

[DOI:10.26104/NTTIK.2023.11.44.012](https://doi.org/10.26104/NTTIK.2023.11.44.012)

Саркелов Ж.С., Осмонова С.С., Дубанаева К.Дж., Мырсажапова Н.Д.

**ЖЕЗДИН НИТРАТЫ, МЕТИОНИН, СУУДУН ТУРГАН
ҮЧТҮК СИСТЕМАСЫНЫН 25⁰С ДАГЫ ГЕТЕРОГЕНДИК ТЕҢ
САЛМАКТУУЛУКТАРЫ ЖАНА КАТУУ ФАЗАЛАРДЫН
КАСИЕТТЕРИ**

Саркелов Ж.С., Осмонова С.С., Дубанаева К.Дж., Мырсажапова Н.Д.

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ
СИСТЕМЕ НИТРАТ МЕДИ – МЕТИОНИН – ВОДА
ПРИ 25 °С И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ**

Zh. Sarkelov, S. Osmonova, K. Dubanaeva, N. Myrsazhapova

**HETEROGENEOUS EQUILIBRIA IN THE TERNARY
SYSTEM COPPER NITRATE - METHIONINE - WATER AT 250 °C
AND PROPERTIES OF SOLID PHASES**

УДК: 547.461.4 (04)

Жез нитраты - метионин - суу үчтүк системасындагы катуу фазалардын эригичтиги жана табияты эригичтик ыкмасы менен 25⁰С да изилденген. Компоненттердин концентрацияларынын кеңири диапазонунда кристаллдашкан $Cu(NO_3)_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot 2H_2O$ комплекстүү бирикмеси алынган. Тажрыйба шартында бирикме кристаллдык формада бөлүнүп алынган, химиялык анализ аркылуу аныкталган жана кээ бир физикалык-химиялык касиеттерин изилдөө менен мүнөздөлгөн: ар түрдүү диэлектрик туруктуулуктагы суюктуктардагы эригичтиги, тыгыздыгы, анын негизинде салыштырма жана молекулярдык көлөмдөрү эсептелген. Синтезделген бирикмедеги координациялык байланыштын жайгашкан жерин тактоо, табиятын, структурасын аныктоо үчүн ИК-спектроскопиялык изилдөө жүргүзүлдү. ИК-жугуу спектрлерин изилдөөнүн негизинде комплекстүү бирикмеде лиганддын координациялышы аминокислотанын цвиттер - иондук түрүнүн иондоштурулган карбоксил тобунун кычкылтек атомдору аркылуу ишке ашаары аныкталган. Бул изилдөөлөрдүн маалыматтарынын негизинде жаңы бирикме өзүнө гана тиешелүү физикалык-химиялык константасынын белгилүү бир өзгөчөлүгүнө ээ болгон химиялык жеке зат экендигин ырастоого мүмкүндүк берди.

Негизги сөздөр: аминокислота, жез нитраты, метионин, комплекстүү кошулма, ИК-жугуу спектрлери, бидентат, цвиттер - ион.

Данная научная работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств комплексных соединений нитрата меди с метионином. Исследована растворимость и природа твердых фаз в тройной системе нитрат меди – метионин – вода методом растворимости при 25⁰С. Получено комплексное соединение $Cu(NO_3)_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot 2H_2O$, кристаллизующееся в широком интервале концентрации компонентов. Характер растворимости комплексного соединения конгруэнтный. Соединение выделено в чистом кристаллическом виде в условиях эксперимента, идентифицировано химическим анализом и охарактеризовано изучением некоторых физико-химических свойств: растворимости в жидкостях с различной диэлектрической проницаемостью, плотности, по данным которых рассчитаны удельные и молекулярные объемы. Для выяснения природы, строения и места локализации координационной связи в синтезированном соединении было проведено ИК-спектроскопическое исследование. На основании изучения ИК-спектров поглощения выяснено, что в комплексном соединении

координация лиганда осуществляется через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы цвиттер-ионной формы аминокислоты. Метионин в данном комплексе выступает как бидентатный лиганд. На основании данных ИК-спектров поглощения предложено пространственное строение комплекса. Данные этих исследований позволили нам утверждать, что новое соединение является химически индивидуальным веществом, имеющее определенное характерное для его физико-химической константы.

Ключевые слова: аминокислота, нитрат меди, метионин, комплексное соединение, ИК-спектры поглощения, бидентатный, цвиттер-ион.

The solubility and nature of solid phases in the ternary system copper nitrate - methionine - water was studied by the solubility method at 25⁰С. A complex compound $Cu(NO_3)_2 \cdot C_5H_{11}O_2SN \cdot 2H_2O$ has been obtained, which crystallizes in a wide range of component concentrations. The compound was isolated in crystalline form under experimental conditions, identified by chemical analysis and characterized by the study of some physico-chemical properties: solubility in liquids with different dielectric constants, densities, according to which specific and molecular volumes were calculated. An IR spectroscopic study was carried out to elucidate the nature, structure, and location of the coordination bond in the synthesized compound. Based on the study of IR absorption spectra, it was found that in complex compounds the coordination of ligands is carried out through the oxygen atoms of the ionized carboxyl group of the zwitterionic form of the amino acid. The data of these studies allowed us to assert that the new compound is a chemically individual substance, which has a certain characteristic of its physico-chemical constant.

Key words: amino acid, copper nitrate, methionine, complex compound, IR absorption spectra, bidentate, zwitterion.

Аминокислоты, в большинстве случаев, являются физиологически активными веществами, занимая центральное место в азотистом обмене организма. Одной из таких аминокислот является метионин, которая входит в состав большинства белков животного и растительного происхождения. Метионин является незаменимой аминокислотой, особое значение которой обусловлено содержанием в его составе подвижной метильной группы и служит источником серы в

организме, а также способствует в организме синтезу ряда серусодержащих аминокислот, таких как гомоцистеин, цистин, цистеин, адреналин и др.

Не менее важными, чем аминокислоты, для живых организмов является «металлы жизни», к которым относятся Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Mo. В организме аминокислоты имеют тесную связь с металлами и в виде комплексных соединений взаимодействуют на биохимические процессы. Взаимодействие металлов с аминокислотами может служить моделью реакций металлов с белками и моделью биологических систем, в которых свойства белка модифицированы присоединенными к нему атомами металлов [1, 2]. В связи с этим можно предположить, аминокислотные комплексы солей металлов 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 [3].

Учитывая практическую ценность аминокислот и солей переходных металлов, в качестве объекта исследования нами выбраны метионин, и нитрат меди.

Материалы и методы исследования. В работе использовали метионин марки «ч» и нитрат меди «х.ч.». Метионин определяли по содержанию азота методом Кьельдаля [4], катион меди – трилонометри-

ческим титрованием [5]. Твердые фазы идентифицировали методом «остатков» Скрейнемакера.

Система $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{SNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Данные по растворимости этой системы приведены в таблице 1 и представлены в виде физико-химической диаграммы (рис. 1). Изотерма растворимости системы нитрат меди – метионин – вода при 25°C имеет четыре ветви.

Первая ветвь кривой ликвидуса отвечает равновесным растворам, из которых в твердую фазу выделяется трехводный нитрат меди, растворимость которого при 25°C составляет 60,25%.

Пятая точка является эвтонической, которая характеризуется составом раствора с содержанием 55,03% нитрата меди и 13,42% метионина.

Вторая, более длинная ветвь, соответствует насыщенным растворам, выделяющим в твердую фазу гидратированное соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гидратность его доказывается пересечением прямолинейных лучей, отходящих от ветви растворимости, внутри треугольника в одной точке, указывающей на следующее содержание исходных компонентов: нитрата меди 50,77%, метионина 40,03%, и воды 9,66%. Ветвь кристаллизации данного соединения расположена между 50,77% – 32,81% концентрационными пределами нитрата меди и 15,10% – 27,40% метионина.

Таблица 1

Экспериментальные данные растворимости в системе: нитрат меди – метионин вода при 25°C

№	Жидкая фаза		Твердая фаза		Кристаллизующаяся фаза
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$	
1.	60,25				$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
2.	57,94	3,12	70,21	1,40	
3.	55,80	9,15	69,44	5,75	
4.	57,98	13,80	69,62	5,66	
5.	55,03	13,42	63,58	16,57	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{A}$
6.	50,77	15,10	50,41	29,36	А
7.	45,46	17,61	58,43	32,10	
8.	35,00	24,66	43,12	32,86	
9.	32,81	27,40	43,40	35,20	
10.	31,25	28,42	41,61	41,25	Б
11.	29,18	28,81	36,41	46,92	
12.	24,60	28,10	24,39	56,00	
13.	23,02	27,04	12,00	62,13	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$
14.	12,63	14,20	5,92	60,40	
15.		3,86			

Примечание: А - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Б - $m\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$

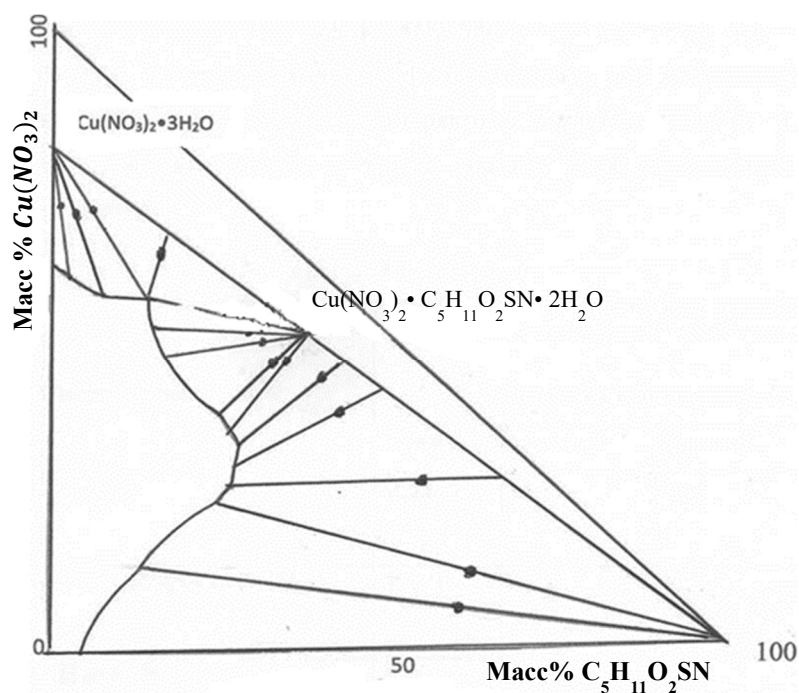


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN-H}_2\text{O}$ при 25°C .

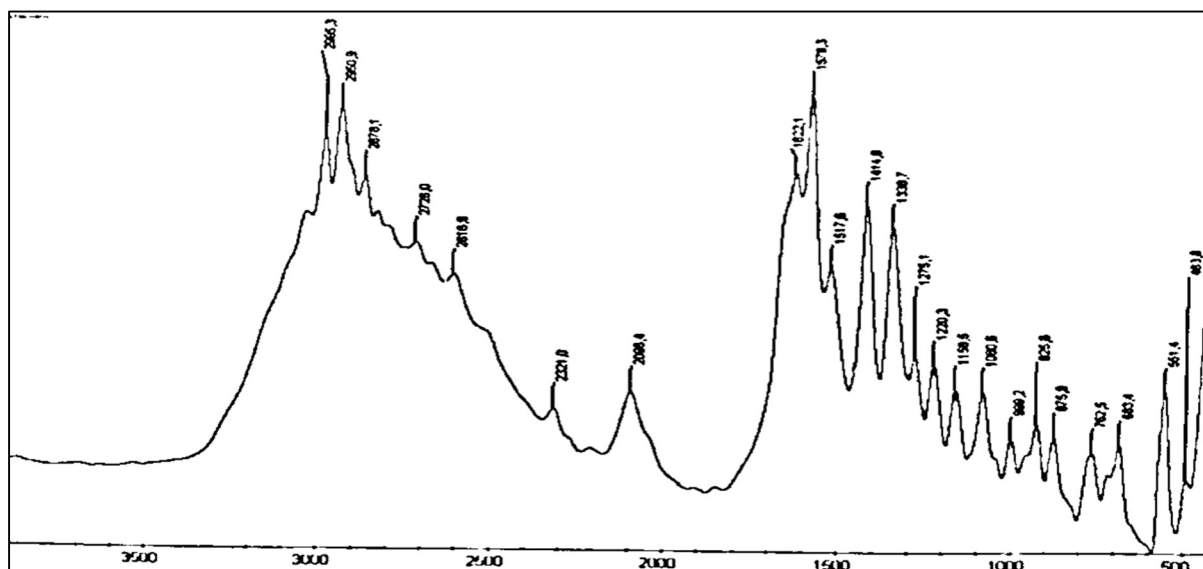


Рис. 2. ИК-спектр поглощения метионина.

Третья ветвь ликвидуса отвечает образованию ограниченными твердыми растворами.

Четвертая ветвь (13-15) соответствует кристаллизации чистого метионина.

Как известно, кристаллизационная вода поглощает при $3550\text{-}3200\text{ см}^{-1}$ (антисимметричные и симметричные колебания O-H) и при $1630\text{-}1660\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания H-O-H). В спектрах поглощения гидратных исследуемых соединений, как видно из рисунка 3, имеются полосы колебаний в области 3434 см^{-1} , относящиеся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям OH- групп. Деформационные колебания OH- групп совпадают с колебаниями COO- и NH_3^+ групп метионина, что не дает возможности для интерпретации.

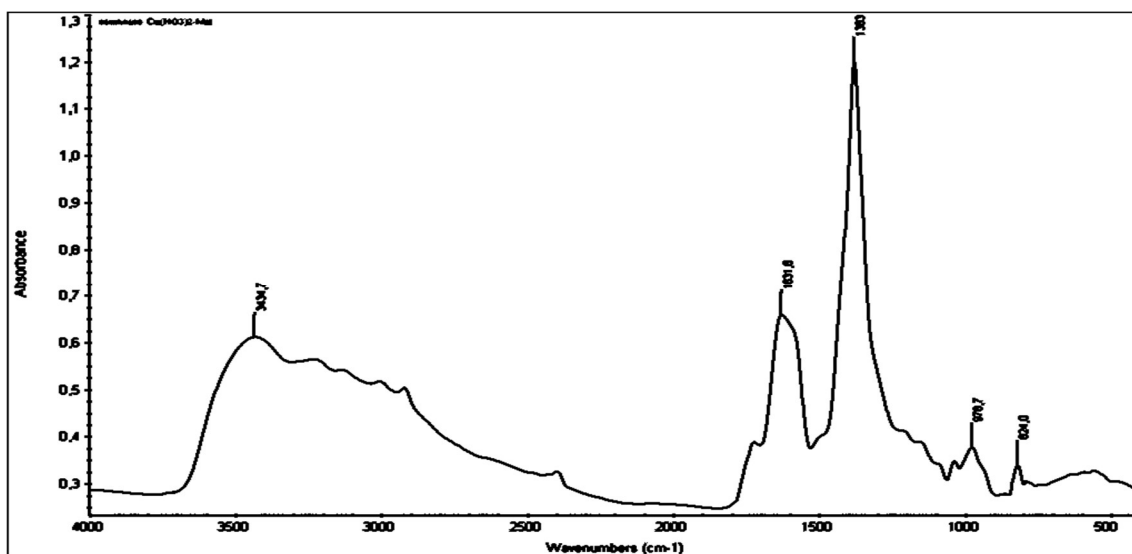


Рис. 3. ИК-спектр поглощения нового соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2

Основные колебательные частоты в ИК - спектрах метионина и его соединения и их отнесение (в области 400-4000 cm^{-1})

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение полос, cm^{-1}
	3434,7	$\nu(\text{OH})$
2995,3 - 2951, 2878		$\nu(\text{NH}_3^+, \text{CH})$
1622,1	1631,8	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1578,3	-	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3^+)$
1517,6	-	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3^+)$
1414,8	1383,1	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
999,2; 875,9	978,7; 824,0	$\nu(\text{CN})$

По данным известных работ [7,8] валентные колебания связи C-S в серосодержащих органических соединениях располагаются в области 600 – 700 cm^{-1} . Также известно, что вопрос об отнесении полос к колебаниям связей C-S нельзя решить на основании данных только ИК – спектроскопии из – за сильного поглощения, обусловленного различными атомами, если органическое соединение является азотсодержащим. Как видно из рисунков 2, 3 и таблицы 2 в метионине в области 600-700 cm^{-1} полосы поглощения не наблюдаются.

Исходя из вышеизложенного, предполагаемое строение комплексного соединения можно представить следующим образом:

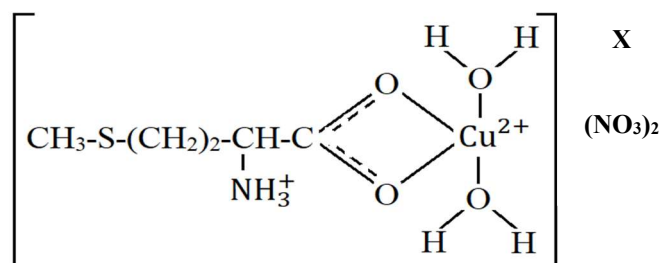


Рис. 4. Предполагаемое строение комплексного соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в результате ИК – спектроскопических исследований установлено, что в комплексе координация лиганда осуществляется через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы цвиттер – ионной формы аминокислот.

Литература:

1. Химические элементы и аминокислоты в жизни растений, животных и человека. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 8-16.
2. Уильямс Д. Металлы жизни. – М.: Мир, 1975. – С. 4-5.
3. Эйхгорн Г. Неорганическая биохимия. Пер. с англ. Под ред. д.х.н. М.Е. Вольпина и акад. К.Б. Яцимирского. – М.: Мир, 1978. – Т.1. – С. 711.
4. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 75-104.
5. Иванов В.М., Рудометкина Т.Ф. Применение этилендиаминтетраацетата натрия в химическом анализе. М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2019. – С. 19-21.
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. - 504 с.
7. Sze V.K., Davis A.R., Nevillt G.A. Raman and Infrared Studies of Complexes of Mercury (II) with Cysteine, Cysteine Methyl Ester and Methionine. // *Inorganic Chemistry* / - Vol. 14. - № 8. – P. 1969-1973.
8. Аблов А.В., Проскина Н.Н., Чапурина Л.Ф. Применение характеристических частот для установления строения координационных соединений с некоторыми органическими лигандами // *Журнал неорг. химии.* - 1967. – Т.11. – В. 2. – С. 499-505.