

Шапакова Ч.К.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ ФЕНИЛАЛАНИН-ХЛОРИД КОБАЛЬТА-ВОДА, ТИРОЗИНАТ НАТРИЯ-ХЛОРИД КОБАЛЬТА-ВОДА

Shapakova Ch.K.

THE COMPLEX- FORMATION IN THE SYSTEMS PHENYLALANINE-COBALTOUS CHLORIDES-WATER, SODIUM TYROSINATE- COBALTOUS CHLORIDES- WATER

УДК: 547.466.123.541,4(572.4)(04)

Изотермическим методом растворимости при 25⁰С изучены две системы и при этом выделены два соединения: 2C₉H₁₁NO₂·CoCl₂·2H₂O и 2C₉H₁₀NO₃Na·CoCl₂·3H₂O. С целью установления индивидуальности определены физико-химические константы, изучены ИК-спектры и рентгенограммы.

The two systems have been studied at 25⁰С by isothermal method of solubility and have been isolated two compounds: 2C₉H₁₁NO₂·CoCl₂·2H₂O and 2C₉H₁₀NO₃Na·CoCl₂·3H₂O. In order determined individuality of compound have been studied physical-chemical constants, infra-red spectrum and X-ray spectrum.

Исследование комплексообразования ароматических аминокислот с галогенидами биометаллов представляется актуальным, так как известна важная роль микроэлементов. Микроэлементы подобно витаминам и гормонам, участвуют в различных видах обмена, тканевом дыхании, процессах роста, размножения, гемопоэза, иммуногенеза. Ряд микроэлементов в сочетании с другими биологически активными веществами широко используется в профилактике недостаточности микроэлементов в организме.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования хлорида кобальта с фенилаланином и тирозинатом натрия в водной среде при 25⁰С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве исходных веществ использовали CoCl₂·6H₂O марки «х.ч.», фенилаланин и тирозин марки «ч.д.а».

Изучение систем проводили при 25⁰С методом изотермической растворимости. Равновесие в системах устанавливали в течение 11-12ч при непрерывном перемешивании жидкой и твердой фаз. Состав твердых фаз определяли по методу Скрейнемакера [1]. Кобальт анализировали трилонометрическим титрованием при РН=9-10 с применением мурексида в качестве индикатора [2]. Содержание азота определяли по методу Кьельдаля [3]. С целью получения данных о наличии связи металл-лиганд и за счет каких функциональных групп осуществляется нами были сняты ИК-спектры поглощения [4]. Запись ИК-спектров проводили на инфракрасном спектрометре (FT-IR) с Фурье преобразованием (4000-400 см⁻¹). Рентгенограмма образца снята на дифрактометре ДРОН-2 (Со-излучение). Для идентификации полученных соединений определена растворимость в воде и удельная масса кристаллов [5]. Полученные данные представлены в таблице 3.

Система C₉H₁₁NO₂-CoCl₂-H₂O при 25⁰С

Исследование тройной системы фенилаланин-хлорид кобальта-вода ранее не проводилось. Данные по растворимости исследуемой системы сведены в таблице 1 и представлены в виде диаграммы на рис 1.

Диаграмма растворимости этой системы состоит из трех ветвей. Первая ветвь (точки 1-5) отвечает наличию в твердой фазе фенилаланина.

Точка 6 является переходной и характеризуется следующим составом раствора: фенилаланин-4,02%, хлорид кобальта-12,02%.

Вторая ветвь (точки 6-12) соответствует растворам, выделяющим двойное соединение. Прямолинейные лучи, идущие от фигуративных точек этой ветви, пересекаются в одной точке, подтверждающей постоянный состав твердой фазы. Твердая фаза характеризуется следующим содержанием исходных компонентов: фенилаланин-66,57%, хлорид кобальта-26,18%, вода-7,25%.

В пересчете на молекулярное содержание веществ новое химическое соединение выражается формулой: 2C₉H₁₁NO₂·CoCl₂·2H₂O.

Третья ветвь (точки 12-15) характеризует выделение в твердую фазу шестиводного хлорида кобальта.

Таблица 1.

Данные химического анализа равновесных растворов и твердых фаз системы $C_9H_{11}NO_2-CoCl_2-H_2O$ при $25^{\circ}C$

| № | Состав жидкой фазы, масс % | | | Состав твердой фазы, масс% | | | Истинная твердая фаза |
|----|----------------------------|----------|--------|----------------------------|----------|--------|---|
| | $C_9H_{11}NO_2$ | $CoCl_2$ | H_2O | $C_9H_{11}NO_2$ | $CoCl_2$ | H_2O | |
| 1 | 2,96 | - | 97,04 | 100 | - | - | $C_9H_{11}NO_2+H_2O$ |
| 2 | 2,45 | 2,02 | 95,53 | 91,04 | 0,3 | 8,66 | - - - |
| 3 | 1,52 | 3,85 | 94,63 | 88,63 | 0,54 | 10,83 | - - - |
| 4 | 1,51 | 5,63 | 92,86 | 81,05 | 5,15 | 13,8 | $C_9H_{11}NO_2+CoCl_2+H_2O$ |
| 5 | 3,01 | 8,55 | 88,44 | 77,83 | 8,65 | 13,52 | - - - |
| 6 | 4,02 | 12,02 | 83,96 | 69,98 | 10,00 | 20,02 | - - - |
| 7 | 4,02 | 12,02 | 83,96 | 62,05 | 16,98 | 20,97 | - - - |
| 8 | 4,02 | 12,02 | 83,96 | 58,08 | 24,01 | 17,91 | $2C_9H_{11}NO_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ |
| 9 | 2,11 | 16,01 | 81,88 | 52,05 | 24,15 | 23,80 | - - - |
| 10 | 1,67 | 20,52 | 77,81 | 48,65 | 24,99 | 26,36 | - - - |
| 11 | 1,95 | 25,00 | 73,05 | 44,76 | 26,00 | 29,24 | - - - |
| 12 | 2,57 | 28,63 | 68,80 | 45,01 | 27,62 | 27,37 | - - - |
| 13 | 3,05 | 31,96 | 64,99 | 42,86 | 28,85 | 28,29 | - - - |
| 14 | 5,01 | 36,02 | 58,97 | 41,35 | 30,92 | 27,73 | - - - |
| 15 | 5,01 | 36,02 | 58,97 | 16,02 | 43,66 | 40,32 | $CoCl_2+H_2O$ |
| 16 | 5,01 | 36,02 | 58,97 | 3,15 | 44,01 | 52,84 | - - - |
| 17 | 3,05 | 35,69 | 61,26 | 1,57 | 46,08 | 52,35 | - - - |
| 18 | 1,54 | 35,00 | 63,46 | 0,75 | 47,78 | 51,47 | - - - |
| 19 | - | 35,99 | 64,01 | - | 55,00 | 45,00 | - - - |

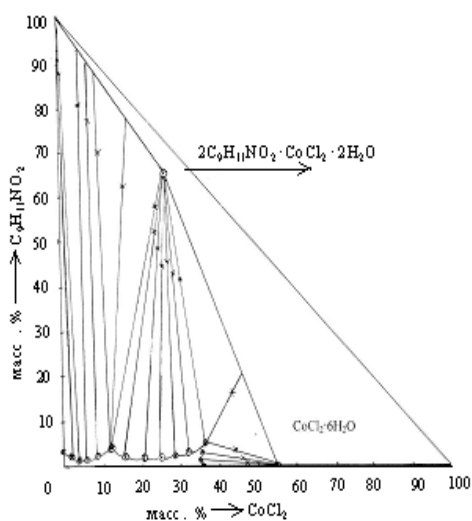


Рис 1. Диаграмма растворимости системы $C_9H_{11}NO_2-CoCl_2-H_2O$
Система $C_9H_{10}NO_3Na-CoCl_2-H_2O$ при $25^{\circ}C$.

Для исследования системы тирозинат натрия-хлорид кобальта-вода было проведено 20 опытов. Изучение данной системы выполнено изотермическим методом растворимости при $25^{\circ}C$. Использование этого метода позволило одновременно охарактеризовать жидкую и твердую фазу в условиях устойчивого равновесия.

Данные по растворимости исследуемой системы представлены в таблице 2 и в виде диаграммы растворимости на рис 2.

Растворимость L-тирозината натрия при $25^{\circ}C$ составляет 0,9%, а растворимость шестиводного хлорида кобальта -35,99%. Изотерма растворимости представлена тремя ветвями.

Первая ветвь, поднимающаяся от точки 1 до 7, отвечает наличию в твердой фазе L-тирозината натрия. Вторая ветвь (точки 7-13) соответствует образованию в твердой фазе двойного соединения. Твердая фаза характеризуется следующим содержанием исходных компонентов :L-тирозинат натрия-61,84%, хлорид кобальта -27,35%, вода-10,81%. В пересчете на молекулярное содержание веществ новое химическое соединение выражается формулой: $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$

Третья ветвь (точки 14-18) отвечает растворам, находящимся в равновесном состоянии с донным осадком из чистого шестиводного хлорида кобальта. Выделенное соединение розового цвета, устойчиво на воздухе.

Таблица 2

Данные химического анализа равновесных растворов и твердых фаз системы $C_9H_{10}NO_3Na-CoCl_2-H_2O$

| № | Состав жидкой фазы, масс % | | | Состав твердой фазы, масс % | | | Истинная твердая фаза |
|----|----------------------------|----------|--------|-----------------------------|----------|--------|---|
| | $C_9H_{10}NO_3Na$ | $CoCl_2$ | H_2O | $C_9H_{10}NO_3Na$ | $CoCl_2$ | H_2O | |
| 1 | 0,9 | - | - | 100 | - | - | $C_9H_{10}NO_3Na$ |
| 2 | 1,01 | 1,75 | 97,24 | 92,65 | 0,3 | 7,05 | $C_9H_{10}NO_3Na+H_2O$ |
| 3 | 1,05 | 3,62 | 95,33 | 89,44 | 0,89 | 9,67 | - - - |
| 4 | 1,56 | 6,02 | 92,42 | 87,95 | 1,05 | 11,00 | - - - |
| 5 | 2,98 | 9,58 | 87,44 | 83,85 | 2,87 | 13,28 | - - - |
| 6 | 4,01 | 12,55 | 83,44 | 76,02 | 9,21 | 14,77 | - - - |
| 7 | 5,02 | 15,65 | 79,33 | 71,96 | 13,35 | 14,69 | - - - |
| 8 | 5,02 | 15,65 | 79,33 | 62,87 | 20,92 | 16,21 | $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$ |
| 9 | 5,02 | 15,65 | 79,33 | 55,01 | 25,01 | 19,98 | - - - |
| 10 | 3,46 | 18,84 | 77,70 | 52,95 | 25,34 | 21,71 | - - - |
| 11 | 3,04 | 21,55 | 75,41 | 51,12 | 26,02 | 22,86 | - - - |
| 12 | 3,01 | 25,00 | 71,99 | 49,36 | 26,55 | 24,09 | - - - |
| 13 | 3,03 | 28,12 | 68,85 | 47,33 | 28,35 | 24,32 | - - - |
| 14 | 4,53 | 31,84 | 63,63 | 48,15 | 28,09 | 23,76 | - - - |
| 15 | 6,05 | 34,96 | 58,99 | 44,25 | 29,08 | 26,67 | - - - |
| 16 | 6,05 | 34,96 | 58,99 | 19,96 | 43,55 | 36,49 | $CoCl_2+H_2O$ |
| 17 | 6,05 | 34,96 | 58,99 | 3,67 | 46,01 | 50,32 | - - - |
| 18 | 4,55 | 35,01 | 60,44 | 2,35 | 47,01 | 50,64 | - - - |
| 19 | 2,21 | 35,36 | 62,43 | 2,02 | 47,97 | 50,97 | - - - |
| 20 | - | 35,99 | 64,01 | - | 55,00 | 45,00 | - - - |

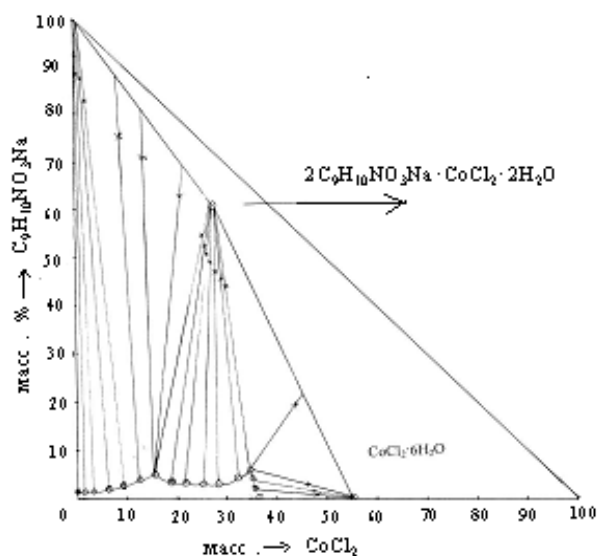


Рис 2. Диаграмма растворимости системы $C_9H_{10}NO_3Na-CoCl_2-H_2O$

Таблица 3.

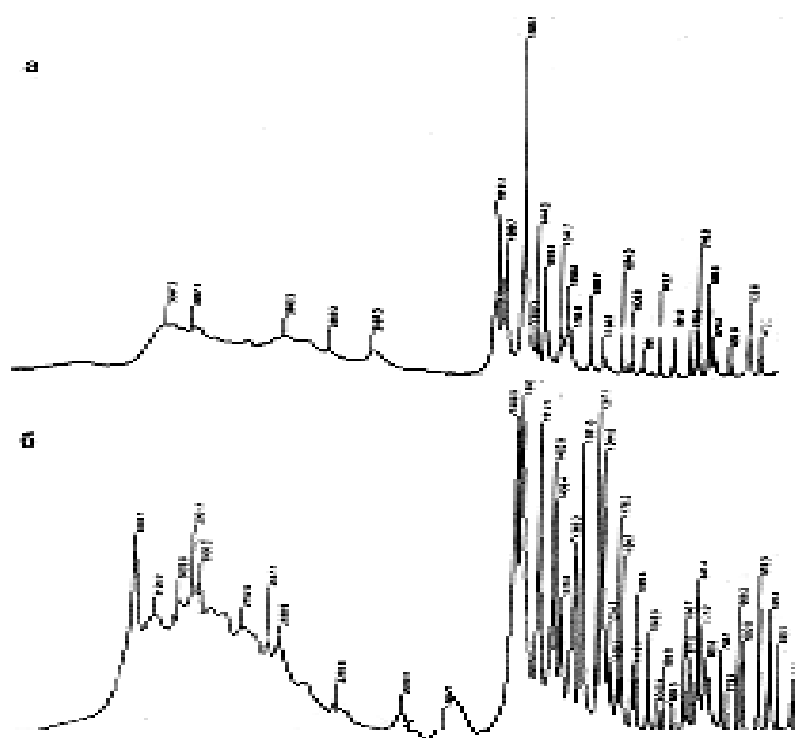
Физико-химические свойства полученных комплексных соединений

| Соединение | Мол.масса г/моль | Уд.масса, г/см ³ | Мол.объем, см ³ /г | Уд.объем, см ³ /г | T _{пл} , °C | Растворимость в воде 25°C |
|---|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|
| $2C_9H_{11}NO_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ | 496,33 | 1,4919 | 331,17 | 0,6703 | 219-225 | 5,673 |
| $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$ | 590,33 | 1,8205 | 324,26 | 0,5493 | 228-232 | 5,34 |

Вновь полученные соединения обладают плохой растворимостью в органических растворителях, но относительно лучшей растворимостью в воде, чем аминокислоты. Полученные физико-химические свойства имеют свои индивидуальные значения, отличающиеся от исходных компонентов.

Для выявления места связи аминокислот с хлоридом кобальта нами были получены ИК-спектры (рис.3) [4]. На спектре для чистых аминокислот отсутствуют полосы поглощения NH_2 - групп, но имеются полосы, соответствующие деформационным колебаниям NH_3^+ -1640 cm^{-1} . Полосы поглощения при 1600 cm^{-1} отвечает ионизированной карбоксильной группе. Таким образом, данные аминокислоты существуют в виде цвиттер-иона. На кривых ИК-спектров комплексов наблюдается смещение валентных колебаний NH_2 -группы в сторону частот 2600-3000 cm^{-1} . На основании этого можно предположить, что данные аминокислоты соединяются с ионами металлов через кислород карбоксильных групп. Азот аминной группы в этих соединениях дает ковалентную связь.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что набор межплоскостных расстояний и интенсивностей линий на дифрактограммах соединений отличается от исходных соединений, что свидетельствует об образовании соединения, характеризующегося собственной кристаллической решеткой.



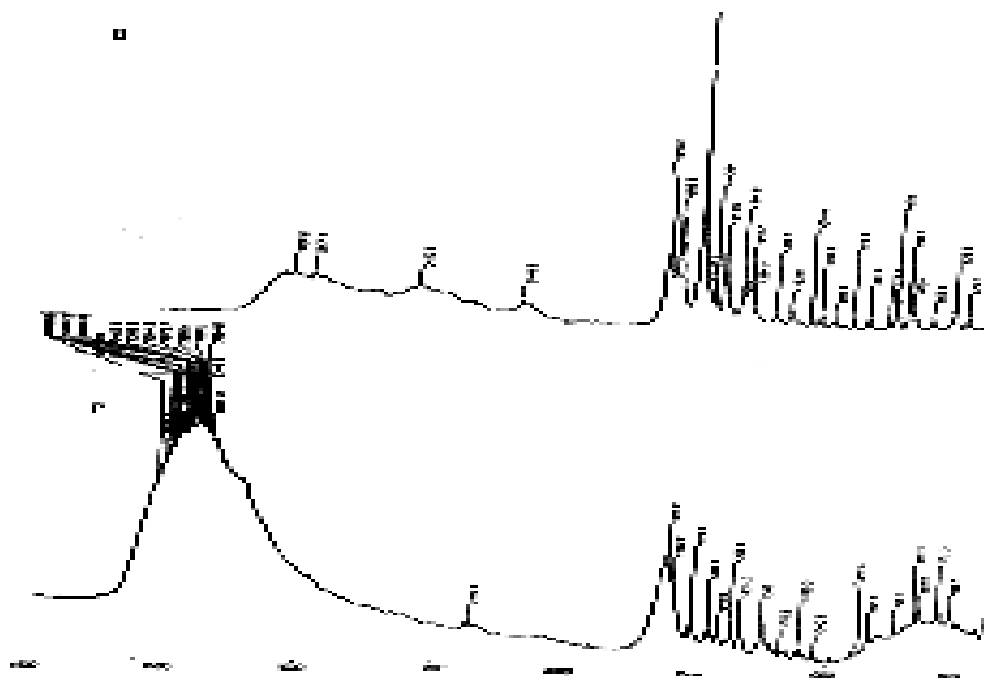


Рис 3. ИК-спектры соединений: а) $C_9H_{11}NO_2$; б) $C_9H_{10}NO_3Na$;
в) $2C_9H_{11}NO_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$; г) $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$

Таким образом, в результате изучения взаимодействия хлорида кобальта с фенилаланином и тирозинатом натрия установлено образование соединений: $2C_9H_{11}NO_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$ и $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$, которые были выделены в кристаллическом виде и идентифицированы методом химического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа.

Литература:

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.В. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976.-С.504-506.
3. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. - М.:ИЛ,1955.-С.63.
4. Бакасова З.Б. Динатриймонокобальтглютаминат и его аналоги. - Бишкек: Илим,1991.-С.48-49.
5. Накамото К. ИК-спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.:Мир,1991.-С.214-279.
6. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. - М.:Химия, 1973.-С.632-636.