

DOI:10.26104/NNTIK.2022.1.6.024

Сапалова С.А., Байдинов Т.Б.

ScCl₃ – C₂H₅NO₂ – H₂O СИСТЕМАСЫНДАГЫ 25⁰С ДАГЫ ФАЗАЛЫК ТЕҢ САЛМАКТУУЛУК ЖАНА КАТУУ ФАЗАЛАРДЫН КАСИЕТТЕРИ

Сапалова С.А., Байдинов Т.Б.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ScCl₃ – C₂H₅NO₂ – H₂O ПРИ 25⁰С И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

S. Sapalova, T. Baidinov

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM ScCl₃ – C₂H₅NO₂ – H₂O AT 25⁰С AND PROPERTIES OF SOLID PHASES

УДК: 546.131;546.17(575.2) (04)

Скандий хлориди - глицин - суу системасында 25⁰С дагы эригичтик жана катуу фазалар эригичтик ыкмасы менен изилденген. ScCl₃·3C₂H₅O₂N бирикмеси алынды, ал системанын компоненттеринин концентрацияларынын тар диапозонунда кристаллдашат. Бирикме сууда конгруэнттүү эрийт. Бирикме кристалл түрүндө бөлүнүп, анын курамы аныкталган. 400-4000 см⁻¹ диапозонундагы ИК-сиңирүү спектрлери изилденген. ИК-сиңирүү спектрлеринин маалыматтары комплекстин составында биполярдык ион түрүндөгү глицидин бар экендигин көрсөтөт. Глицин комплекстик бирикмеде бидентаттуу лиганддын милдетин аткарып, анын молекулалары карбоксил тобунун кычкылтек атомдору аркылуу комплексти пайда кылуучу скандийдин атомуна цвиттер-иондук формада координацияланат. ИК-сиңирүү спектрлеринин маалыматтарынын негизинде комплекстин болжолдуу түзүлүшү сунуш кылынган.

Негизги сөздөр: скандий хлориди, глицин, комплекстүү бирикме, ИК жутуу спектри, бидентаттуу, цвиттер-ион.

Исследованы растворимость и твердые фазы в системе хлорид скандия - глицин - вода при 25⁰С методом растворимости. Получено соединение ScCl₃·3C₂H₅O₂N кристаллизующееся в узком интервале концентраций компонентов системы. Соединение растворяется в воде конгруэнтно. Соединение выделено в кристаллическом виде и определен его состав. Исследованы ИК-спектры поглощения в области 400-4000 см⁻¹. Данные ИК-спектров поглощения свидетельствуют о наличии в составе комплекса глицина в виде биполярного иона. В комплексном соединении глицин выступает качестве бидентатного лиганда, а его молекулы координированы к атому скандия, образующим комплекс, через атомы кислорода карбоксильной группы в цвиттер-ионной форме. На основании данных ИК-спектров поглощения предложена предполагаемая строение комплекса.

Ключевые слова: хлорид скандия, глицин, комплексное соединение, ИК-спектры поглощения, бидентатный, цвиттер-ион.

The solubility and solid phases in the scandium chloride - glycine - water system at 25⁰С were studied by the solubility method. The compound ScCl₃·3C₂H₅O₂N was obtained, which crystallizes in a narrow range of concentrations of the system components. The compound dissolves congruently in water. The compound was isolated in crystalline form and its composition was determined. The IR absorption spectra in the range 400-4000 cm⁻¹ have been studied. The data of IR-absorption spectra show the presence of glycine in the form of a bipolar ion in the composition of the complex. Glycine acts as a bidentate ligand in the complex compound, and its molecules are coordinated to the scandium atom forming the complex through the oxygen atoms of the carboxyl group in the zwitter-

ionic form. Based on the data of IR absorption spectra, the proposed structure of the complex is proposed.

Key words: scandium chloride, glycine, complex compound, IR absorption spectra, bidentate, zwitterion.

Введение. Одним из важнейших необходимых аминокислот в рационе животных и человека является глицин. Глицин в живом организме участвует в образовании гемоглобина, пуринов и порфиринов, и принимает активное участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме.

Координационные соединения скандия интересны как малоизученные с химической и, особенно с точки зрения их биологической активности. Аминокислоты являются малотоксичными веществами и снижают токсичность многих соединений. В связи с этим можно предположить, что аминокислотные комплексы солей скандия будут обладать биологически активными свойствами, а их систематическое изучение даст возможность понять закономерности, в соответствии с которыми осуществляется взаимодействие между ионами металлов и природными лигандами-аминокислотами.

Целью настоящей работы является исследование методом растворимости взаимодействия хлорида скандия с аминокислотой, установление состава и изучение физико-химических свойств комплексных соединений между ними.

Экспериментальная часть. Методика исследования. Взаимодействие хлорида скандия с глицином при 25⁰С изучалось методом растворимости [1]. Для работы использовались хлорид скандия марки «х.ч.», глицин марки «ч.». Равновесия в системе устанавливались в течение 22-24 часов. Химические анализы жидких и твердых фаз проводились по следующей методике: ионы скандия комплексометрическим титрованием с последующим пересчетом на хлорида скандия [2]; количество глицина – отгонкой аммиака по методу Къельдаля [3]. Твердые фазы идентифицировали методом “остатков” Скрейнемакерса [1].

Система ScCl₃ – NH₂CH₂COOH – H₂O при 25⁰С. Изотерма 25⁰С растворимости данной системы

состоит из трех ветвей кристаллизации, ограниченных двумя эвтоническими точками. Первая ветвь (точки 1- 4) соответствует насыщенным растворам, из которых в твердую фазу выделяется глицин. Его рас-

творимость при 25°C составляет 20,89%. Точка 5 является эвтонической и соответствует раствору, насыщенному двумя солями, глицином и новой двойной солью.

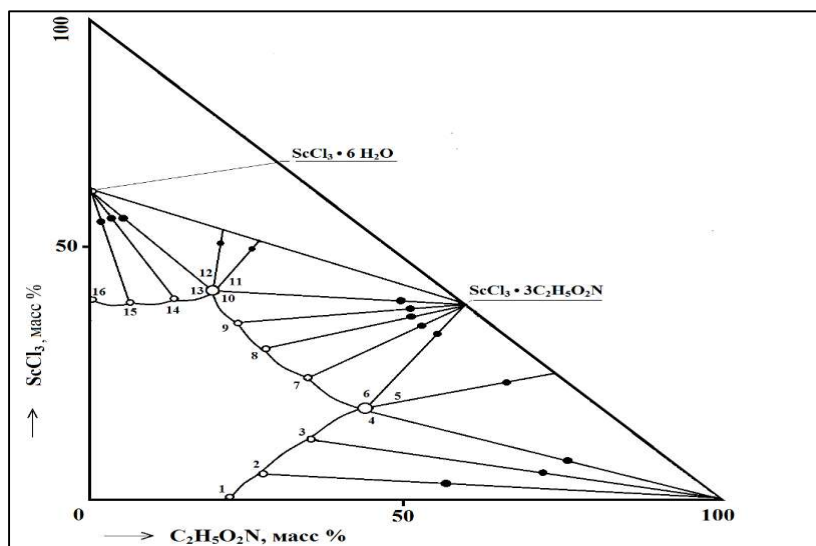


Рис. 1. Изотерма растворимости системы ScCl₃ – NH₂CH₂COOH – H₂O при 25°C.

Таблица 1

Данные по растворимости системы хлорид скандия – глицин – вода при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс %		Состав «остатка», масс %		Состав твердой фазы
	ScCl ₃	C ₂ H ₅ O ₂ N	ScCl ₃	C ₂ H ₅ O ₂ N	
1.	-	20,83	-	-	C ₂ H ₅ O ₂ N
2.	4,74	27,16	2,57	56,03	C ₂ H ₅ O ₂ N
3.	13,73	35,76	5,71	71,98	C ₂ H ₅ O ₂ N
4.	20,00	44,65	8,70	76,15	C ₂ H ₅ O ₂ N
5.	20,08	44,40	24,0	67,10	C ₂ H ₅ O ₂ N + ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
6.	20,10	44,60	34,56	55,8	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
7.	25,15	33,84	36,40	53,62	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
8.	31,10	27,18	37,80	51,35	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
9.	36,78	22,70	39,35	51,60	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
10.	43,00	19,45	40,78	50,35	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N
11.	43,00	19,50	50,90	24,70	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N + ScCl ₃ ·6H ₂ O
12.	43,05	19,48	52,85	19,00	ScCl ₃ ·3C ₂ H ₅ O ₂ N + ScCl ₃ ·6H ₂ O
13.	43,10	19,42	56,65	3,60	ScCl ₃ ·6H ₂ O
14.	42,82	13,18	56,40	2,80	ScCl ₃ ·6H ₂ O
15.	42,80	6,82	56,50	1,55	ScCl ₃ ·6H ₂ O
16.	43,18	-	60,20	-	ScCl ₃ ·6H ₂ O

Средняя ветвь растворимости точки (6-10) характеризует насыщенные растворы, из которых в твердую фазу кристаллизуется новое соединение. Состав этого соединения доказывается следующим образом: лучи Скрейнемаккера исходящие из ветви растворимости соединения сходятся на гипотенузе треугольника, в точке с содержанием хлорида скандия 40,20%, глицина 59,80%. Процент преобразования массы в молярное отношение составляет: 40,20/151,31: 59,80/75 = 0,2657: 0,7974 = 1:3, т.е. соединение имеет химическую формулу ScCl₃·3C₂H₅O₂N.

Полученное соединение конгруэнтно растворимо в воде. Новое соединение может быть синтезировано путем испарения насыщенного раствора соли и глицина, взятого в соотношении 1:3.

Третья ветвь (точки 13-16) растворимости соответствует насыщенным растворам, выделяющим в твердую фазу, шестиводного хлорида скандия. Его растворимость в воде при 25°C составляет 43,18%.

Таким образом, исследованием гетерогенных равновесий в системе хлорид скандия – глицин – вода методом растворимости при 25°C было установлено

образование одного конгруэнтно растворимого в воде соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.

ИК-спектроскопическое исследование проводили с целью определения характера координации молекул глицина металлом-комплексобразователем. Молекула глицина имеет две активные функциональные группы – аминную и карбоксильную через которые может осуществляться связь с ионом скандия.

Наблюдаемы частоты в ИК-спектрах поглощения глицина и полученного соединения приведены в таблице 2 и представлены на рисунках 2, 3. Интерпретация ИК-спектров поглощения проведены согласно Накамото К. [4]. Основные колебательные частоты, отмеченные автором этой работы, совпадают с частотами на записанном нами спектре глицина.

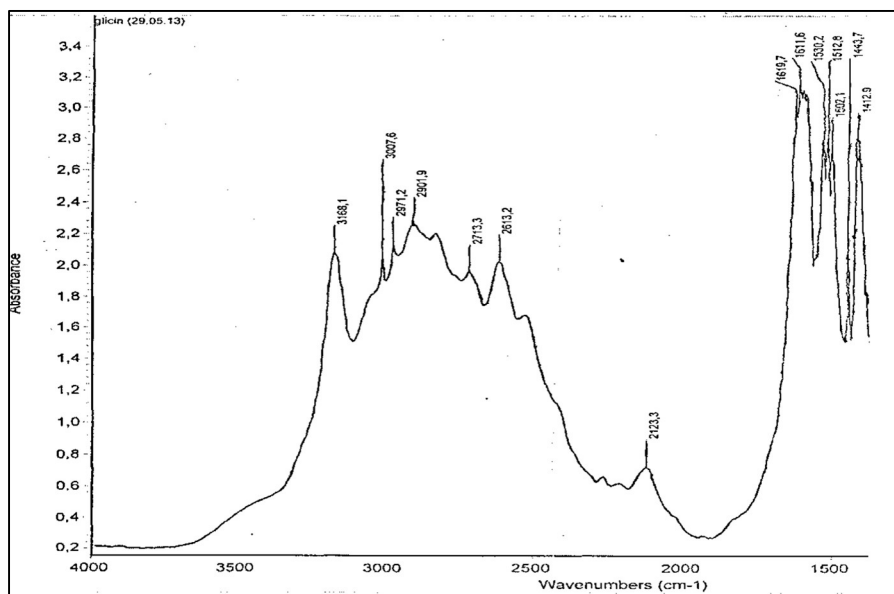


Рис. 2. ИК- спектры поглощения глицина

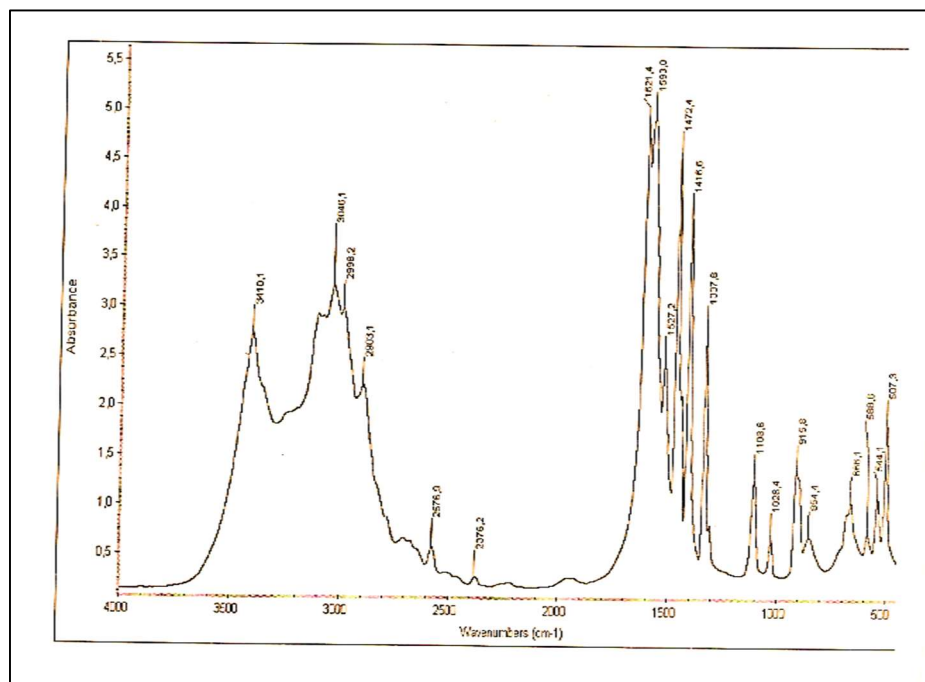


Рис. 3. ИК- спектры поглощения и соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$

Таблица 2

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК- спектрах глицина, соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ и их отнесение

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	$\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	Отнесение
504	507,3; 544,1	$\rho_r(\text{NH}_3^+)$
607,7	588,6	$\rho(\text{NH}_2); \delta(\text{COO}^-)$
698,3	666,1	$\rho_w(\text{COO}^-)$
892,8; 910,9	854,4; 915,8	$\nu_s(\text{CCN}) \rho_r(\text{CH}_2)$
1033,5	1028,4	$\nu_{as}(\text{CCN})$
1112,2; 1131,8	1108,6	$\rho_r(\text{NH}_3^+)$
1333,7	1337,8	$\rho_w(\text{CH}_2)$
1412,9; 1443,7	1416; 1472,4	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1502; 1512; 1530	1527,2	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1611,6; 1619,7	1593; 1621	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
2901,9; 2971,2	2903,1; 2998,2	$\nu(\text{CH}_2)$
3007,6; 3168,1;	3046; 3410	$\nu(\text{NH}_3^+), \nu_{as}(\text{NH}_2)$

Как видно из ИК-спектра поглощения глицина, на спектрограмме не наблюдаются полосы поглощения неионизированной группы COOH , в области $1750\text{-}1720 \text{ cm}^{-1}$. Вместо этого в областях 1611 и 1412 cm^{-1} , наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильной группы COO^- соответственно, а в области $3168\text{-}3007 \text{ cm}^{-1}$, полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям протонированной аминогруппы (NH_3^+).

При сравнении ИК-спектров поглощения нового соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{S}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ и глицина можно заметить, что карбоксильная группа в комплексе ионизирована и полосы поглощения антисимметричных и симметричных колебаний проявляются при обычных для нее частотах, т.е. глицин имеет в комплексе цвиттер-ионную форму. Это свидетельствует о координации глицина к атому скандия через атомы кислорода карбоксильной группы. В этом случае координация через атом азота исключается, происходит образование связи Me-O , что является причиной изменения частот колебаний ионизированной карбоксильной группы. В ИК-спектре соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{S}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ -антисимметричные валентные колебания $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ группы смещаются в низкочастотную область (с 1611 cm^{-1} до 1593 cm^{-1}). В молекулярных комплексах координация по карбоксильной группе несколько уменьшает ионизацию аминогруппы и в спектрах проявляются антисимметричные и симметричные колебания группы NH_2 в области $3046, 3410 \text{ cm}^{-1}$.

Таким образом, в результате ИК-исследований, было установлено, что глицин является бидентатным лигандом координирующееся через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы в виде цвиттер-иона. По ИК-спектрам поглощения сложно судить

о структуре комплекса, но можно написать предполагаемое строение соединения. Исходя из результатов экспериментальных исследований и координационной возможности атома скандия полученное нами соединение имеет следующее предполагаемое строение:

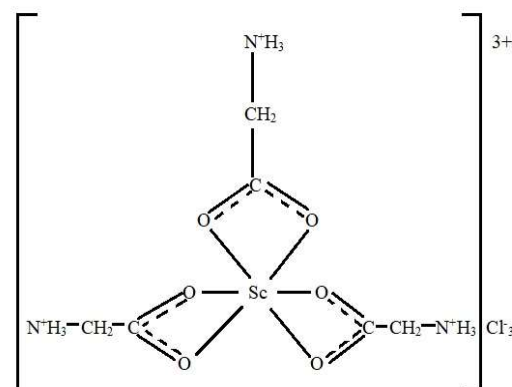


Рис. 4. Предполагаемая строение соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.

Литература:

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976. - С. 294.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. Уч. для химико-техн. спец. вуз. - М.: Высш. шк., 1989. - С. 235-242.
3. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. - М.: Химия, 1975. - С.75-104.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М., 1991. - С. 259-264.
5. Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т. Фазовое равновесия в системе $\text{ZN}(\text{HCOO})_2 - \text{HCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C . Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2015. №. 2. С. 96-98.