

DOI:10.26104/NNTIK.2022.1.6.021

Дубанаева К.Дж., Саркелов Ж.С., Осмонова С.С., Садыбакунова Г.С.

**ВАЛИН МЕНЕН НИКЕЛЬ (II) ХЛОРИДИНИН КОМПЛЕКСТИК БИРИКМЕСИНИ
СУУ ЧӨЙРӨСҮНДӨ 25⁰СДА СИНТЕЗДӨӨ**

Дубанаева К.Дж., Саркелов Ж.С., Осмонова С.С., Садыбакунова Г.С.

**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВАЛИНА С ХЛОРИДОМ
НИКЕЛЯ (II) В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25⁰С**

K. Dubanaeva, Zh. Sarkelov, S. Osmonova, G. Sadybakunova

**SYNTHESIS OF COMPLEX COMPOUNDS OF VALINE WITH
NICKEL (II) CHLORIDE IN THE AQUATIC ENVIRONMENT AT 25⁰С**

УДК: 556:669.24(575.2) (043)

Бул иште 25⁰С температурадагы эригичтиктин изотермикалык ыкмасы менен курамында алты суусу бар никель хлориди менен валидин фазалык тең салмактуулугу изилденген. Изилдөөнүн натыйжасында эригичтик диаграммасы түзүлүп, баптапкы компоненттердин жана жаңы пайда болгон катуу фазанын $NiCl_2 \cdot 2C_5H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O$ кристаллдашуу аймагы аныкталган. Синтезделген бирикме кристалл түрүндө бөлүнүп алынып, химиялык, термикалык жана рентгенографиялык анализдердин маалыматтары менен мүнөздөлгөн. Химиялык байланыштын кайсы атомдор аркылуу ишке ашаарын аныктоо максатында комплекстин ИК-сиңирүү спектринин жыштыктарынын өзгөрүшү изилденген. Спектрден алынган маалыматтарга караганда никель катиону менен валинден пайда болуп жаткан комплекстик бирикмеде химиялык байланышка карбоксил тобунун кычкылтеги менен амин тобунун азоту катышышат. Валин бул комплексте бидентаттуу лиганд.

Негизги сөздөр: валин, никелдин хлориди, эригичтик ыкмасы, комплекстик бирикме, ИК-спектр, термикалык анализ, рентгенфазалык анализ.

В этой работе исследованы фазовые равновесия в тройной водной системе, включающей шестиводный хлорид никеля и валина методом изотермической растворимости при температуре 25⁰С. В результате исследования была построена диаграмма растворимости, установлены области кристаллизации исходных компонентов и новая твердая фаза состава $NiCl_2 \cdot 2C_5H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O$. Синтезированное соединение выделено в кристаллическом виде, охарактеризовано данными химического, термического и рентгенографического анализов. С целью определения места локализации химической связи было изучено изменение частот в ИК-спектре поглощения соединения $NiCl_2 \cdot 2C_5H_{11}NO_2 \cdot 2H_2O$. Исходя из полученных спектральных данных можно предположить, что в образовании комплексного соединения катионов никеля с валином принимают участие атом кислорода карбоксильной и атом азота аминной групп. Валин в данном комплексе выступает как бидентатный лиганд.

Ключевые слова: валин, хлорид никеля, метод растворимости, комплексное соединение, ИК-спектры, термический анализ, рентгенофазовый анализ.

In this work, phase equilibria in a ternary aqueous system, including nickel chloride and valine hexahydrate, are studied by the method of isothermal solubility at a temperature 25⁰С. As a result of the study, a solubility diagram was constructed, the regions of crystallization of the initial components and a new solid phase of the composition $NiCl_2 \cdot 2C_5H_{11}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ were established. The

synthesized compound was isolated in crystalline form and characterized by chemical, thermal, and X-ray analysis data. In order to determine the localization of the chemical bond, the frequency change in the IR absorption spectra of the compound $NiCl_2 \cdot 2C_5H_{11}O_2N_2 \cdot 2H_2O$ was studied. Based on the spectral data obtained, it can be assumed (concluded) that the oxygen atom of the carboxyl group and the nitrogen atom of the ammine group take part in the formation of the complex compound of nickel cations with valine. Valine in this complex acts as a bidentate ligand.

Key words: valine, nickel chloride, solubility method, complex compound, IR spectra, thermal analysis, X-ray phase analysis.

Введение. Синтез и исследования свойств нового координационного соединения на основе биоактивных элементов с органическими лигандами имеет важное значение. Аминокислоты является строительным белком для формирования всех органов живого организма, всех мышц и связок жидкостей, гормонов и ферментов, за счет этих функций координационные соединения переходных металлов с валином приобретают новые свойства, становятся менее токсичными и обладают биологической активностью [1,2]. Отсюда, синтез и исследования биологической активности комплексных соединений, выяснение влияния природы лиганда и катионов на процесс комплексообразования и изыскание областей их применения являются актуальными.

Цель работы. Целью настоящей работы является синтез нового биологического активного комплексного соединения хлорида никеля (II) с валином при 25⁰С в водной среде.

Методика исследования. При изучении взаимодействия валина с хлоридом никеля (II) в водной среде при 25⁰С применен изотермический метод растворимости [3].

В практике исследовательской работы особое значение для тройной системы приобрел метод Скрейнемакенса, или так называемый метод остатков, который позволяет одновременно определить и концентрацию насыщенного раствора, и состав кристаллизующейся фазы [4].

Систему изучали при 25°C в водяном термостате, колебание температуры не превышало $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Равновесие устанавливалось в течение 12-14 часов. В качестве исходных веществ использовали валин, хлорид никеля после соответствующей перекристаллизации. Содержание валина рассчитывали по количеству азота, которого определяли методом Кьельдаля [5,6]. Ионы никеля определяли трилонометрическим методом, согласно разработанным методикам [7], в присут-

вии индикатора мурексида. Для изображения состава тройной водной системы применен способ Гиббса – Розебума, составы твердых фаз устанавливали графически по методу «остатков» Скрейнемакерса.

Сведения о комплексах валина с хлоридом никеля (II) в водной среде при 25°C в литературе отсутствуют.

Результаты и их обсуждение. Изотерма растворимости тройной системы состоит из трех ветвей.

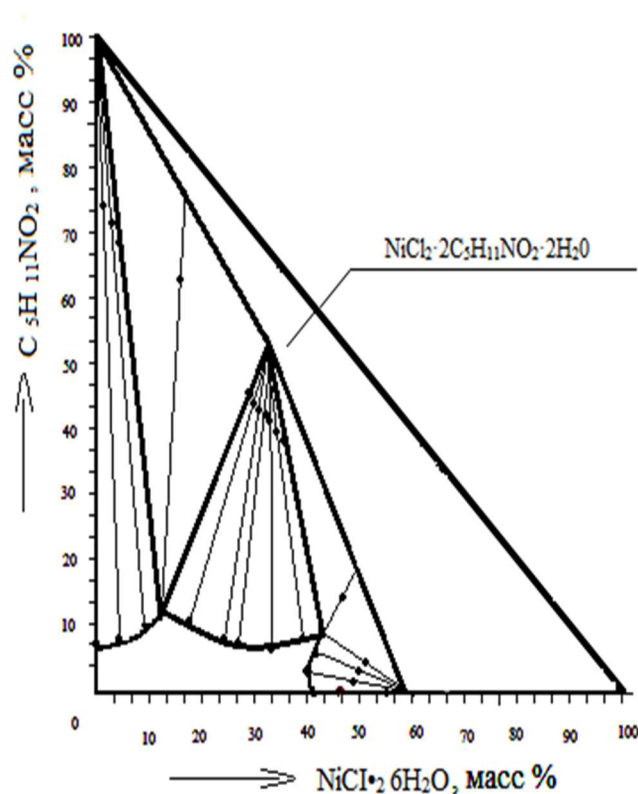


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{NiCl}_2 - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

Первая ветвь (точки 1-4) соответствует выделению в твердую фазу валина, с накоплением хлористого никеля в жидкой фазе. Вторая ветвь (точки 6-12) соответствует выделению в твердую фазу нового соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при соотношении компонентов 1:2:2 т.е. кривая растворимости от точки 6 до точки 12 соответствует области кристаллизации нового инконгруэнтно растворимого соединения. Третья ветвь (13-17) отвечает растворам, находящим-

ся в равновесном состоянии с донным осадком из хлористого никеля. Образовавшееся соединение выделено в кристаллическом виде.

Данные химического анализа состава нового соединения хорошо согласуется с данными, полученными на диаграмме.

Для идентификации соединения были сняты ИК-спектры поглощения (рис. 2, 3), дериватограмма (рис. 4) и рентгенодифрактограмма (рис. 5).

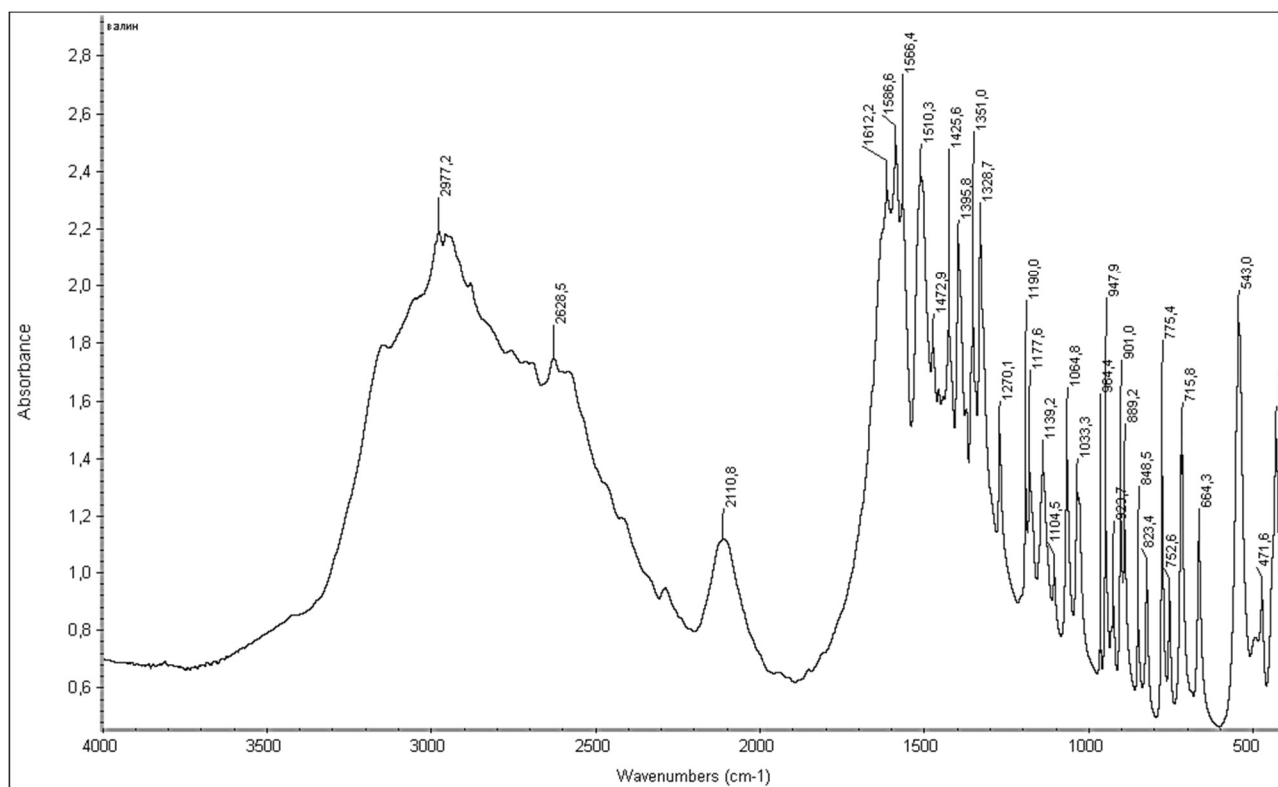


Рис. 2. ИК-спектр поглощения валина.

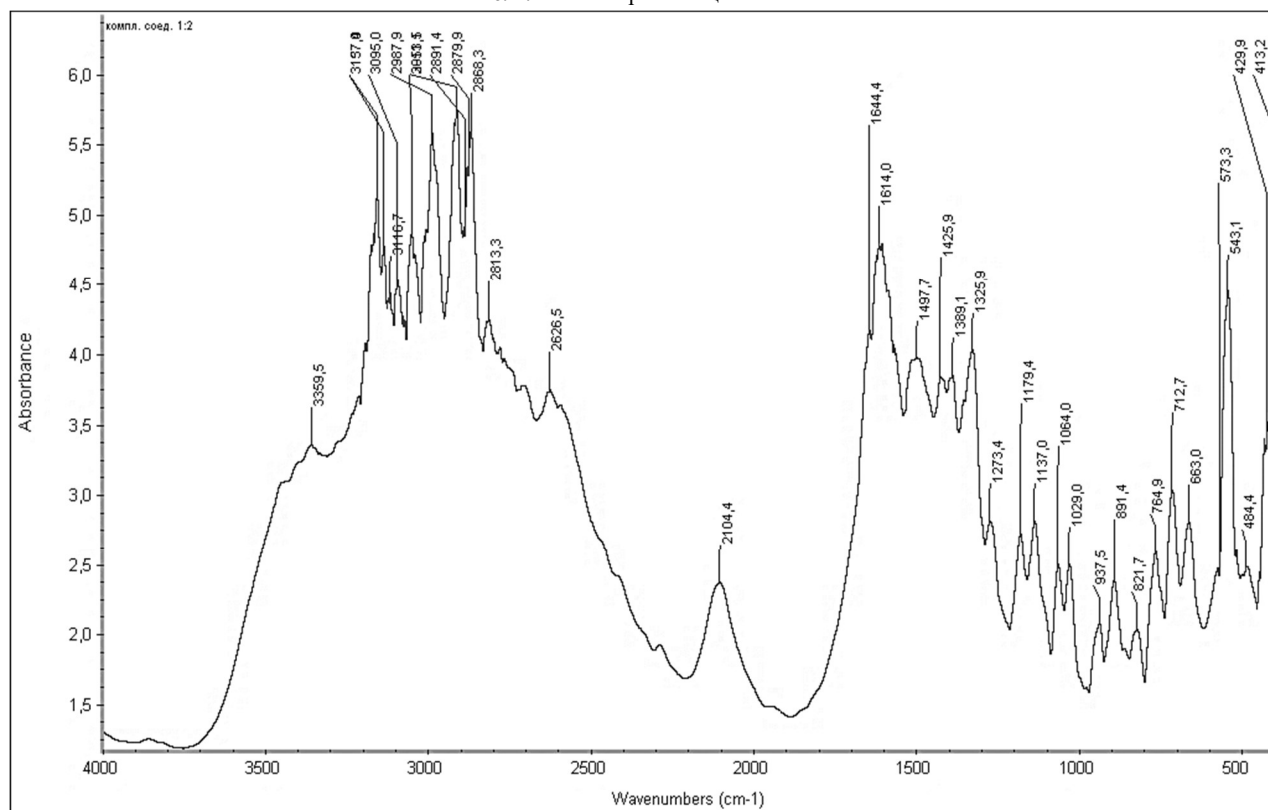


Рис. 3. ИК-спектр NiCl₂·2C₅H₁₁NO₂·2H₂O.

Таблица 1

Основные колебательные частоты в ИК-спектрах валина и комплексного соединения и их отнесение (см⁻¹)

Отнесение	C ₅ H ₁₁ NO ₂	NiCl ₂ ·2C ₅ H ₁₁ NO ₂ ·2H ₂ O
$\nu(\text{OH})$		3359,5
νNH_3^+	3200-2600	3197-2626
$\delta_{as}\text{NH}_3^+$	1612	1644
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1586	
$\delta_s\text{NH}_3^+$	1510	1497
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1395	1389
$\nu_{as}\text{CCN}$	1190	1179
$\nu\text{C}-\text{CH}_3$	947	937
$\rho_w(\text{COO}^-)$	715	712

Для определения места локализации химической связи изучены ИК- спектры поглощения полученного соединения и валина. 3359 см⁻¹ характерные полосы для валентных колебаний группы – (OH); 3200 - 2600 см⁻¹ валентные колебания (NH₃)⁺, перекрывающиеся в этих областях валентными колебаниями группы (CH). При сравнении ИК-спектров валина и комплексного соединения NiCl₂·2C₅H₁₁NO₂·2H₂O, полосы поглощения антисимметричных валентных колебаний карбоксилат – иона $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ при частоте 1586 см⁻¹ наблюдается в спектре свободного валина, а в спектре комплекса исчезает. Симметричные валентные колебания карбоксилат ионов $\nu_s(\text{COO}^-)$ претерпевают незначительное изменение, отклоняясь в сторону от положения их на спектре валина (1395-1389 см⁻¹). Кроме этого, в ИК- спектре соединения появились новые полосы (1179 и 1137 см⁻¹), которые отсутствуют в спектре валина. По литературным источникам известно, что в этой области от 1000 до 1200 см⁻¹ ха-

рактерна полоса координационной связи металл-азот [8].

На основании исследованного соединения можно предположить, что между реагирующими компонентами происходит образование координационной связи валина с центральным атомом никеля через атомы кислорода карбоксильной и азота аминной группы лиганда.

По сведениям дифференциального термического (DTA) и термогравиметрического (TGA) анализом, произведенных на дериватографе Q-1000 D в воздушной среде, дериватограмма соединения

NiCl₂ · 2C₅H₁₁NO₂ · 2H₂O состоит из 3-х эндоэффектов и 1-го экзоэффекта (рис. 4, табл. 2).

Обезвоживание соединения сопровождается убылью массы в количестве 9,0% от массы навески, и соответствует двум молекулам воды. Второй эндотермический эффект фиксируется только на DTA кривой при 180°С и, по-видимому, соответствует полиморфному превращению валина.

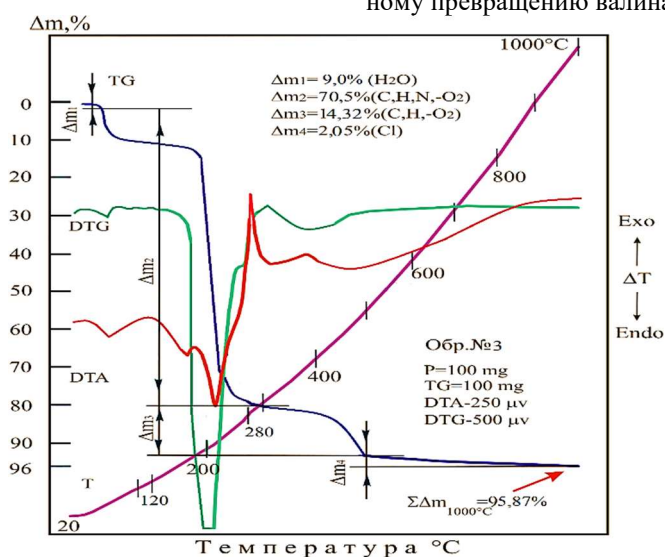


Рис. 4. Дериватограмма NiCl₂ · 2C₅H₁₁NO₂ · 2H₂O

Таблица 2

Данные термического анализа $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение	Температура термоэффекта, °С	Убыль массы, %	Процессы, происходящие при нагревании соединения
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120	9,0	Дегидратация соединения
	120-180	-	Полиморфное превращение валина
	190-280	70,5	Потери органической вещества
	280-500	14,32	Дальнейшее разложение органической части соединения
	500-1000	2,05	Разложение NiCl_2

Третья интенсивная эндотермическая реакция фиксируется пиками ДТА и DTG кривых при 215°С, в ходе представленного процесса теряется огромная масса органической части вещества в виде оксидов CO_2 , NO_2 , H_2O . Потеря массы происходит в два этапа: сначала в пределах 180-280°С, $\Delta m_2=70,5\%$, затем 280-500°С, $\Delta m_3=14,32\%$. В интервале температур 500-1000°С частично разлагается хлорид никеля, отмечая на DTG кривой, степень потери массы $\Delta m_4=2,05\%$, хлора, полная убыль массы образца составляет 95,87 % и достигается при 1000°С.

Рентгенодифрактометрический анализ соединения проведен автоматизированном дифрактометре ДРОН-3. (данные представлены на рис. 5, табл. 3).

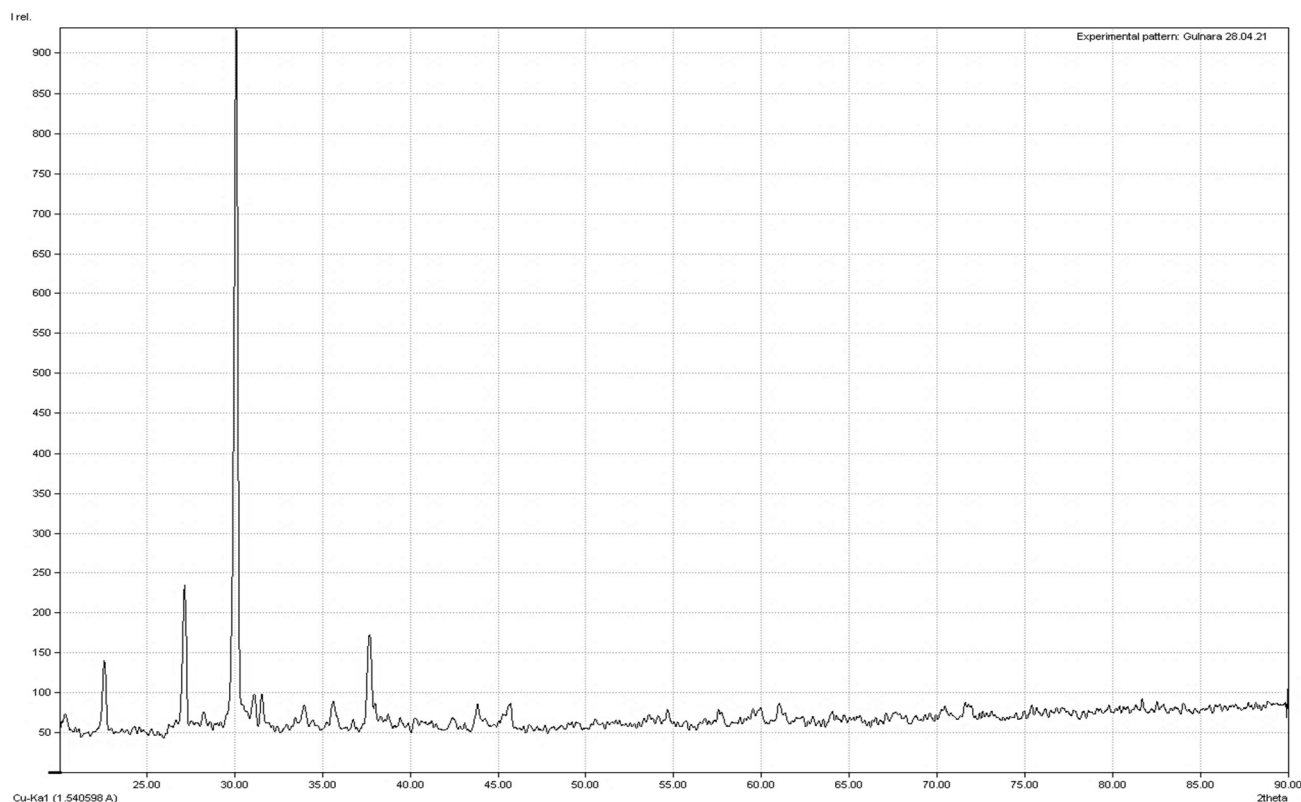


Рис. 5. Дифрактограмма $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 3

Рентгенодифрактометрический анализ соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	2 Θ	Θ	I	D _{теор}	h	k	L	Δd	Сингония
1.	20,6	10,18	24,11	4,3583	2	0	0	0,0002	Ромбическая a=8,717 b=7,883 c=7,326
2.	22,54	11,27	42,96	3,9415	0	2	0	0,0005	
3.	27,2	13,6	60,79	3,2759	1	2	1	0,05	
4.	28,24	14,12	21,59	3,1576	1	1	2	0,05	
5.	30,22	15,11	100	2,9550	2	2	0	0,03	
6.	31,08	15,54	30,82	2,8752	3	0	0	0,03	
7.	31,54	15,77	30,82	2,8343	2	0	2	0,03	
8.	33,98	16,99	26,41	2,6362	2	1	2	0,002	
9.	35,52	17,76	27,67	2,5253	1	3	0	0,009	
10.	36,78	18,39	21,38	2,4416	0	0	3	0,0003	
11.	37,74	18,87	54,92	2,3817	1	3	1	0,002	
12.	42,38	21,19	21,80	2,1311	2	3	1	0,02	
13.	43,82	21,91	26,62	2,0643	2	1	3	0,009	
14.	50,76	25,38	21,59	1,7972	0	3	4	0,005	
15.	54,7	27,35	25,36	1,6766	3	2	3	0,01	
16.	57,56	28,78	25,57	1,5999	2	4	2	0,01	
17.	58,8	29,4	22,22	1,5691	0	5	0	0,007	
18.	59,98	29,99	25,78	1,5411	0	5	1	0,001	
19.	64,06	32,03	24,11	1,4524	0	5	2	0,003	
20.	69,92	34,96	24,74	1,3443	0	4	4	0,002	
21.	75,64	37,82	28,09	1,2562	2	6	0	0,002	
22.	80,66	40,33	27,25	1,1902	0	5	4	0,004	
23.	81,68	40,84	35,22	1,1779	0	4	5	0,002	
24.	82,52	41,26	28,72	1,1680	0	2	6	0,002	
25.	83,66	41,83	28,09	1,1550	0	6	3	0,002	

При идентификации дифрактограммы нового полученного соединения были определены интенсивности линии отражения, межплоскостные расстояния, индексы (hkl) интерференции. Рассчитаны параметры элементарных ячеек и установлено, что кристаллическая решетка полученного соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют ромбическую сингонию.

Литература:

1. Бондарева Л.П. Соединения лейцина с катионами меди (II) в водных растворах [Текст] / Л.П. Бондарева, Е.В. Русина, Д.В. Овсянникова. // Вестник ВГУИТ. - Воронеж, 2017. - С. 175-180.
2. Misuochi Hisayki, Uckara Kyuno Eishi Ryokichi Tsuchiga /The chromium (3) complexes with natural α -aminoacid. // Bull Chem Soc Jap. - 1971 44. - №6. - P.1555-1560.
3. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. - 4-изд. доп. [Текст] / Н.С. Курнаков. - М.-Л.: АН СССР, 1940. - 564 с.
4. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе [Текст] / В.И. Михеева. - М.: Наука, 1977. - 272 с.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений [Текст] / В.А. Климова - М.: Химия, 1975. - С. 75 -105.
6. Лепешков Ю.С. Физико-химические методы анализа [Текст] / Ю.С. Лепешков. - М.: Химия, 1964.
7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе [Текст] / Р.Пришибил. - Москва: Иностран. лит-ра, 1960. - 580 с.
8. Вергейчик Е.Н. Получение и изучение соединений индия хлорида с α – аланином и фенилаланином [Текст] / Е.Н. Вергейчик, М.А. Мокрушина // Курский научно-практический вестник человек и его здоровье. - 2007. - №4. - С. 92-96.