

СТАТЬИ

УДК 546.13:661.9

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ С ГЛИЦИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ 25 °С**Осмонова С.С., Орозбаева Н.О., Дубанаева К.Дж., Саркелов Ж.С., Байдинов Т.Б.***Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек, e-mail: osmonova09@mail.ru*

Изучение фазовых равновесий в водно-солевых системах, включающих редкоземельные элементы (РЗЭ) и аминокислоты, является актуальным по причине склонности аминокислот к комплексообразованию и к образованию новых твердых фаз, обладающих биологической активностью. Данная работа посвящена исследованию задачи – синтезу биоактивных препаратов на основе глицина и хлорида гольмия. В результате исследования установлено образование комплекса с соотношением реагирующих компонентов 1:3:3. Исследованы гетерогенные равновесия в тройной системе хлорид гольмия – глицин – вода при 25 °С. Выявлено образование соединения состава $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Идентификация нового комплекса подтверждена современными методами физико-химического анализа, такими как ИК-спектроскопия и дифференциально-термический, рентгенографический анализ. О локализации химической связи между комплексообразователем и лигандами судили по смещению полос поглощения в ИК-спектрах координированной и свободной аминокислоты. По результатам проведенного термогравиметрического анализа показано, что термическая диссоциация комплекса протекает в несколько стадий и сопровождается соответственно убылью массы и различными термоэффектами. Процессы, происходящие при термоллизе, показывают термическую устойчивость соединения, которая зависит от природы центрального иона, лиганда и структуры комплекса. Рентгенодифрактометрический анализ свидетельствует об индивидуальности комплекса. Индексирование линий рентгенограммы привело к выводу, что кристаллы исследуемого вещества следует отнести к моноклинной сингонии. Таким образом, экспериментальные данные позволяют предположить, что в координационную сферу установленного нами соединения входят три молекулы воды и три молекулы глицина, связанные с ионом гольмия через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы.

Ключевые слова: гетерогенные равновесия, редкоземельные элементы, хлорид гольмия, глицин, растворимость, физико-химические методы исследования

COMPLEX FORMING CAPACITY OF HOLMIUM CHLORIDE WITH GLYCINE IN AQUATIC MEDIUM AT 25 °C**Osmonova S.S., Orozbaeva N.O., Dubanaeva K.Dzh., Sarkelov Zh.S., Baydinov T.B.***Kyrgyz National University named after Zh. Balasagyn, Bishkek, e-mail: osmonova09@mail.ru*

The study of phase equilibria in water-salt systems, including rare-earth elements (REE) and amino acids, is relevant due to the tendency of amino acids to complex formation and to form new solid phases with biological activity. This work is devoted to the urgent problem of the synthesis of bioactive drugs based on glycine and holmium chloride. The study established the formation of a complex with a ratio of reacting components 1:3:3. Heterogeneous equilibria in the holmium chloride-glycine-water ternary system at 25 °C were studied. The formation of a compound of the composition $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was revealed. The identification of the new complex is confirmed by modern methods of physical and chemical analysis, such as IR-spectroscopy and differential thermal, X-ray analyzes. The localization of the chemical bond between the complexing agent and the ligands was judged by the shift of absorption bands in the IR-spectra of the coordinated and free amino acid. Based on the results of the thermogravimetric analysis, it was shown that the thermal dissociation of the complex proceeds in several stages and is accompanied, respectively, by a decrease in mass and various thermal effects. The processes occurring during thermolysis show the thermal stability of the compound, which depends on the nature of the central ion, ligand and the structure of the complex. X-ray diffractometric analysis indicates the individuality of the complex. The indexing of the lines of the retrogenogram led to the conclusion that the crystals of the studied substance should be attributed to the monoclinic system. Thus, the experimental data suggest that the coordination sphere of the compound we have established includes three water molecules and three glycine molecules bound to the holmium ion through the oxygen atoms of the ionized carboxyl group.

Keywords: geterogenous equilibriums, rare earths, holmium chloride, glycine, solubility, physico-chemical methods of research

Исследование координационных соединений редкоземельных металлов с аминокислотами вызывает большой интерес ученых в связи с биохимическими процессами, протекающими в живых организмах [1, 2].

Выяснение возможностей комплексообразования, установления состава, концентрационных пределов синтеза в насыщенных водных растворах, свойств новых координационных соединений хлорида

гольмия с глицином является основной целью настоящей работы.

Тройная система хлорид гольмия – глицин – вода исследована методом растворимости при 25 °С. Исходными веществами являлись предварительно очищенные путем перекристаллизации в водной среде хлорид гольмия и глицин марки «ч.д.а.». Момент установления равновесия в системе контролировали сходимостью результа-

тов химического анализа последних двух проб в жидкой фазе. Содержание ионов гольмия определяли трилометрическим титрованием [3, с. 19], а азот глицина – методом Къельдаля [4, с. 16]. Идентификацию твердых фаз (в мас. %) проводили методом «остатков» Скрейнемакерса.

Система хлорид гольмия – глицин – вода при 25 °С

Как видно из экспериментальных данных (рис. 1, табл. 1), диаграмма растворимости исследуемой системы при 25 °С состоит из трех областей кристаллизации. Первая и третья области отвечают кристаллизации исходных солей. Средняя ветвь кривой ликвидуса указывает на комплексообразование в насыщенных водных растворах координационного соединения с соотношением соли:глицина:воды 1:3:3.

Полученное соединение занимает довольно обширные концентрационные пределы образования и является конгруэнтно рас-

творимым в воде. Исходя из таких условий, твердая фаза легко выделяется из водной среды в виде кристаллов светло-желтого цвета. Пересчет массовых долей на молекулярные соответствует формуле с соотношением компонентов $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Индивидуальность установленного по диаграмме растворимости соединения подтверждена изучением ИК-спектров поглощения, термогравиграмм (рис. 2) и дифрактограмм (рис. 4).

С целью выяснения природы координационной связи глицина с ионом гольмия в комплексе, изучены смещения полос поглощения лигандов в области 400–4000 cm^{-1} на спектрометре Nicolet-IR-1200 в виде таблеток с бромистым калием (табл. 2).

Сравнение ИК-спектров свободного глицина и соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показывает сходный контур кривых поглощения и указывает на сохранение цвиттер-ионной формы аминокислоты [5, с. 103].

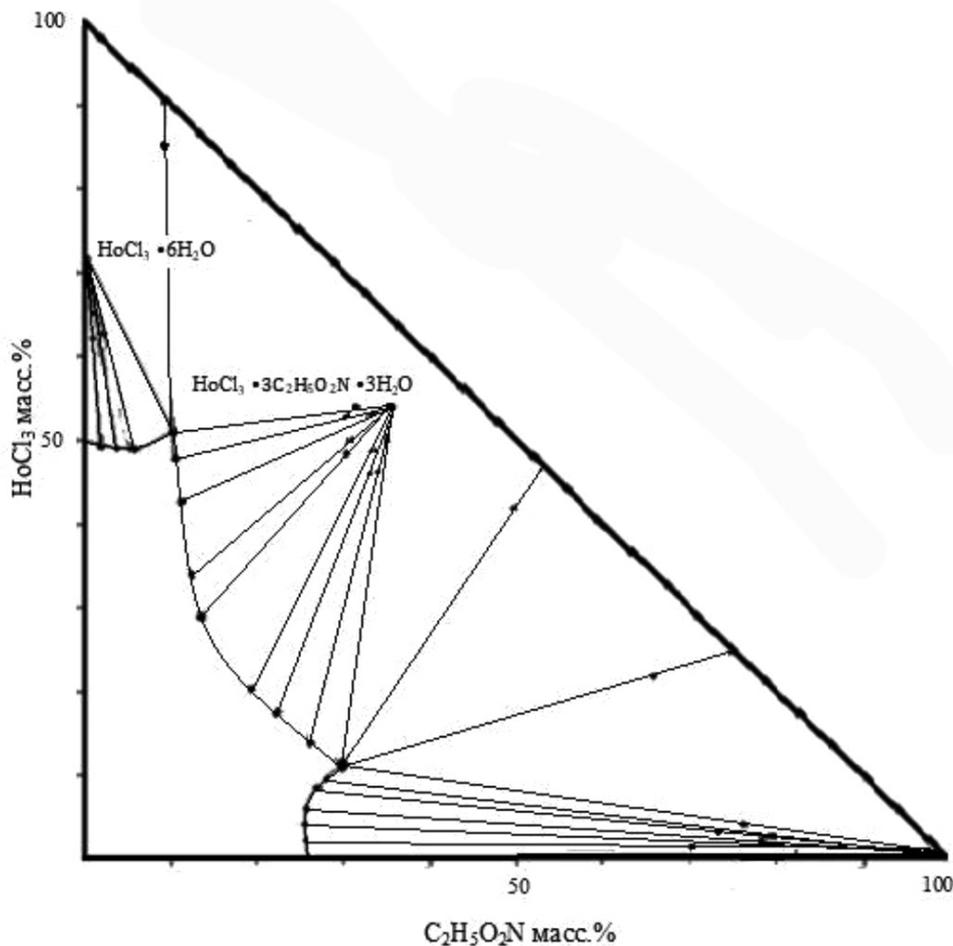


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы хлорид гольмия – глицин – вода при 25 °С

Таблица 1

Растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{HoCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N-H}_2\text{O}$ при 25°C

№	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав твердого «остатка», мас. %		Кристаллизующаяся фаза
	HoCl_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	HoCl_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	
1	–	25,80	–	–	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$
2	1,97	25,57	0,55	80,00	
3	3,98	25,50	1,88	69,96	
4	5,40	25,31	1,93	78,40	
5	8,10	26,49	2,97	75,43	
6	9,61	27,53	3,11	79,26	
7	11,88	29,39	4,13	74,59	
8	24,68	66,27	24,68	66,27	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
9	42,21	51,44	42,21	51,44	
10	11,88	29,39	51,78	34,00	$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
11	13,62	25,90	48,97	32,29	
12	17,9	20,10	49,11	31,41	
13	19,19	17,29	50,71	32,00	
14	28,01	10,38	50,00	29,97	
15	33,49	6,13	51,98	30,33	
16	43,11	5,87	53,70	31,86	
17	48,64	9,93	53,48	29,21	
18	51,22	10,13	54,33	29,99	
19	51,22	10,13	86,60	9,21	$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
20	51,22	10,13	68,58	1,91	$\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
21	49,79	6,86	64,65	1,96	
22	49,65	4,77	65,87	1,99	
23	50,00	2,19	64,68	0,94	
24	50,71	–	71,54	–	

Таблица 2

Основные колебательные частоты (cm^{-1}) в ИК-спектрах глицина и комплексного соединения

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
504	510	t(NH 3^+)
607,7	591	(NH 2); π (COO $^-$)
698,3	678	w(COO $^-$)
892,8; 910,9	907	vs(CCN) r(CH 2)
1033,5	1037,7	vas(CCN)
1112,2; 1131,8	1106	pr(NH 3^+)
1333,7	1333,8	w(CH 2)
1412,9; 1443,7	1415; 1480,4	vs(COO $^-$)
1502; 1512; 1530	1527,2	δ_s (NH 3^+)
1611,6; 1619,7	1574; 1616,6	vas(COO $^-$)
3007,6; 3168,1	–	v(NH 2)
–	3402,9	v(OH)

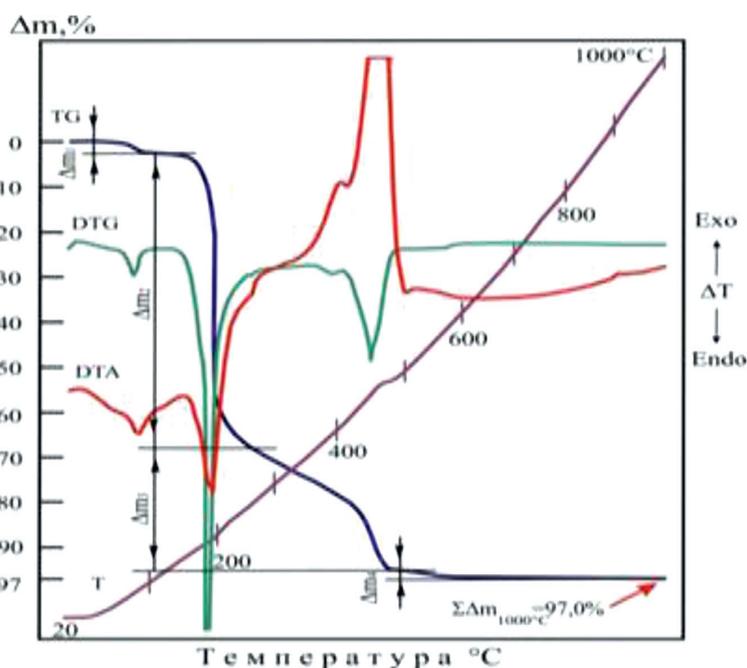


Рис. 2. Термогравиграмма соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Частоты антисимметричных валентных колебаний vasCOO^- группы свободного лиганда в области $1611,6 \text{ cm}^{-1}$ при образовании соединения уменьшаются до 1574 cm^{-1} , а симметричные валентные колебания vsCOO^- смещаются в высокочастотную область (с $1443,7$ по $1480,4 \text{ cm}^{-1}$), т.е. атомы кислорода карбоксилат-иона участвуют в донорно-акцепторном взаимодействии. Величина $\delta(\text{COO}^-) = \text{vas COO}^- - \text{vs}(\text{COO}^-) = 94 \text{ cm}^{-1}$, что также указывает на вхождение молекул глицина во внутреннюю сферу.

В спектре некоординированного глицина полосы при $3007,6$ и $3168,1 \text{ cm}^{-1}$ отвечают колебаниям $\text{v}(\text{NH}_2)$. В спектре комплекса эти полосы перекрываются полосами валентных колебаний координированных молекул воды и проявляются в виде широкой полосы с нечетко выраженным максимумом при $3402,9 \text{ cm}^{-1}$. Наложение полос деформационного колебания НОН и антисимметричных валентных колебаний карбоксилат-иона в области $1630\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ препятствует их идентификации.

Термические свойства $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ изучены методом дериватографии. На термограмме наблюдаются четыре термических эффекта (рис. 2, табл. 3). В результате нагревания происходит дегидратация соединения при 90°C с потерей трех молекул воды, что составляет 2,75% от исходной массы.

В интервале температур $105\text{--}160^\circ\text{C}$ происходит распад молекул аминокислоты с образованием оксидов углерода и азота. Глубокий пик, выполненный на ДТА- и DTG-кривых при 200°C обусловлен развитием интенсивного выброса в атмосферу атомов водорода, азота и их оксидов. При этой реакции масса образца в промежутке $105\text{--}260^\circ\text{C}$ снижается на величину $m_2 = 65,25\%$. На отрезке ДТА-кривой в диапазоне $260\text{--}490^\circ\text{C}$ происходит выброс продуктов обжига и при этом потеря массы составляет $m_3 = 27,0\%$. С повышением температуры в интервале $490\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит окисление хлорида гольмия и его термодеструкция. Термическая диссоциация его вызывает слабый эндотермический эффект при 500°C и некоторый провал DTG-линии

в промежутке $490\text{--}600^\circ\text{C}$. TG-кривая указанного процесса определила потерю веса, соответствующую значению $m_4 = 2,0\%$. Общая потеря массы при 1000°C по TG составляет 97,0%.

На основе полученных экспериментальных данных можно предположить следующее строение комплекса (рис. 3).

Таким образом, координация глицина к центральному иону осуществляется через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы за счет вытеснения трех молекул воды из внутренней сферы аквакомплекса хлорида гольмия.

Рентгенодифрактометрический анализ соединения (рис. 4, табл. 4) проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ излучение, β фильтр).

Рентгенограмма данного соединения содержит новые линии, которые ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий исходных компонентов и свидетельствуют об индивидуальности установленного нами нового соединения.

Таблица 3

Экспериментальные данные термического анализа соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Соединение	Температура термоэффекта, $^\circ\text{C}$	Убыль массы, %	Процессы, происходящие в веществе при нагревании
$\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20–105	2,75	Выход механически связанной воды
	105–260	65,25	Разложение органической части молекулы
	260–490	27,00	Удаление оксидов CO_2 , NO_2
	490–1000	2,00	Окисление и термодеструкция неорганической соли

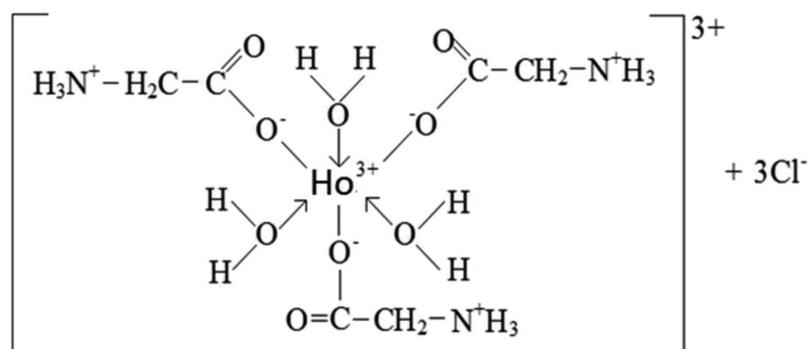


Рис. 3. Предполагаемое строение соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Таблица 4

Рентгенографические данные комплексного соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

№	2 θ	I (%)	Θ	D (эксп.)	$\Delta\pm$	h	k	l	Сингония
1	11,71	3,0	5,855	7,5539	0,0322	1	0	0	Моноклинная a = 7,9836 Å b = 8,1832 Å c = 7,0920 Å $\beta = 109,574^\circ$
2	13,20	3,0	6,6	6,7015	0,0253	0	0	1	
3	14,47	5,9	7,235	6,1161	0,0210	-1	0	1	
4	17,09	2,3	8,545	5,1839	0,0151	0	1	1	
5	19,09	2,9	9,545	4,6451	0,0121	0	0	0	
6	20,13	2,8	10,065	4,4074	0,0108	0	0	0	
7	21,76	10,02	10,88	4,0808	0,0093	0	2	0	
8	25,27	100,0	12,635	3,5213	0,0069	-1	0	2	
9	25,92	3,6	12,96	3,4345	0,0065	2	1	0	
10	28,75	3,2	14,375	3,1025	0,0053	0	1	2	
11	29,27	17,5	14,635	3,0486	0,0051	-2	0	2	
12	30,15	3,6	15,075	2,9616	0,0048	1	2	1	
13	35,89	5,7	17,945	2,5000	0,0034	-1	3	1	
14	39,07	15,7	19,535	2,3035	0,0028	1	3	1	
15	42,55	21,275	23,40	2,1230	0,0024	3	0	1	

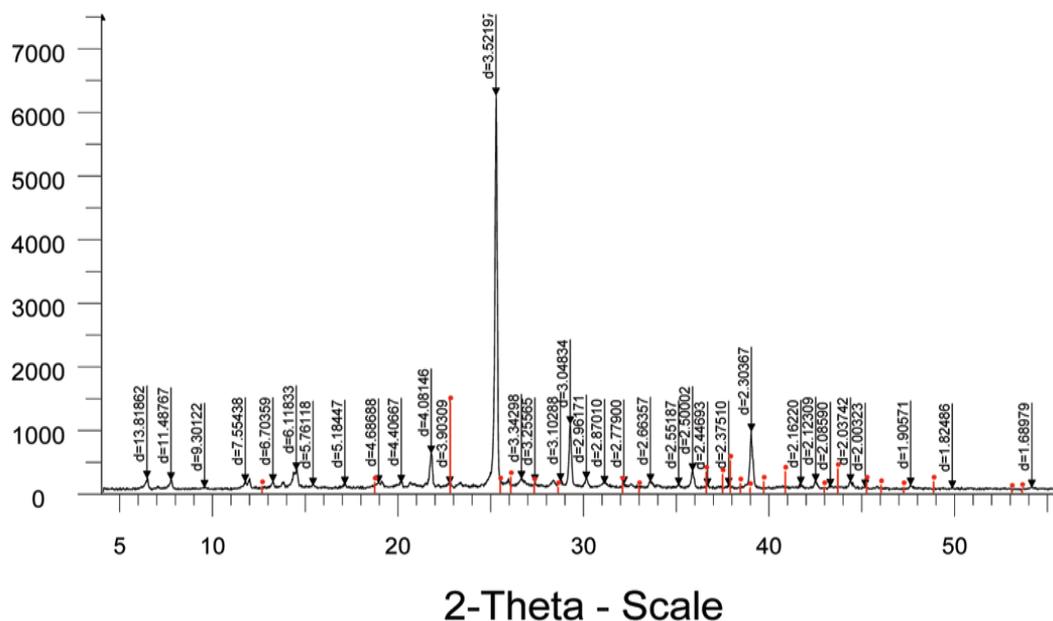


Рис. 4. Рентгенограмма соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Выводы

1. Изотерическим методом при 25 °С изучено взаимодействие хлорида гольмия с глицином и установлено образование одного комплексного соединения $\text{HoCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Индивидуальность полученного соединения доказана методом ИК-спектроскопии и дифференциально-термическим, рентгенографическим анализами.

3. На основании анализа колебательных спектров глицина и исследуемого соедине-

ния показано, что глицин координирован к иону гольмия через атомы кислорода ионизированной карбоксильной группы.

Список литературы

1. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Экстракция разнолигандных координационных соединений РЗЭ и ее использование для синтеза наноразмерных оксидных композитов // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 67.

2. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Координационные соединения редкоземельных элементов –

молекулярные предшественники оксидных наноразмерных композитов // Вестник ДВО РАН. 2011. № 5. С. 52.

3. 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.

4. Величко Н.А., Шанина Е.В. Пищевая химия: учебное пособие. Красноярск: Краснояр. гос. аграр. ун-т, 2010. С. 16–17.

5. Орозбаева Н.О., Осмонова С.С., Дубанаева К.Дж. Исследование системы хлорид самария – глицин – вода при 25 °С методом растворимости // Известия НАН КР. 2018. № 5. С. 100–105.