

УДК: 547.466.63.47.6.253.2.146:132.8(04)

Омурзакова Гулнара Гуламовна

кандидат химических наук, заведующая кафедрой естественнонаучных дисциплин медицинского факультета ОшГУ

Омурзакова Гулнара Гуламовна

химия илимдеринин кандидаты, Ош мамлекеттик университетинин медицина факультетинин табигый илимдер дисциплиналар кафедрасынын башчысы

Omurzakova Gulnara Gulamovna

candidate of chemical sciences, head of the department of natural sciences, faculty of medicine, Osh State University

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович

доктор химических наук, профессор, академик НАН КР, заведующий лабораторией, Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович

химия илимдеринин доктору, профессор, Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын академиги, Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын Химия жана фитотехнология институтунун лаборатория башчысы

Murzubraimov Bektemir Murzubraimovich

Doctor of chemical sciences, professor, academician of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, head of laboratory, Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОЛЕЙЦИНА С СУЛЬФАТОМ ЖЕЛЕЗЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

ИЗОЛЕЙЦИН МЕНЕН ТЕМИРДИН СУЛЬФАТЫНЫН СУУ ЧӨЙРӨСҮНДӨ АРАКЕТТЕНҮҮСҮ

INTERACTION OF ISOLEUCINE WITH FERROUS SULFATE IN AQUATIC MEDIUM

Ошский государственный университет, медицинский факультет

Аннотация. В работе приведены экспериментальные данные исследования методом растворимости взаимодействия системы, состоящей из изолейцина и сульфата железа в водной среде FeSO_4 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ – H_2O при 25 °С. Выделено новое комплексное соединение состава: FeSO_4 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ в кристаллическом состоянии. Были проведены химические анализы на содержание углерода, водорода, азота и соответствующие катиона металла. Физико-химические свойства полученного соединения, подтверждена химическим анализом. Также проведены дифференциально-термический, термогравиметрический и рентгенофазовый анализы нового соединения. Полученное соединение соответствует определенному значению плотности, удельному весу, молекулярному объему и характеризуется как индивидуальное соединение.

Ключевые слова: L-изолейцин, сульфат железа, вода, комплексное соединение, изотермический метод растворимости, элементный анализ, дифференциально-термический анализ, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

Аннотация: Бул макалада изолейцин жана темир сульфатынан турган системанын FeSO_4 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ – H_2O суу чөйрөсүндө 25 °С температурада өз ара аракеттенүүсүнүн эригичтигин изилдөөнүн эксперименталдык маалыматтары келтирилген. FeSO_4 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ курамындагы жаңы комплекстүү кошулма кристаллдык абалда бөлүнүп алынган. Көмүртектин, суутектин, азоттун жана тиешелүү металл катионунун курамын аныктоо үчүн химиялык

анализдер жүргүзүлгөн. Алынган кошулманын физикалык-химиялык касиеттери химиялык анализ менен тастыкталган. Жаңы кошулманын дифференциалдык термикалык, термогравиметриялык жана рентгендик дифракциялык анализдери да жүргүзүлгөн. Алынган кошулма салыштырмалуу тыгыздыкка, салыштырмалуу салмактуулукка жана молекулярдык көлөмгө туура келет жана жеке кошулма катары мүнөздөлөт.

Негизги сөздөр: L-изолейцин, темир сульфаты, суу, комплекстүү кошулма, изотермикалык эригичтик ыкмасы, элементтик анализ, дифференциалдык термикалык анализ, термогравиметриялык анализ, рентгендик дифракциялык анализ.

Abstract. The paper presents experimental data from a study using the solubility method of the interaction of a system consisting of isoleucine and iron sulfate in an aqueous medium $\text{FeSO}_4 - \text{L-iso C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C. A new complex compound with the composition $\text{FeSO}_4 - \text{L-iso C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ in a crystalline state was isolated. Chemical analyses were performed to determine the content of carbon, hydrogen, nitrogen, and corresponding metal cations. The physicochemical properties of the obtained compound were confirmed by chemical analysis. Differential thermal, thermogravimetric, and X-ray phase analyses were also conducted. The resulting compound corresponds to specific density, specific gravity, and molecular volume values and is characterized as a pure compound.

Keywords: L-isoleucine, iron sulfate, water, complex compound, isothermal solubility method, elemental analysis, differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis.

Введение. Координационные соединения переходных металлов с аминокислотами проявляют разные виды биологической активности. Аминокислоты играют важную роль в биологических процессах живого организма и являются источником поступления жизненно необходимых веществ – белков, пептидов, ферментов и гормонов и др. [1].

Изолейцин относится к незаменимым аминокислотам, что обуславливает необходимость регулярного приема этой аминокислоты с пищей и пищевыми добавками. Важным свойством изолейцина является то, что он играет ключевую роль в выработке гемоглобина. Изолейцин необходим для регуляции уровня сахара в крови, он влияет на процессы энергообеспечения, повышает производительность работы, выносливость и работоспособность [2].

В результате синтеза соединений витаминов и аминокислот с неорганическими веществами изменяются их химические и биологические свойства. Они становятся менее токсичными и приобретают способность катализировать различные биохимические процессы. На основе соединений витаминов и аминокислот с биометаллами и их солями возможно создание новых коферментных препаратов и биокатализаторов, новых лекарственных средств и биологически активных добавок [3,4].

Объекты исследования и методы анализа. Систематические исследования тройной системы L-изолейцина - *изолейцина сульфата железа* - воды проведены впервые. Результаты экспериментальных данных приведены в таблице 1 в массовых процентах и на их основе построены диаграммы растворимости при 25 °C (рис.1) по методу Скрейнемакерса [5, 6].

Методом растворимости изучена система FeSO_4 L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и образованные в результате реакции веществ [7]. Этот метод изучения тройных систем при синтезе солей аминокислот является наиболее простым и удобным, а также обеспечивает надежность полученных данных, особенно при выделении новых комплексных соединений, гидратных форм и фаз переменного состава твердых растворов.

По данным содержания реагирующих компонентов в растворах и осадках были построены физико-химические диаграммы [8]. Содержание изолейцина - устанавливалось по азоту, а количество железа определяли трилометрическим титрованием. Результаты данных по изучаемой системе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Растворимость и состав твердых фаз системы FeSO_4 L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ H_2O при 25 °С.

№	Состав жидкой фазы, масс.%			Состав твердой фазы, масс.%			Истинная твердая фаза
	L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	FeSO_4	H_2O	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	FeSO_4	H_2O	
1	4,75	-	95,25	100	-	-	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
2	5,12	3,07	91,81	83,02	1,72	15,26	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
3	5,44	6,43	88,13	82,24	1,53	16,23	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
4	6,21	8,12	85,67	83,03	2,43	14,54	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
5	9,52	11,45	79,03	81,84	2,65	15,51	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
6	12,57	13,08	74,35	79,34	3,28	15,51	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
7	12,57	13,08	74,35	60,48	16,86	22,36	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ + + $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
8	12,57	13,08	74,35	47,52	28,15	24,32	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
9	12,06	16,63	71,31	46,94	30,07	23,66	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	11,45	20,73	67,82	46,27	31,16	22,67	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
11	11,05	24,06	64,89	45,23	31,83	22,24	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
12	11,73	27,09	61,18	45,02	32,37	22,61	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13	11,96	30,84	57,20	44,65	33,46	21,89	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	12,65	34,34	53,01	44,78	35,08	20,14	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
15	13,76	37,95	48,29	44,86	36,85	18,29	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
16	13,76	37,95	48,29	23,49	43,33	33,18	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L- изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
17	13,76	37,95	48,29	4,86	50,34	44,80	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
18	10,23	37,64	52,13	2,88	50,06	49,06	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
19	6,97	38,63	64,40	2,37	49,48	48,15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20	2,87	40,77	56,34	1,78	50,68	47,54	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
21	-	42,08	57,92	-	54,66	45,34	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

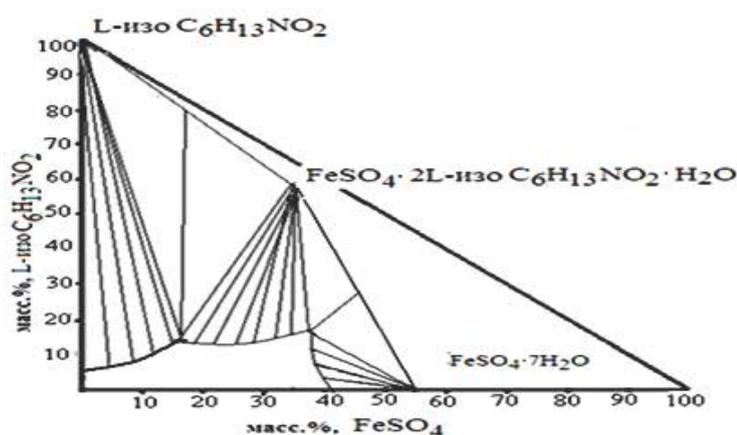


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы FeSO_4 - $\text{L-C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ - H_2O при 25 °С.

Кривая растворимости представлена тремя ветвями. Первая ветвь соответствует выделению в твердой фазе L-изолейцина. С накоплением в жидкой фазе сульфата железа (II) наблюдалось заметное увеличение иона L-изолейцина, от ветви прямолнейные лучи идут к полюсу полученных соединений. В точке 7 количество иона L-изолейцина доходило до 12,57 % при содержании сульфата железа (II) 13,08 %. Вторая ветвь (точки 8-15) соответствовала выделению в твердую фазу двойного соединения $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при

соотношении 1:2:1. Прямолнейные лучи, идущие от фигуративных точек этой ветви, пересекались в одной точке, указывая на кристаллизацию гидратированного двойного соединения постоянного состава с молекулярным весом 432,36 г/моль. Третья ветвь (точки 17-21) соответствовала кристаллизации в донный осадок сульфата железа (II), характеризующегося содержанием L-изолейцина 2,88 %.

В таблице 2 приведены результаты химических анализов на содержание углерода, водорода, азота и соответствующих ионов металлов.

Таблица 2. Данные элементного анализа исходных и полученных соединений

Соединение	Вычислено / найдено, масс. %				
	Me	C	N	Cl	H
L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	-	54,88	10,67	-	9,91
	-	53,43	9,16	-	8,62
$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,75	33,38	6,49	-	6,49
	12,47	33,12	5,94	-	6,23

Были изучены физико-химические свойства полученного соединения, чистота которых подтверждена химическим анализом. По результатам термического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического исследования подтверждены индивидуальность этого соединения, а также определены растворимость в органических растворителях,

удельная масса, рассчитаны молекулярные и удельные объемы, температура плавления, межплоскостные расстояния кристаллических решеток.

Для установления относительной плотности кристалла полученного комплекса подобраны следующие индифферентные растворители: бензол, гексан, четыреххлористый углерод, бутанол (табл. 2.1).

Таблица 2.1 - Физико-химические константы L-изолейцина и полученного комплексного соединения

Соединение	Молекул. масса, г/моль	Удельный вес, г/см ³	Молекул. объем, см ³ /моль	Удельный объем, см ³ /г	t пл, °C
L-изо C ₆ H ₁₃ NO ₂	131,17	1,1360	115,37	0,880	285
FeSO ₄ ·2L-изо C ₆ H ₁₃ NO ₂ ·H ₂ O	432,13	1,8144	238,17	0,551	280

Основываясь на результатах исследования растворимости, можно сделать вывод, что полученное комплексное соединение

растворимо в четыреххлористом углероде, малорастворимо в гексане и бутаноле, не растворимо в бензоле.

Соединение	Растворимость в органических растворителях, %			
	CCl ₄	Бензол	Гексан	Бутанол-1
L- изо C ₆ H ₁₃ NO ₂	М.р.	Н.р.	М.р.	М.р.
FeSO ₄ ·2L-изо C ₆ H ₁₃ NO ₂ ·2H ₂ O	р.	Н.р.	М.р.	М.р.

Целью дифференциального термического и термогравиметрического исследования образцов явились контрольные определения состава термически активной части исследуемой навески и выявление термического поведения пробы в условиях динамического подъема температуры. По морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических

показаний TG линий установлены вещественный состав порошковых проб [9, 10].

Изолейцин при динамическом нагревании разлагается в пределах ~50-380 °C. В интервале этих температур система теряет свыше 98 % веса, из них 95,75 % массы удаляется в промежутке 170 -380 °C (табл. 3.1). Согласно морфологиям DTA- и DTG-кривых данного этапа диссоциации (рис. 2.1) в атмосферу устремляются частички газа, которые не успели вступить в реакцию с кислородом.

Таблица 3.1 - Термогравиметрические данные деструкции изолейцина в пределах 20-1000 °C

Потери веса	Количество, в %	Температуры разложения, °C
Δm ₁	95,75	75-
Δm ₂	3,25	130-
ΣΔm _{1000°C}	99	20-

О высокой энергии активации начальной стадии разложения изолейцина

свидетельствует глубокий пик на DTG-кривой, характеризующий изменение скорости развития реакции.

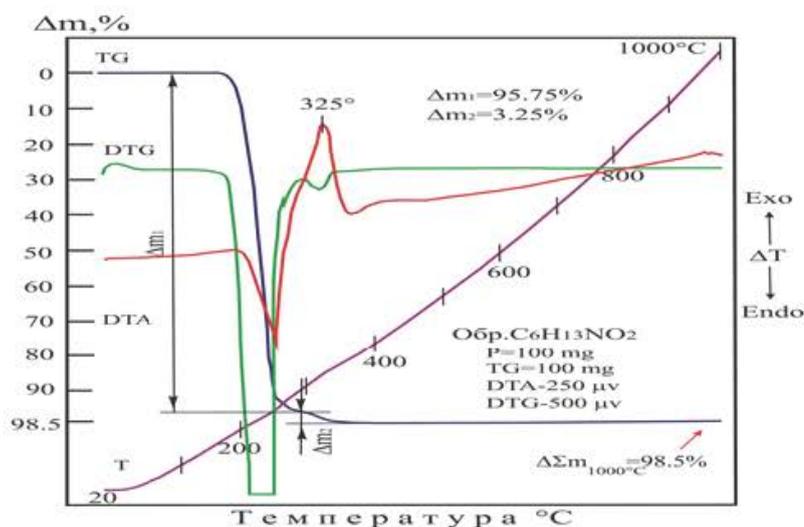


Рис. 2.1. Дериватограмма изолейцина.

В комплексе $FeSO_4 \cdot 2L\text{-изо } C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2O$ в условиях температуры от 20 до 1000 °C на термических кривых наблюдается серия эндо- и экзотермических эффектов, вызванных этапным удалением из системы различных веществ и выброса газов. Преимущественно это пики эндотермического происхождения, но часть эффектов имеют экзотермическую направленность, указывающую на процессы:

а) формирования диоксида углерода на поверхностном участке, б) окисления железа до уровня FeO и Fe_2O_3 (рис. 2.2).

Дифференциация пиков на DTA-DTG-кривых по их термическим принадлежностям, в соответствии с гравиметрическими и температурными параметрами изменения веса испытываемого образца (табл. 3.2), позволила установить развитие десяти реакций эндотермической направленности, а именно при температурах 70, 100, 175, 260, 325, 340, 620, 670, 845 и 910 °C.

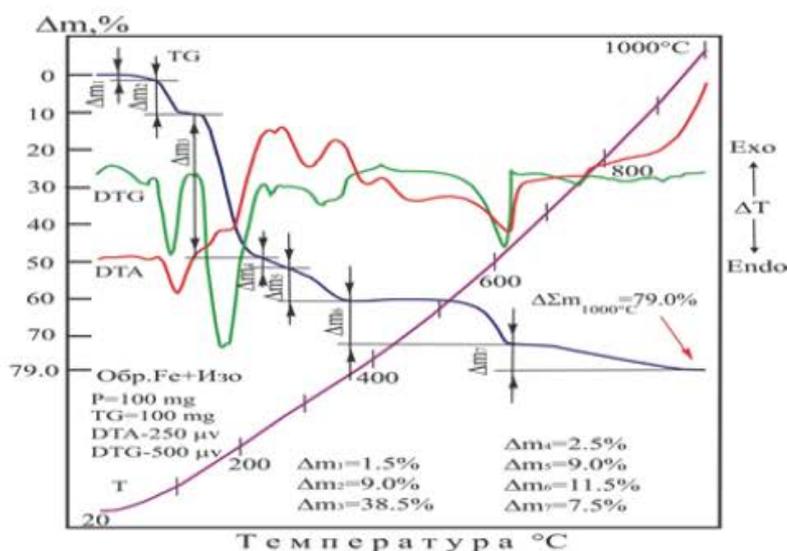


Рис. 2.2. Дериватограмма комплекса $FeSO_4 \cdot 2L\text{-изо } C_6H_{13}NO_2 \cdot H_2O$.

Таблица 3.2 - Термогравиметрические данные деструкции комплекса $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в пределах 20-1000 °С.

Потери веса	Количество, в %	Температуры разложения, °С
Δm_1	1,5	40–70
Δm_2	9,0	70–140
Δm_3	38,5	140–240
Δm_4	2,5	240–280
Δm_5	9,0	280–370
Δm_6	11,5	370–630
Δm_7	7,5	630–1000
$\sum \Delta m_{1000^\circ\text{C}}$	79,0	20–1000

Часть из этих термических проявлений (пики) на DTA-кривой обнаружены на фоне экзотермических проявлений, относящихся к реакциям окисления углерода и железа в пределах $\sim 190\text{--}550$ °С.

Для идентификации различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом был использован рентгенофазовый анализ (РФА). Основные преимущества рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело

в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственное определение вещества или его составляющих [11].

Идентификация вещества в смеси проводится сопоставлением его межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) соответствующих линий на рентгенограмме.

Расчет межплоскостных расстояний проведен по таблице Я.Г. Гиллера [12], интенсивности линий (I/I_0) по стобальной системе.

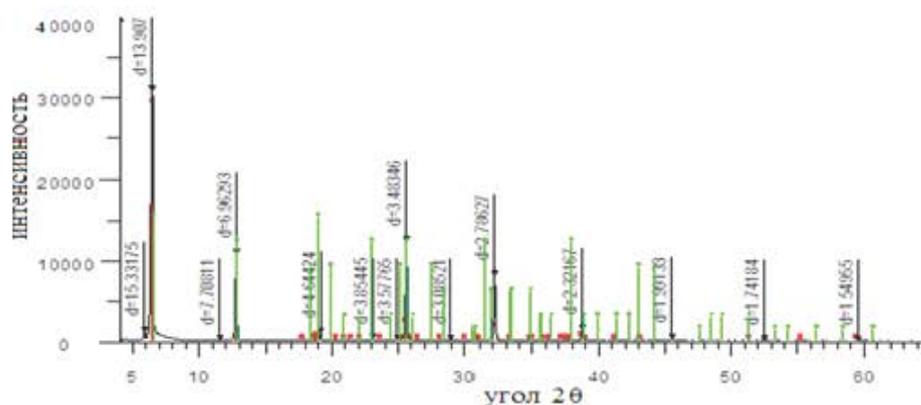
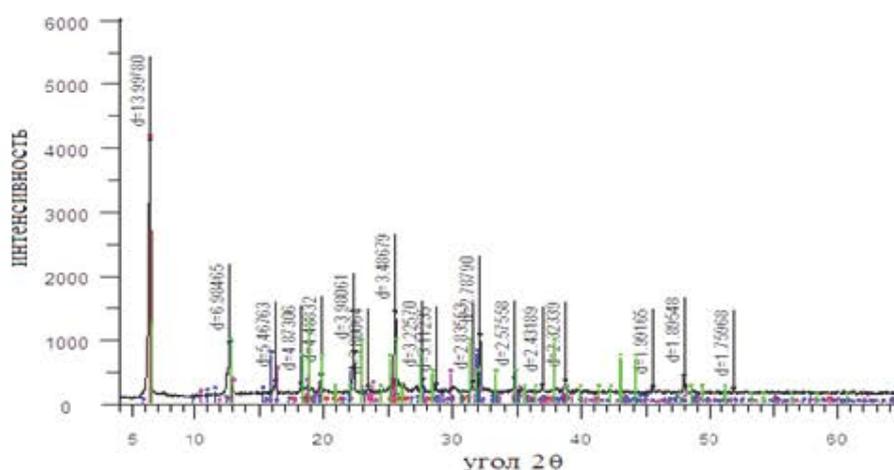


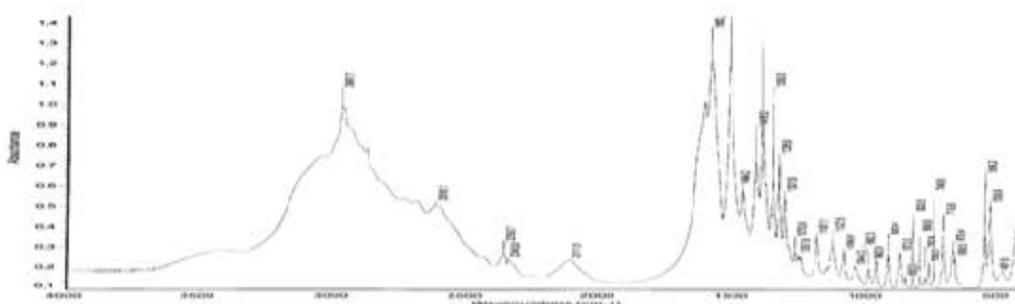
Рис. 3.1. Дифрактограмма изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$

Рис 3.2. Дифрактограмма $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

С целью доказательства индивидуальности полученного соединения, выяснения способа координации молекулы изолейцина были исследованы ИК-спектры выделенных комплексов.

В работе [13] проведено детальное исследование инфракрасных спектров свободной

молекулы аминокислоты изолейцина и сделано обоснованное отнесение частот к колебаниям групп атомов молекулы изолейцина. В ИК-спектре изолейцина в области $3110\text{-}3030\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения средней интенсивности, отнесенные к частотам валентной NH_3^+ группы.

Рис. 4.1. ИК-спектр L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

В ИК-спектре поглощения комплексного соединения $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис.4.2) обнаружены следующие частоты (см^{-1}) при: $3456 - \nu(\text{NH}_3^+)$, $758 - \nu(\text{CH})$, $1513 - \nu(\text{CO})$, $668 - \nu(\text{CO})$, $1609 - 1584 - \nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $1465 - 1395 - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$, $942 - 872 - \nu(\text{COO})$, $1610 - \nu(\text{CN})$, $1003 - \nu(\text{CC})$, $1028 - \nu(\text{C-OH})$, $2600 - \nu(\text{OH})$, $1108 - 1095 - \nu(\text{SO}_4^{2-})$, $615 - 536 - \nu(\text{SO}_4^{2-})$, $441 - \nu(\text{Fe-N})$.

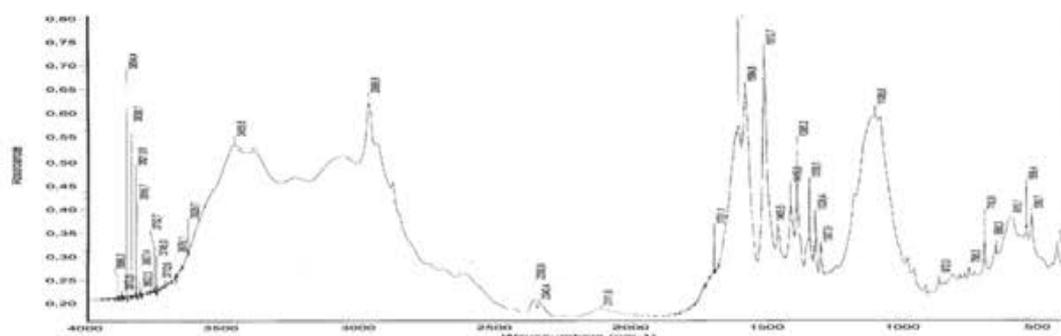


Рис. 4.2. ИК-спектры $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Выводы. Учитывая экспериментальные данные, можно сделать следующее заключение, что полученное комплексное соедине-

ние $\text{FeSO}_4 \cdot \text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответствует определенным значениям плотности, удельному весу, молекулярному объему и характеризует индивидуальность.

Литература:

1. Власюк, П.А. Химические элементы и аминокислоты в жизни растений, животных и человека [Текст] / П.А. Власюк, И.М. Шкварук, С.Е. Сопатый, и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наукова думка, 1979. – 278 с.
2. Майстер, А. Биохимия аминокислот [Текст] / А. Майстер. – М.: Изд. иностр. лит. 1961. – 530 с.
3. Войнар, А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека [Текст] / А.О. Войнар. – М.: Сов.наука, 1953. – 494 с.
4. Войнар, А.О. Физиологическая роль микроэлементов в организме животных и человека и задачи исследования в этом направлении [Текст] / А.О. Войнар // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. – Рига, 1956. – С. 449-491.
5. Аносов, В.Я. Начертательная геометрия в применении к химическим диаграммам тройных и четверных систем [Текст]; В.Я. Аносов. – М. –Л.: Изд. АН СССР. – 1949. – С. 121-140.
6. Новоселова, А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования [Текст] / А.В. Новоселова // - М.: Изд-во МГУ, 1987. – 150 с.
7. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа [Текст]; В.Я. Аносов, Ю.А. Озерова, М.И. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
8. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ [Текст]; учеб. пособие для хим. фак. гос. ун-тов / Н.С. Курнаков. – М. –Л.: Изд-во АН СССР, 1940. – 564 с.
9. Берг, Л. Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
10. Paulik, F. Derivatographic Investigation of the Anthracite of the Don [Текст] / F. Paulik, A. Paulik, Z. Erday // Analit.chem. 1959. – V. 160. – №4 241-252 с.
11. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст]; справ. руководство. Получение и измерение рентгенограмм / Л. И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
12. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний [Текст] – М.: Недра, 1966. – Т.2. – С. 95-180.
13. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. [Текст] / Б.Н. Тарасевич. – М.: Наука, 2012. – С. 28.