

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	- - -

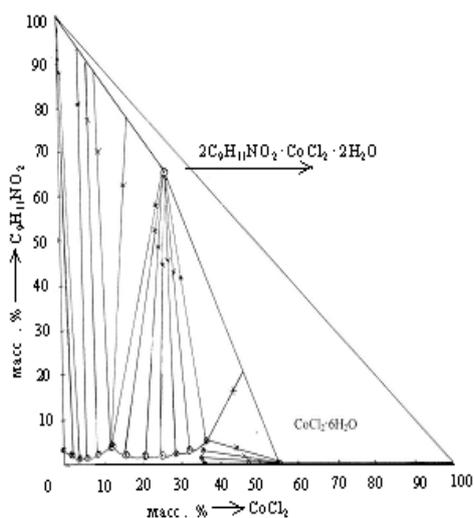


Рис 1. Диаграмма растворимости системы $C_9H_{11}NO_2-CoCl_2-H_2O$
Система $C_9H_{10}NO_3Na-CoCl_2-H_2O$ при $25^\circ C$.

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	- - -

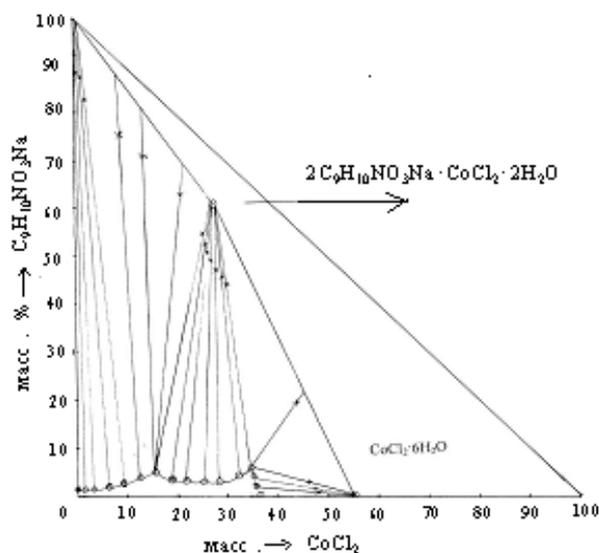


Рис 2. Диаграмма растворимости системы $C_9H_{10}NO_3Na-CoCl_2-H_2O$

Таблица 3.

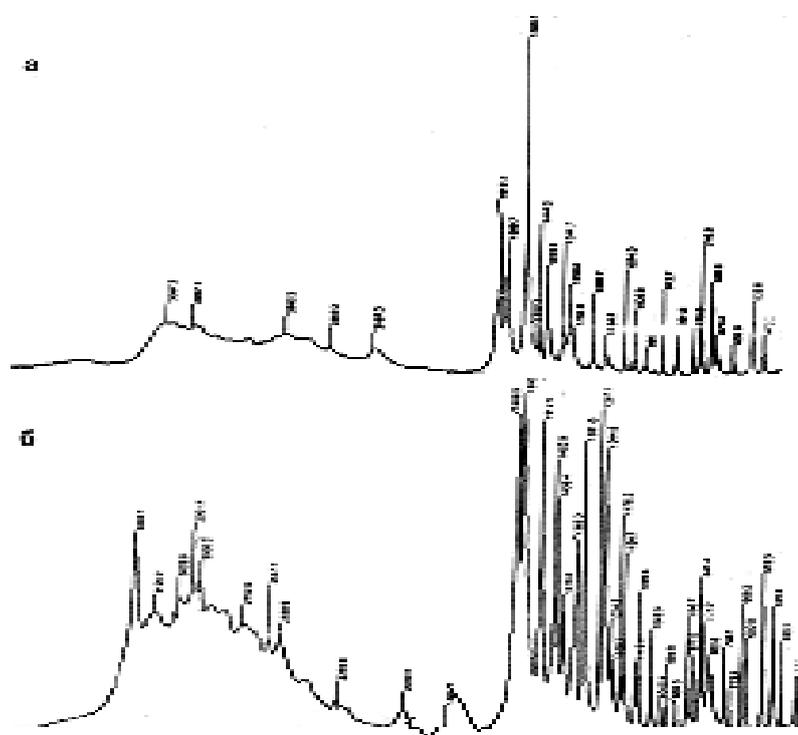
Физико-химические свойства полученных комплексных соединений

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.



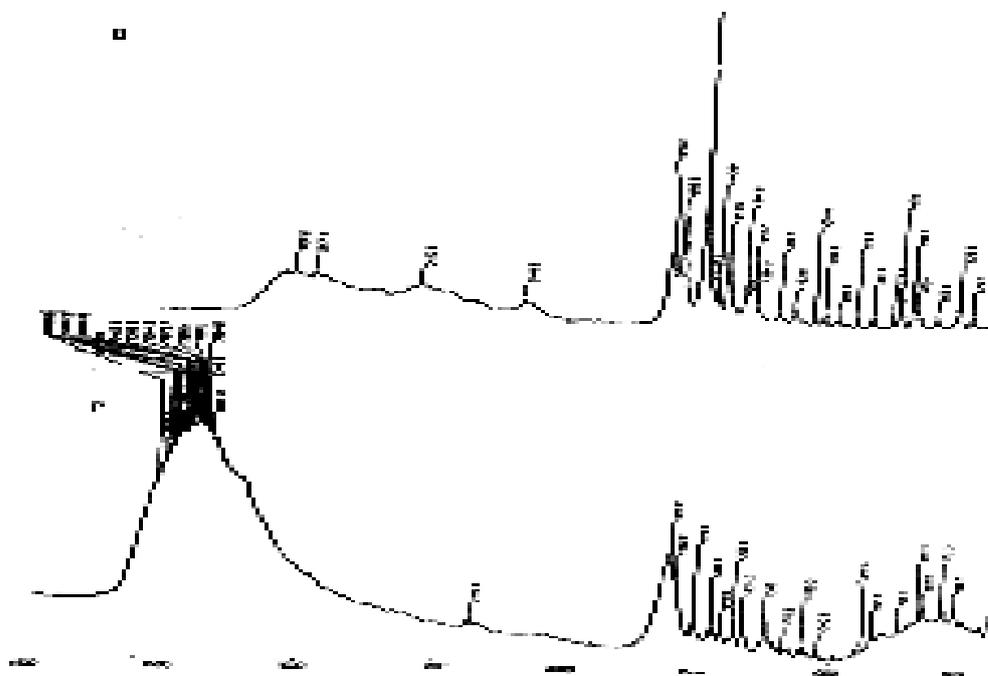


Рис 3. ИК-спектры соединений: а) $C_9H_{11}NO_2$; б) $C_9H_{10}NO_3Na$;
в) $2C_9H_{11}NO_2 \cdot CoCl_2 \cdot 2H_2O$; г) $2C_9H_{10}NO_3Na \cdot CoCl_2 \cdot 3H_2O$

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.