowe [6, 7]. Dostarczana jest też z pożywieniem, głównie mięsem baranim, wołowym i rybami oraz produktami mlecznymi. Drób zawiera znacznie mniej tego składnika, a pokarmy roślinne tylko w ilościach śladowych [3, 8].

Tauryna, czyli (kwas 2-aminoetanosulfonowy) jest ważnym aminokwasem, syntezowanym w organizmie dorosłego człowieka z metioniny i cysteiny lub pozyskiwanym z żywności. Nie bierze udziału w biosyntezie białek, ale jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu [8]. Partycypuje w przekazywaniu impulsów elektrycznych – pełni funkcję neuroprzewodnika. Uczestniczy wraz z żółcią w procesie rozkładu tłuszczu. Jest również składnikiem wpływającym na zwiększenie szybkości detoksykacji organizmu. Jednym z objawów niedoboru tauryny jest dysfunkcja siatkówki oka [9].

Tauryna ma hamujący wpływ na przebieg stanu zapalnego organizmu, odgrywa rolę w wielu fizjologicznych i patologicznych działaniach farmakologicznych, takich jak choroby układu krążenia, osmoregulacja, jak również działaniach antyoksydacyjnych [4, 10, 11]. Stwierdzono także, że uczestniczy w inhibitowaniu procesów nowotworowych [12].

Badania nad biologiczną rolą wanadu zainicjowało odkrycie w 1978 roku przez Cantley'a, że wanad może pełnić rolę inhibitora dla ATP-azy Na^+/K^+ [13], czyli systemu odpowiedzialnego za aktywny transport cukrów i aminokwasów. Po tym artykule nastąpiła niemal eksplozja badań nad rolą tego pierwiastka i jego kompleksów w procesach biochemicznych [14, 15, 16]. Odkryto dwa typy organizmów, które potrafią gromadzić wanad, dwie klasy enzymów zawierających wanad w postaci centrum aktywnego oraz wiele enzymów inaktywowanych lub aktywowanych przez wanad [17]. Bardzo istotne były badania określające wybrane związki wanadu jako imitujące efekt działania insuliny [18, 19] i normujące poziom glukozy we krwi [20, 21, 22]. Syntezuje się, a następnie testuje klinicznie coraz więcej związków wanadu mających potencjalne znaczenie jako leki przeciw cukrzycowe, a nawet osłonowo przed toksycznym nadmiarem glukozy w organizmie [23, 24]. Jednocześnie wiadomo, że liczne związki wanadu mogą być toksyczne i spożywanie więcej niż 10 mg jednorazowo lub podawanie przez kilka miesięcy dawek ok. 1 mg/ml może okazać się niebezpieczne dla człowieka [14].

W organizmie ludzkim nie ma wolnych jonów miedzi, chociaż pierwiastek jest niezwykle ważnym dla jego poprawnego funkcjonowania [25, 26]. Wszystkie jony są związane w kompleksy, głównie z białkami, uczestnicząc w mitochondrialnym procesie oddechowym, wytwarzaniu energii, regulacji wychwytu żelaza, transportu tlenu, odpowiedzi komórkowej na stres, obronie antyoksydacyjnej i w kilku jeszcze innych ważnych procesach [27, 28]. W większych ilościach miedź staje się toksyczna. Uczestnicząc w procesach redoks sprzyja tworzeniu rodników hydroksylowych uszkadzających następnie DNA, lipidowe błony komórkowe czy białka [29]. Ponadto brak homeostazy miedzi w organizmach jest powodem licznych chorób neurodegradacyjnych, kardiologicznych czy zaburzeń obrony przed stanami zapalnymi. Wtedy L-karnityna inhibuje proces nadmiernego gromadzenia miedzi w mitochondriach [30].

Jony miedzi(II) tworzą ogromną liczbę związków koordynacyjnych, także ze składnikami zawartymi w produktach spożywczych, farmaceutykach albo suplementach diety [31, 32, 33].

Celem tych badań było określenie zdolności dwóch składników napojów energetyzujących (tauryny i L-karnityny) do tworzenia związków kompleksowych z wybranymi jonami metali o znaczeniu biologicznym, jonami miedzi(II) i oksowanadu(IV). W badaniach wykorzystano taurynę i karnitynę, składniki zawsze obecne w tego typu napojach oraz siarczan(VI)oksowanadu(IV) i octan miedzi(II) o budowie dimerowej cząsteczki. Pewne specyfiki reklamowane dla ludzi pragnących zwiększyć swą siłę poprzez rozbudowę masy mięśniowej, szczególnie kulturystów, zawierają siarczan(VI) oksowanadu(IV) (SV), taurynę i selen. Zatem jest bardzo ważne pozyskanie informacji o wzajemnym oddziaływaniu składników produktów żywnościowych, a zwłaszcza suplementów diety, w kierunku ewentualnej synergii działania.

2. Część eksperymentalna

2.1. Odczynniki i aparatura

W eksperymencie posłużono się octanem miedzi(II) i siarczanem(VI) oksowanadu(IV) o stopniu czystości cz.d.a. wyprodukowanymi przez firmę POCh, natomiast karnityna i tauryna pochodziły z firmy Olimp Sport Nutrition, sprzedawane jako suplementy diety.

Przygotowano wyjściowe roztwory wodne soli metali o stężeniach 0.1 mol/dm^3 uzyskane z odczynników o wysokiej czystości. Roztwory wodne karnityny i tauryny powstały w wyniku rozpuszczenia tabletek w 100 cm^3 wody (1 tabletkę o masie średniej 1.6561 g karnityny i 1.6951 g tauryny). Roztwory następnie sączono, oddzielając substancje zawarte w pastylce a nierozpuszczalne w wodzie, i oznaczano miano drogą miareczkowania potencjometrycznego mianowanym roztworem NaOH , wolnym od węglanów. Stężenie roztworu karnityny ustalono na 0.0655 mol/dm^3 , a tauryny 0.128 mol/dm^3 . Posłużono się wartościami stałej trwałości w postaci $\text{pK}_{a,1}(\text{NH}_3^+)$ tauryny 9.01 ± 0.02 w 25°C , $I = 0.2 \text{ M}$ KCl wyznaczonych w pracach [10, 34], druga stała $\text{pK}_2(\text{SO}_3\text{H})$ nie była brana pod uwagę z powodu małej zdolności do koordynacji grupy sulfonowej. Natomiast stała trwałości L-karnityny wynosi 3.8 [35].

Posłużono się także napojami energetyzującymi zakupionymi w lokalnym markecie: Monster, Red Bull, Rockstar Energy Drink i Tiger (Tabela 1).

Pomiary absorpcyjne wykonywano na spektrofotometrze marki UNICAM z wykorzystaniem szklanych kuwet o grubości 1 cm . Pomiary potencjometryczne wykonywano z wykorzystaniem potencjometru firmy ELMETRON CX-731 wobec szklanej elektrody kombinowanej.

2.2. Metodyka prowadzonych badań

Do badań przygotowano serie roztworów o zmiennym stężeniu molowym jonów metali i odpowiednio karnityny oraz tauryny w kolbach o pojemności 10 cm^3 , wykorzystując do tego celu roztwory wyjściowe. Roztwory dopełniane były wodą destylowaną lub roztworami zapewniającymi odpowiednie pH: kwasem octowym o stężeniu 1 mol/dm^3 lub roztworem stężonego amoniaku. Nie stosowano dodatków soli zapewniających stałą siłę jonową.

Rejestrowano widma absorpcyjne wszystkich przygotowanych roztworów w zakresie długości fal 350 do 850 nm względem wody jako odnośnika w kuwetach o grubości 1 cm .

Tabela 1. Wybrane składniki napojów energetycznych według producentów – informacje zawarte na opakowaniu.

	„Monster Energy”	„Red Bull”	„Burn”	„Rockstar Energy Drink”	„Tiger”
Wartość energetyczna	48 kcal	45 kcal	57 kcal	59 kcal	46 kcal
Białko	0 g	0 g	0.4 g	0 g	0 g
Węglowodany	12 g	11 g	13.3 g	14 g	10.8 g
w tym cukry	11 g	11 g	13.3 g	14 g	10.8 g
Sód	0.08 g	0.04 g	0.02 g	nie podano	0.07 g
Ryboflawina	0.7 mg	–	–	nie podano	nie podano
Kwas pantotenowy	–	2 mg	1.5 mg	nie podano	2 mg
Niacyna	8.5 mg	8 mg	6.5 mg	3.2 mg	8 mg
Witamina B ₆	0.8 mg	2 mg	0.3 mg	0.28 mg	2 mg
Witamina B ₁₂	2.5 µg	2 µg	0.38 µg	0.5 µg	0.2 µg
Tauryna	400 mg	400 mg	400 mg	200 mg/l	400 mg
Żeń-szeń	82 mg	nie podano	nie podano	nie występuje	nie podano
L-karnityna	42 mg	nie podano	nie podano	nie podano	nie podano
Kofeina	32 mg	32 mg	32 mg	32 mg	32 mg

Mierzono pH badanych roztworów z dokładnością ± 0.01 jednostki pH. Potencjometr był kalibrowany na roztworach standardowych buforów o pH 4.00 i 9.00 w temperaturze pokojowej.

2.3. Badania spektrofotometryczne jonów Cu(II) i VO²⁺ z wybranymi napojami energetyzującymi

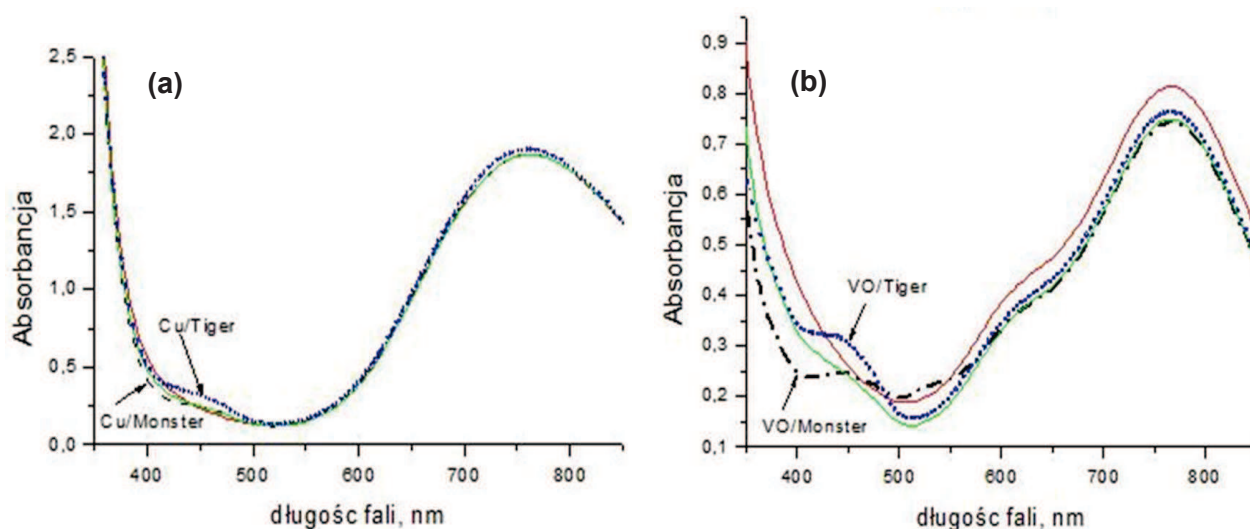
W kuwetach o poj. 4 cm³ umieszczano równe objętości (2 cm³) roztworu octanu miedzi(II) lub siarczanu(VI) oksowanadu(IV) i odpowiednich napojów energetyzujących. Zmierzono widma absorpcyjne w zakresie 350–850 nm. Na Rysunku 1 przedstawiono zestaw widm dla poszczególnych badanych mieszanin osobno dla miedzi(II) i oksowanadu(IV).

Następnie wykonano serie roztworów zawierających różne ilości napoju Monster i jonów miedzi(II), zarejestrowano ich

widma absorpcyjne. Roztwory napoju z jonami Cu(II) zmieszane w stosunkach objętościowych równych 1:4, 1:3, 1:2 i 1:1 wykazały na widmach maksimum absorpcji odpowiednio przy 806 nm, 799 nm, 780 nm oraz 770 nm, jednocześnie wielkość absorpcji malała proporcjonalnie do malejącej ilości jonów miedzi(II) (Rysunek 1). W roztworach o odwrotnej proporcji napój:Cu, czyli rosnącej ilości napoju a stałej roztworu jonów Cu(II), nastąpiło bathochromowe przesunięcie głównego pasma, a intensywność jego malała.

2.4. Wyniki badań roztworów VO²⁺ z L-karnityną

Przygotowano kilka serii roztworów jonów oksowanadu (IV) z L-karnityną oraz z tauryną wprowadzając różne stężenia zarówno metalu, jak i ligandów. Skład oraz wyznaczone parametry przedstawiono w Tabeli 2. Zarejestrowano ich wid-



Rysunek 1. Widma absorpcyjne roztworów jonów Cu²⁺ (a) i VO²⁺ (b) z napojami energetyzującymi: Tiger, Red Bull, Monster, Rockstar Energy Drink; stężenie jonów metali 0.05 mol/dm³.

Tabela 2. Stężenia składników badanych roztworów, maksima absorpcji (λ) i wielkość absorbancji (A).

Stężenie VO(IV) [mol/dm ³]	Objętość karnityny [cm ³]	Stężenie karnityny [mol/dm ³]	λ_{\max} [nm]	A	λ_2 [nm]	A	pH
Seria A							
0.02	0.2	0.0013	771	0.292	–	–	2.97
	0.4	0.0026	768	0.304	–	–	2.96
	0.6	0.0039	765	0.305	–	–	
	0.8	0.0052	765	0.313	–	–	
	1.0	0.0066	764	0.316	–	–	
	1.2	0.0079	764	0.318	–	–	
	1.4	0.0092	762	0.323	–	–	
	1.6	0.0105	762	0.324	–	–	
	2.0	0.0131	762	0.334	–	–	
	2.5	0.0164	762	0.342	–	–	
	3.0	0.0197	759	0.347	–	–	2.97
	3.5	0.0229	756	0.359	–	–	2.95
	4.0	0.0262	755	0.367	–	–	2.95
	4.5	0.0295	751	0.376	0.376	0.164	2.97
	5.0	0.0328	751	0.373	0.373	0.167	3.01
5.5	0.0360	751	0.384	0.384	0.174	3.04	
Seria B							
0.02	2		765	0.495	–	–	2.96
0.03	2		765	0.495	–	–	
0.04	2	0.0131	764	0.643	–	–	
0.06	2		767	0.933	–	–	
0.08	2		767	1.204	–	–	
	4	0.0262	756	0.417	–	–	
0.02	6	0.0393	756	0.415	580	0.192	
	8	0.0524	756	0.414	573	0.200	

– oznacza brak informacji (pasma).

ma absorpcyjne w zakresie 350–850 nm wobec wody destylowanej jako odnośnika, w temperaturze pokojowej (Rysunki 2 i 3).

2.5. Wyniki badań roztworów VO²⁺ z tauryną

Przygotowano analogiczne serie roztworów jak w przypadku opisanym w podrozdziale 2.4. W miejsce L-karnityny użyto tauryny. Przeprowadzono pomiary widm absorpcyjnych badanych roztworów oraz pH roztworów (Rysunki 4 i 5). W każdej próbce stężenie jonów VO²⁺ wynosiło 0.02 mol/dm³, natomiast tauryny zmieniało się od 0.0026 do 0.0704 mol/dm³, a pH dla wszystkich badanych roztworów wynosiło 2.97 ± 0.01.

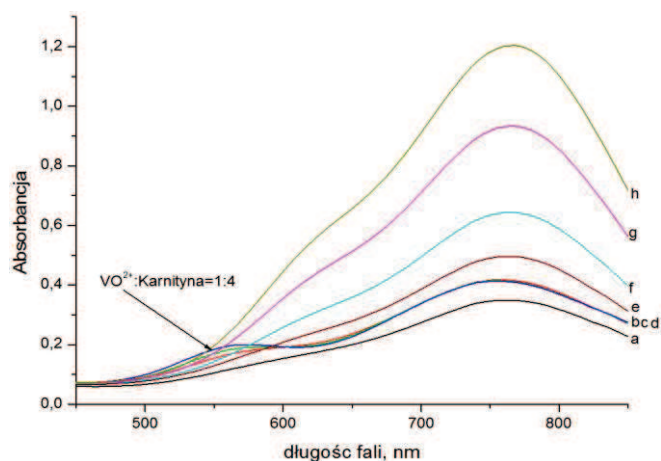
2.6. Wyniki badań roztworów octanu miedzi(II) z tauryną i L-karnityną

Przygotowano roztwory zawierające stałą objętość roztworu octanu miedzi(II) i zmienną roztworu tauryny (Rysunek

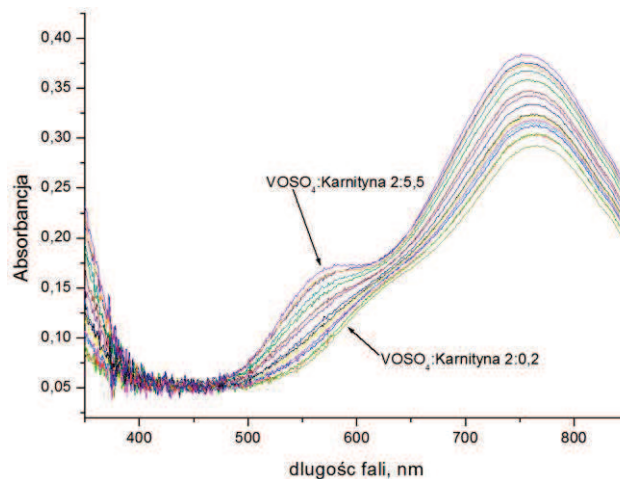
6) lub L-karnityny (Rysunek 7) oraz roztwory o stałej objętości liganda a zmiennej metalu. Zarejestrowano dla nich widma absorpcyjne w kuwetach kwarcowych o grubości 1 cm w zakresie długości fal 350–850 nm wobec wody destylowanej jako odnośnika. Zmierzone wartości pH badanych roztworów przedstawiono w Tabeli 3.

3. Dyskusja wyników

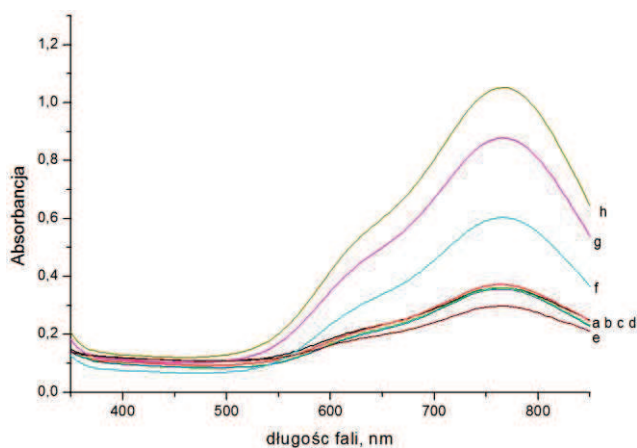
Można przyjąć, że w warunkach prowadzonego eksperymentu, czyli w roztworze wodnym, bez udziału buforów pH i buforów siły jonowej, nie powstały kompleksy oksowanadu (IV) z tauryną. Natomiast L-karnityna wykazała, w takich samych warunkach, tendencję do tworzenia z jonami oksowanadu(IV) kompleksu o składzie 1:1. Na widmach absorpcyjnych obserwuje się pasma, które wyraźnie wyodrębniają się w miarę wzrostu stężenia takiego kompleksu w roztworze. Jego maksimum absorpcji znajduje się przy 579 nm, natomiast dru-



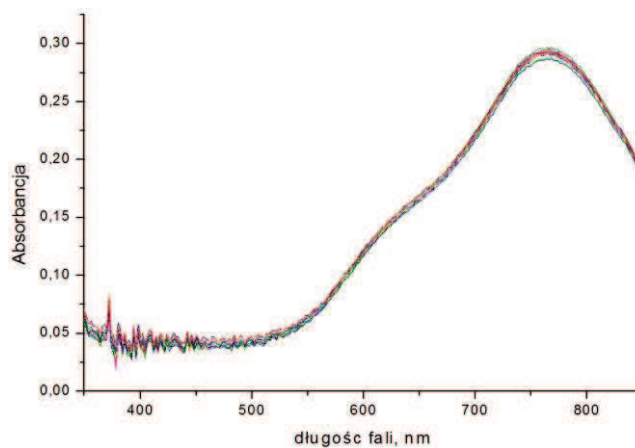
Rysunek 2. Widma absorpcyjne roztworów (seria B) oksowanadu(IV) i L-karnityny w różnych stosunkach objętościowych (ml:ml) metal:ligand; krzywa a – 2:2; b – 2:4; c – 2:6; d – 2:8; e – 3:2; f – 4:2; g – 6:2; h – 8:2.



Rysunek 3. Widma absorpcyjne roztworów (seria A) oksowanadu(IV) i L-karnityny; roztwory zawierały stałą objętość VO^{2+} (2 ml) i różne objętości L-karnityny od 0.2 ml do 5.5 ml (ml:ml). Stężenia składników roztworów podano w Tabeli 2.



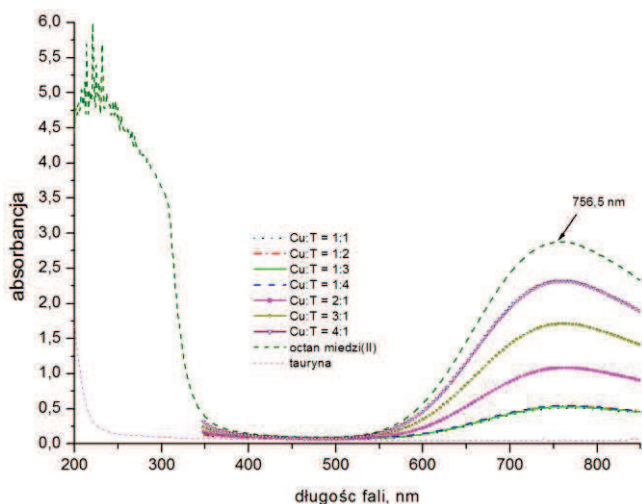
Rysunek 4. Widma absorpcyjne roztworów oksowanadu(IV) i tauryny w różnych stosunkach objętościowych (ml:ml) metal:ligand; krzywa a – 2:2; b – 2:4; c – 2:6; d – 2:8; e – 3:2; f – 4:2; g – 6:2; h – 8:2.



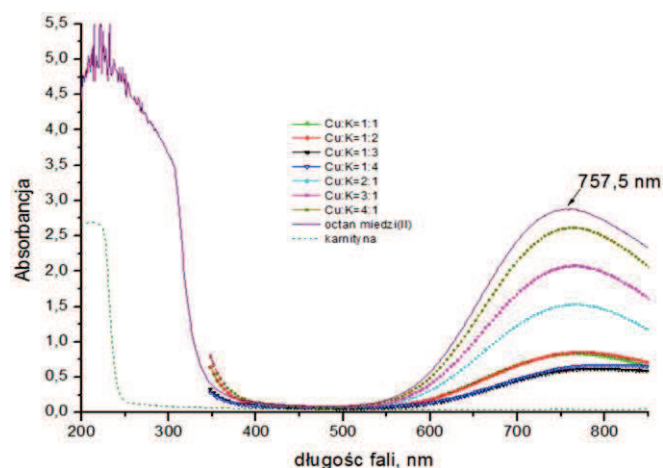
Rysunek 5. Widma absorpcyjne roztworów zawierających stałą objętość roztworu oksowanadu(IV) i zmienną roztworu tauryny od 0.2 ml do 5.5 ml (ml:ml).

Tabela 3. Wyniki pomiarów pH roztworów octanu miedzi(II) z tauryna i L-karnityną.

Stosunek obję. Cu:karnityna	$C_{\text{Cu(II)}}$ [mol/dm ³]	$C_{\text{karnityna}}$ [mol/dm ³]	pH	Stosunek obję. Cu:tauryna	$C_{\text{Cu(II)}}$ [mol/dm ³]	C_{tauryna} [mol/dm ³]	pH
1:1	0.02	0.0131	4.88	1:1	0.02	0.0256	6.31
1:2	0.02	0.0262	4.55	1:2	0.02	0.0512	6.33
1:3	0.02	0.0393	4.60	1:3	0.02	0.0768	6.30
1:4	0.02	0.0524	4.63	1:4	0.02	0.1024	6.34
1.5:1	0.03	0.0131	4.88	1.5:1	0.03	0.0256	6.10
2:1	0.04	0.0131	5.07	2:1	0.04	0.0256	6.05
3:1	0.06	0.0131	5.30	3:1	0.06	0.0256	5.74
4:1	0.08	0.0131	6.10	4:1	0.08	0.0256	5.40



Rysunek 6. Widma absorpcyjne roztworów zawierających octan Cu(II) i taurynę o zmiennym wzajemnym stosunku molowym (wyniki w Tabeli 3).



Rysunek 7. Widma absorpcyjne roztworów zawierających octan Cu(II) i L-karnitynę o zmiennym wzajemnym stosunku molowym (wyniki w Tabeli 3).

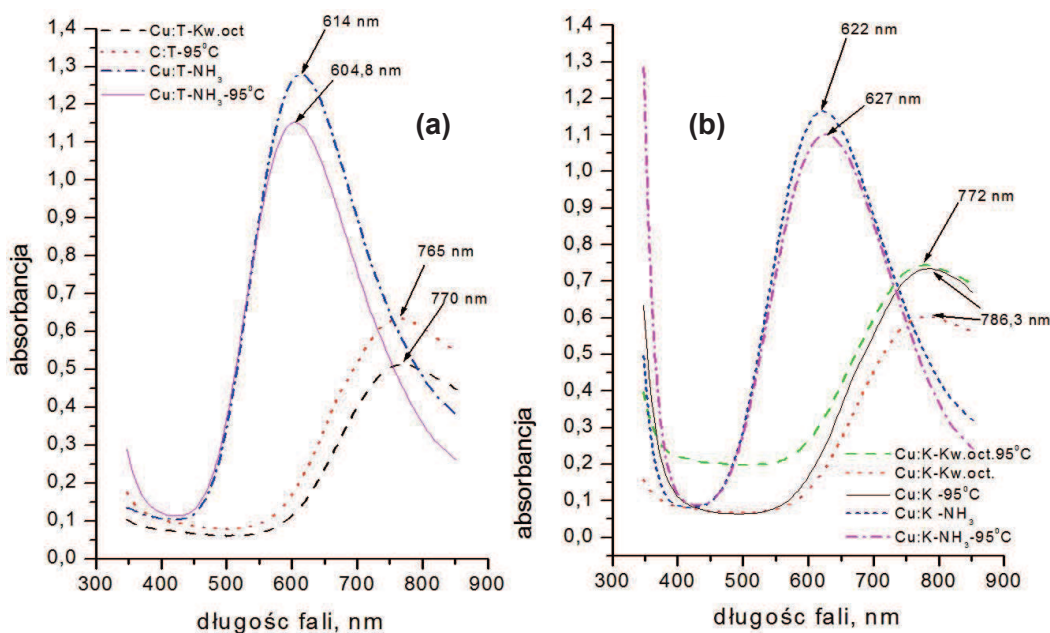
gie pasmo o większej absorpcji przy 767 lub 756 nm, odpowiadają przejściom elektronowym jonu oksowanadu(IV) ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ i ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ w polu ligandów w geometrii zaburzonego oktaedru [36, 37].

Ustalono skład 1:1 kompleksów oksowanadu(IV) z L-karnityną metodą Yoe'a-Yonesa, mierząc absorpcję przy fali o długości 579 nm.

Tworzenie w roztworach wodnych trwałych związków oksowanadu(IV) z L-karnityną zapewne umożliwi powstanie leku (czy suplementu diety), którego skład może wpływać na poziom glukozy oraz stężenie lipidów we krwi, a także uczestniczyć w przemianach antyoksydacyjnych w organizmie, co wynika z własności każdego ze składników z osobna [38].

Określono już w literaturze, że kombinacja tauryny i związków oksowanadu(IV) podawana szczurom z cukrzycą wpływa korzystnie na poziom glukozy oraz stężenie lipidów w ich krwi [39]. Tauryna, łącząc się z kwasami żółciowymi w organizmie człowieka i jony oksowanadu(IV), wywołujące efekt prozapalny lub antyoksydacyjny w zależności od dawki, mogłyby stanowić alternatywny lek dla diabetyków, przeciwdziałając hiperглиkemii i hiperlipidemii, o ile uda się połączyć je w związek chemiczny. W warunkach prowadzonego eksperymentu takiego połączenia nie wyodrębniono.

Analizując dane z pomiarów spektrofotometrycznych można zauważyć, że powstawanie kompleksów jonów miedzi(II) z tauryną w analogicznych warunkach jak z siarczanem(VI)



Rysunek 8. Widma absorpcyjne roztworów zawierających jony Cu(II) i taurynę (a) oraz L-karnitynę (b) w środowisku amoniakalnym i kwasu octowego, także po ogrzaniu do temperatury 95°C.

oksovanadu(IV), nie zachodzi. Natomiast L-karnityna tworzy połączenia z jonami miedzi(II), czego efektem jest przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych i zmniejszenie intensywności absorpcji w porównaniu z roztworami wodnymi miedzi(II) (Rysunek 7).

Zmiana środowiska reakcji poprzez dodanie roztworu kwasu octowego (zakwaszenie) oraz zalkalizowanie po dodaniu roztworu stężonego amoniaku oczywiście wpłynęła na równowagę procesów zachodzących w roztworach. Amoniak jako ligand wchodzi w sferę koordynacyjną jonów miedzi(II) i tym samym na widmach absorpcyjnych obserwuje się przesunięcie głównego pasma absorpcji d-d jonów Cu(II) z 770 nm (środowisko kwasu octowego) do 614 nm (środowisko amoniakalne) w przypadku tauryny i do 622 nm w przypadku L-karnityny, podczas gdy pasmo absorpcyjne kompleksu amoniakalnego miedzi(II) w roztworze wodnym obserwuje się przy 597 nm (Rysunek 8). Jest to charakterystyczne dla kompleksów miedzi(II) przy przejściu między geometrią zaburzonej piramidy kwadratowej w octanowych dimerach do wydłużonego oktaedru w mieszanych kompleksach amoniakalnych [40].

Wprowadzenie kwasu octowego do roztworów zawierających octan miedzi(II) i badane składniki napojów energetycznych powoduje obniżenie pH oraz wyraźne wyodrębnienie głównego pasma absorpcji ze zmianą jego położenia, mianowicie następuje przesunięcie z 757 do 770 nm w przypadku obecności tauryny oraz z 757 do 786 nm w przypadku obecności L-karnityny. Można przyjąć, że tutaj również ustala się równowaga między kompleksami octanowymi miedzi(II) i mieszanymi kompleksami z L-karnityną i jonami octanowymi jako ligandami. Podwyższona temperatura reakcji sprzyja tworzeniu mocniejszych wiązań z karnityną kosztem jonów octanowych, natomiast nie wpływa istotnie na analogiczne związki z tauryną. Można stwierdzić, że jakkolwiek oddziaływania w roztworach wodnych jonów miedzi(II) z tauryną są słabe, to po zmianie pH i temperatury można uzyskać znacznie bardziej trwałe produkty reakcji. Nasze dalsze prace będą zmierzać w kierunku utworzenia kompleksu tauryny z jonami Cu(II), aby wprowadzony jako lek do organizmu człowieka do miejsca rany, ułatwił jej gojenie się, jak to przewiduje się w pracy [41].

Literatura

- [1] K. Bogacz, *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, **2013**, 57, 5–6.
- [2] M. Goldfarb, C. Tellier, G. Thanassoulis, *Am. J. Cardiol.*, **2014**, 113, 168–172. doi: 10.1016/j.amjcard.2013.08.058.
- [3] A.L. Carter, T.O. Abney, D.F. Lapp, *J. Child Neurol.*, **1995**, 10, 2S3–2S7. doi: 10.1177/0883073895010002S02.
- [4] M. Hoffmann, F. Świdorski, *Przem. Spoż.*, **2008**, 9, 8–29.
- [5] L.A. Calò, E. Pagnin, P.A. Davis, A. Semplicini, R. Nicolai, M. Calvani, A.C. Pessina, *Int. J. Cardiol.*, **2006**, 107, 54–60. doi: 10.1016/j.ijcard.2005.02.053.
- [6] C. Litos, S. Parsons, A. Karaliota, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1397–1403. doi: 10.1016/j.poly.2006.11.010.
- [7] F. Giannessi, P. Pessotto, E. Tassoni, P. Chiodi, R. Conti, F. De Angelis, N. Dell'Uomo, R. Catini, R. Deias, M.O. Tinti, P. Carminati, A. Arduini, *J. Med. Chem.*, **2003**, 46, 303–309. doi: 10.1021/jm020979u.
- [8] H. Czeczot, D. Ścibor, *Post. Hig. Med. Dośw.*, **2005**, 59, 9–19.
- [9] H.S. Geggel, M.E. Ament, J.R. Heckenlively, D.A. Martin, J.D. Kopple, *N. Engl. J. Med.*, **1985**, 312, 142–146. doi: 10.1056/NEJM198501173120302.
- [10] E.C. O'Brien, E. Farkas, A. Rockenbauer, K.B. Nolan, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 77, 135–139. doi: 10.1016/S0162-0134(99)00182-8.
- [11] R.J. Huxtable, *Physiol. Rev.*, **1992**, 72, 101–163.
- [12] B.J. Chang, M. Nishikawa, E. Sato, K. Utsumi, M. Inoue, *Arch. Biochem. Biophys.*, **2002**, 405, 55–64. doi: 10.1016/S0003-9861(02)00342-9.
- [13] L.C. Cantley, L. Josephson, R. Warner, M. Yanagisawa, C. Lechene, G. Guidotti, *J. Biol. Chem.*, **1977**, 252, 7421–7423.
- [14] A.M. Kordowiak, P. Holko, *Post. Biol. Kom.*, **2009**, 36, 361–376.
- [15] D.M. Facchini, V.G. Yuen, M.L. Battel, J.H. McNeill, M.D. Grynaps, *Bone*, **2006**, 38, 368–377. doi: 10.1016/j.bone.2005.08.015.
- [16] V. Badmaev, S. Prakash, M. Majeed, *J. Altern. Complement Med.*, **2007**, 5, 273–291. doi: 10.1089/acm.1999.5.273.
- [17] G.R. Willsky, *Vanadium in the biosphere* [w:] *Vanadium in biological systems. Physiology and biochemistry*, N.D. Chasteen (red.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1990**, s. 1–24. doi: 10.1007/978-94-009-2023-1.
- [18] S. Karmaker, T.K. Saha, Y. Yoshikawa, H. Yasui, H. Sakurai, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 1535–1546. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2006.05.005.
- [19] E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, **2009**, 103, 547–553. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2008.10.008.
- [20] S.M. Brichard, B. Desbuquois, J. Girard, *Mol. Cell. Endocrinol.*, **1993**, 91, 91–97. doi: 10.1016/0303-7207(93)0259-M.
- [21] A. Valera, J.E. Rodriguez-Gil, F. Bosch, *J. Clin. Invest.*, **1993**, 92, 4–11. doi: 10.1172/JCI116580.
- [22] S. Missaoui, K.B. Rhouma, M.-T. Yacoubi, M. Sakly, O. Tebourbi, *J. Diabetes Res.*, **2014**, 540242. doi: 10.1155/2014/540242.
- [23] J. Korbecki, I. Baranowska-Bosiacka, I. Gutowska, D. Chlubek, *Post. Biochem.*, **2016**, 62, 60–65.
- [24] M.S. Refat, *J. Mol. Structure*, **2010**, 969, 163–171. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.01.064.
- [25] J.M.C. Howell, J.M. Gawthorne, *Copper in animals and man*, vol. 1, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, **1987**.
- [26] J.M.C. Howell, J.M. Gawthorne, *Copper in animals and man*, vol. 2, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, **1987**.
- [27] J.E. Weder, C.T. Dillon, T.W. Hambley, B.J. Kennedy, P.A. Lay, J.R. Biffin, H.L. Regtop, N.M. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, 95–126. doi: 10.1016/S0010-8545(02)00086-3.
- [28] R. Uauy, M. Olivares, M. Gonzalez, *Am. J. Clin. Nutr.*, **1998**, 67, 952S–959S.
- [29] B. Halliwell, J.M. Gutteridge, *Biochem. J.*, **1984**, 219, 1–14.
- [30] C. Litos, S. Parsons, A. Karaliota, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1397–1403. doi: 10.1016/j.poly.2006.11.010.
- [31] M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 42, 259–293. doi: 10.1016/S0010-8545(00)80537-8.
- [32] M. Kato, Y. Muto, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 92, 45–83. doi: 10.1016/0010-8545(88)85005-7.
- [33] P. Bergamini, L. Marvelli, G. Spirandelli, E. Gallerani, *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 439, 35–42. doi: 10.1016/j.ica.2015.09.033.
- [34] E. Bottari, M.R. Festa, *Talanta*, **1998**, 46, 91–99. doi: 10.1016/S0039-9140(97)00250-6.
- [35] pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.
- [36] A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.

- [37] B.T. Thaker, K.R. Surati, S. Oswal, R.N. Jadeja, V.K. Gupta, *Struct. Chem.*, **2007**, *18*, 295–310. doi: 10.1007/s11224-006-9134-x.
- [38] B. Kupcewicz, E. Budzisz, *Wiad. Chem.*, **2009**, *63*, 85–106.
- [39] S. Tas, E. Sarandol, S.Z. Ayvalik, Z. Serdar, M. Dirican, *Arch. Med. Res.*, **2007**, *38*, 276–283. doi: 10.1016/j.arcmed.2006.09.018.
- [40] M. Múdra, J. Moncol', J. Švorec, M. Melník, P. Lönnecke, T. Glowiak, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 1259–1265. doi: 10.1016/S1387-7003(03)00226-0.
- [41] X. Tian, Z. Zhang, S. Wang, Y. Diao, Z. Zhao, D. Lv, *Med. Hyp.*, **2009**, *73*, 1048–1050. doi: 10.1016/j.mehy.2009.06.051.