

УДК 546. 47.386+ 546.56.386

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА(III) С ГЛИЦИНОМ И ВИННОЙ КИСЛОТОЙ**А.Д.Кулиев, Ф.М.Юнусова***Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ1001 Баку, ул.У.Гаджибекова,34; e-mail: asefquliyev @yandex.com*

Синтезированы разнолигандные комплексные соединения неодима(III), содержащие координированные анионы глицина и винной кислоты. Состав соединений изучен методами химического анализа и подтвержден ИК-спектроскопическим методом. Исследование реакции комплексообразования показало, что состав комплексов зависит от значения рН.

Ключевые слова: *разнолигандные комплексные соединения, глицин, винная кислота*

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) с биологически активными веществами, какими являются α -аминокислоты и винная кислота, представляют значительный интерес. α -Аминокислоты и винная кислота, как полидентатные лиганды, с ионами редкоземельных элементов образуют как однороднолигандные, так и разнолигандные внутрикомплексные соединения. Разнолигандные комплексные соединения РЗЭ, содержащие одновременно анионы α -аминокислот и винной кислоты, изучены недостаточно. В работе [1] описаны однороднолигандные соединения

празеодима и неодима с винной кислотой. Разнолигандные комплексные соединения с некоторыми α -аминокислотами и винной кислотой получены для праеодима(III) [2], европия(III) [3,4], церия(III) [5,6] и неодима(III) [7]. Однако к настоящему времени разнолигандные комплексные соединения неодима(III) с глицином и винной кислотой в литературе не описаны. В данной работе даются методика синтеза и результаты, полученные при исследовании свойств и строения разнолигандных соединений неодима (III) с глицином и винной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы глицин (HGly) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ производства фирмы «Renal» (Венгрия), винная кислота $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHON}-\text{COOH}$ марки «ч.д.а.», $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гидроксид калия марки «х.ч.». Состав полученных соединений установлен методом элементного анализа: содержание неодима(III) комплексонометрическим титрованием, углерода и водорода - сжиганием в токе кислорода, азота - микрометодом Дюма. ИК-спектры соединений, диспергированных в таблетки с KBr, записывали на

спектрофотометре М-80 в области 500-4000 см^{-1} . Измерения рН растворов производили на рН-метре марки ЛПМ-60М со стеклянным электродом. Необходимые значения рН среды достигались добавлением эквимолярного количества раствора КОН.

Аминокислоты в зависимости от рН среды могут существовать в трех формах за счет отщепления и присоединения протона amino- и карбоксильных групп, которые являются их основной составной частью:



В случае участия дополнительной функциональной группы в боковой цепи аминокислот может увеличиваться количество разных протонированных форм. Таким образом, характер взаимодействия ионов металлов в растворах с аминокислотами, в основном зависит от значения рН. Такие свойства аминокислот, которые связаны с их строением, обуславливают в зависимости от значения рН образование в растворах различных анионов, которые с ионами металлов образуют комплексные соединения различного состава.

Так же как и α -аминокислоты, комплексообразующие свойства оксикислот в растворах зависят от значения рН. Из простых природных оксикислот винная кислота характеризуется наиболее высоким комплексообразующим свойством. В зависимости от рН раствора винная кислота может находиться в виде четырех анионов типа $C_4H_5O_6^-$, $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_4H_3O_6^{3-}$, $C_4H_2O_6^{4-}$. Поэтому винная кислота также как и α -аминокислоты, в зависимости от рН раствора может образовывать с ионами металлов комплексы различного состава.

Для получения соединения с формулой $[Nd(C_2H_4NO_2)C_4H_4O_6(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (1) исходные вещества были взяты в молярном

соотношении 1:1:1. Из расчета 0.01м/л были отдельно приготовлены водные растворы гексагидрата хлорида неодима(III), глицина и винной кислоты. Сначала смешивали растворы глицина и винной кислоты и в полученную смесь добавляли 0.04М КОН. К полученному раствору прибавили раствор хлорида неодима(III) и рН реакционной смеси доводили до 7.85. Раствор перемешивали на магнитной мешалке и упаривали на водяной бане до половины исходного объема. Из охлажденного до комнатной температуры раствора выпал розоватый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали, промывали этиловым спиртом и выдерживали на воздухе в течение двух часов. Вещество высушивали в сушильном шкафу при температуре $50^{\circ}C$ до постоянной массы и анализировали. Синтез $K[Nd(C_2H_4NO_2)_2C_4H_4O_6] \cdot 2H_2O$ (2) и $K_2[Nd(C_2H_4NO_2)C_4H_2O_6] \cdot 2H_2O$ (3) осуществляли по вышеуказанной методике, он отличался только тем, что при синтезе соединения (2) мольное соотношение исходных компонентов составило 1:2:1, а синтез соединения (3) проводился при рН > 7.8. Результаты анализа полученных комплексов приведены в таблице 1.

Табл. 1. Результаты элементного анализа разнолигандных комплексов неодима(III) с глицином и винной кислотой.

Соединение	Nd	C	N	H
$[Nd(C_2H_4NO_2)C_4H_4O_6(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	31.58*	15.79	3.07	3.95
	31,14	15,26	2.68	3.24
$K[Nd(C_2H_4NO_2)_2C_4H_4O_6] \cdot 2H_2O$	27.96	18.64	5.44	3.11
	27.16	18.12	4.85	2.76
$K_2[Nd(C_2H_4NO_2)C_4H_2O_6] \cdot 2H_2O$	30.13	15.06	2.93	2.09
	29.66	14.54	2.58	1.62

* Числитель – вычислено, % знаменатель – найдено, %

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование взаимодействия гексагидрата хлорида неодима(III) с глицином и винной кислотой показало, что в зависимости от значений pH образуются разнолигандные комплексы неодима(III) различного состава.

ИК-спектры комплексов интерпретировали сравнением с ИК-спектрами глицина и винной кислоты и литературными данными [8]. Анализ ИК-спектров разнолигандных комплексов неодима(III) с

глицином и винной кислотой показывает, что координация лигандов сопровождается рядом спектральных изменений, отличных от спектров исходных лигандов. В ИК-спектрах комплексов обнаружены частоты колебаний, характерные для координированных анионов глицина и винной кислоты (таблица 2). Для синтезированных разнолигандных комплексов неодима(III) общим является наличие в их спектрах (рис.) следующих максимумов основных полос поглощения (см⁻¹):

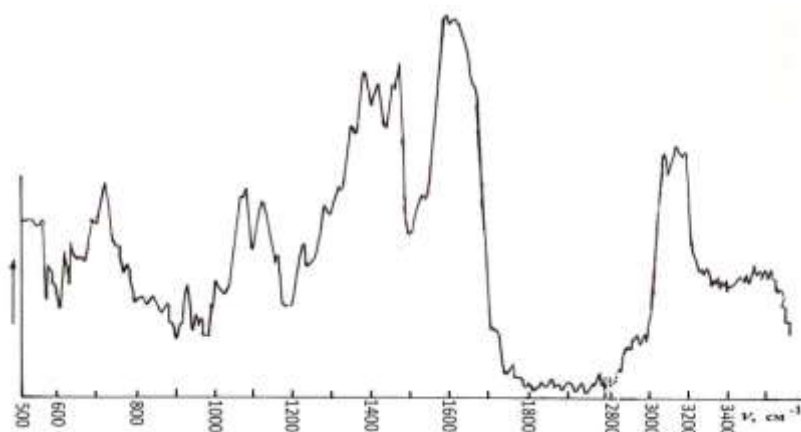
$$\begin{aligned} \nu(\text{M-N}) &\approx 525-530; \quad \nu_s(\text{CCN}) \approx 900 - 940; \quad \nu_{as}(\text{CCN}) \approx 1120 - 1140; \\ \nu_s(\text{OCO}) &\approx 1360 - 1380; \quad \nu_{as}(\text{OCO}) \approx 1600 - 1625; \quad \nu(\text{NH}_2) \approx 3255 - 3340 \end{aligned}$$

Табл. 2. Волновые числа (см⁻¹) максимумов основных полос поглощения в ИК- спектрах разнолигандных комплексов неодима(III) с глицином и винной кислотой.

Соединение	$\nu(\text{M-N})$	$\nu_s(\text{CCN})$	$\nu_{as}(\text{CCN})$	$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\nu(\text{NH}_2)$
$[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	520	930	1140	1370	1600	3300 3255
$\text{K}[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	525	925	1135	1385	1625	3325 3250
$\text{K}_2[\text{Nd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	520	900	1130	1360	1630	3340 3260

В ИК-спектрах комплексов наблюдается исчезновение валентных и деформационных колебаний NH_3^+ -групп, характерное для некоординированной молекулы глицина, в то же время появляются интенсивные полосы $\nu(\text{NH}_2)$ от координированной аминогруппы. Данные ИК-спектров комплексов показывают, что карбоксильные группы лигандов депротонированы и участвуют в образовании связи Nd-OCO. Сопоставление спектральных

данных комплексов неодима(III) дает возможность предположить, что в координации глицинат-иона принимают участие amino- и карбоксильные группы. Координация тартрат-иона осуществляется атомами кислорода карбоксильных и гидроксильных групп. Сравнение ИК-спектров соединений показывает, что волновые числа максимумов полос поглощения зависят как от типа комплексов, так и от природы координированных лигандов.



ИК- спектр соединения состава $K[Nd(C_2H_4NO_2)_2C_4H_4O_6] \cdot 2H_2O$.

Термическое разложение разнолигандных комплексов неодима(III), в основном протекает однотипно, поэтому можно ограничиться описанием процесса термоллиза комплекса состава $K[Nd(C_2H_4NO_2)_2C_4H_4O_6] \cdot 2H_2O$.

На кривой ДТА соединения в интервале температур 80-145°C наблюдаемый эндоеффект обусловлен удалением внешнейсферной воды. Потеря массы при этом составляла 6.06 % (вычислено, $\Delta m = 6.99$ %), которая соответствует двум молекулам кристаллизационной воды. В интервале температур 130-245°C обезвоженный

продукт подвергается термическому разложению. В интервале температур 245-350 °C идут процессы термической диссоциации органической части комплекса и окисление летучих продуктов диссоциации. На кривой ДТА в областях 350-460°C и 460-615°C наблюдаемые экзотермические эффекты при 425, 540°C (по ДТА) обусловлены выгоранием основной массы органической части вещества, термическими превращениями и формированием конечного продукта термоллиза. Конечным продуктом термического разложения комплекса является Nd_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Звягинцев О.Е., Тихонов В.П. // Ж. неорг. Химии. 1964. т.9. № 7. С.1588-1596.
// Zvyagintsev O.E., Tikhonov V.P. // J. inorg. chem. 1964. vol. 9. № 7. pp.1588-1596.
2. Кулиев А.Д. Разнолигандные комплексные соединения празеодима с глицином, метионином и винной кислотой. // Ж. неорг. Химии. 2009. т.54. № 12. С. 2009 – 2012.
// Kuliiev A.D. Raznoliqandnie kompleksnie soedineniya prazeodima s qlisinom, metioninom i vinnoy kislotoy. // J. inorg. chem., 2009, vol.54, № 12, pp. 2009 – 2012.
3. Quliyev A.D., Osmanova S.N. Yevropiumun(III) metionin və çaxır turşusu ilə müxtəlif- liqandlı kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi. // Kimya Problemləri. 2010. № 3. S. 417-421.
4. Quliyev A.D., Osmanova S.N. Yevropiumun(III) sistin, sistin və çaxır turşusu ilə müxtəlifli-qandlı kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi. //Azərbaycan Kimya Jurnalı. 2011. № 2. S.108-110.
5. Кулиев А.Д., Сагиева Ф.А. Исследование свойств и строения внутрикомплексных разнолигандных соединений церия(III) с

глицином и винной кислотой. // Материалы международной заочной научно-практической конференции. Естественные науки: Вопросы биологии, химии, физики. 2012. с.69-74. РФ. г. Новосибирск.

//Kuliyev A.D., Saqiyeva F.A. // *Materials of the international correspondense scientific-praktical conference. Natural science: questions of biology, chemistry, physics.* 2012. pp.69-74. RF. Novosibirsk.

6. Кулиев А.Д., Сагиева Ф.А. Синтез и исследование внутрикомплексных разнолигандных соединений церия(III) с метио-нином и винной кислотой.// Материалы международной заочной научно-практической конференции. Научная дискуссия: Вопросы физики, химии, биологии. 2012. с.12-16. РФ. г. Москва.

//Kuliyev A.D., Saqiyeva F.A. // *Materials of the international correspondense scientific- praktical conference. Scientific discuccion : questions of*

physics, chemistry, biology. 2012. pp.12-16. RF. Moscow.

7. Кулиев А.Д., Юнусова Ф.М. Внутри-комплексные соединения неодима(III) с глутаминовой и винной кислотами разно-лигандного типа. // Материалы междуна-родной заочной научно-практической конференции. Научная дискуссия: Вопросы математики, физики, химии, биологии. 2013. с.41-45. РФ. г. Москва.

//Kuliyev A.D.,Yunusova F.M. // *Materials of the international correspondense scientific- praktical conference. Scientific discuccion : questions of mathematics, physics, chemistry, biology.* 2013, pp.41-45. RF. Moscow.

8. Накамото К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и коор-динационных соединений. М.: «Мир». 1991. С. 252, 25.

//Nakamoto K.// *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compaunds.* M.«World» 1991. pp., 252, 25

NEODIUMUN(III) QLİSİN VƏ ÇAXIR TURŞUSU İLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

A.C.Quliyev, F.M.Yunusova

Neodiumun(III) tərkibində qlisin və çaxır turşusunun koordinasiya olunmuş anionları olan müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələri sintez edilmişdir. Birləşmələrin tərkibi kimyəvi analiz üsulları ilə öyrənilmiş, İQ-spektroskopiya üsulu ilə təsdiq olunmuşdur. Kompleksmələgəlmə reaksiyalarının tədqiqi göstərmişdir ki, komplekslərin tərkibi pH-ın qiymətindən asılı olur.

Açar sözlər: müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr, qlisin, çaxır turşusu.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF DIFFERENT-LIGAND COMPLEX NEODIUM(III) COMPOUNDS WITH GLYCINE AND TARTARIC ACID

A.J.Kuliyev, F.M.Yunusova

Different ligand complex neodiu(mIII) compounds containing anions of glycine and tartaric acid have synthesized. Composition of compounds has been examined through chemical analysis methods and confirmed by IR-spectroscopic method. Research into complex-forming reactions showed that complex compounds depend on pH value.

Keywords: different-ligand complex compounds, glycine, tartaric acid.

Поступила в редакцию 14.12.2013.