

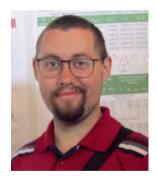
Косолапов Никита (9 класс)

«Синтез нового комплексного соединения никеля с бета-аланином»

Работа прошла апробацию на Всероссийском форуме научной молодежи «Шаг в будущее» (г. Москва) в секции «Химия и химические технологии»



Научный руководитель: аспирант кафедры неорганической химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, преподаватель химии Лицея № 1 «Спутник» Маринчев Сергей Сергеевич



Научный консультант: кандидат химических наук, доцент Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева Карасев Максим Олегович

Введение

Актуальность работы. Координационная химия аминокислот является важной и быстро развивающейся частью химии комплексных соединений, поскольку биохимическая активность аминокислот и продуктов их конденсации - пептидов и белков - напрямую зависит от наличия или отсутствия кофактора - иона металла, играющего роль активационного центра белка, без которого белок не может выполнять своей биологической функции.

Синтез новых комплексных соединений аминокислот с различными металлами является актуальной задачей, поскольку позволяет исследовать стереохимические особенности аминокислоты, связанной с ионом металла, что может послужить в качестве отправной точки для понимания влияния ионов металлов на конформации и стереохимию белков.

Объект исследования: координационные соединения

Предмет исследования: комплекс никеля с бета-аланином.

Гипотеза: в системе Ni^{2+} — бета-аланин возможно образование кристаллов комплексного соединения.

Целью работы является синтез нового комплексного соединения никеля с бета-аланином, установление его состава и некоторых свойств.

Задачами данной работы являлись:

- 1. Анализ научной литературы по данной проблеме;
- 2.Подбор соотношений исходных реагентов для синтеза комплексного соединения никеля с бета-аланином.
- 3. Проведение ИК спектроскопического анализа полученных кристаллов.
- 4. Проведение химического анализа.

Научная новизна: в данной работе впервые получен новый комплекс никеля с бета-аланином.

Практическая ценность: полученный комплекс может обладать рядом полезных свойств, в частности, каталитической активностью.

1. Обзор литературы

1.1. Химические свойства никеля

Никель — химический элемент 10 группы периодической системы. Атомы никеля имеют внешнюю электронную конфигурацию $3d^84s^2$. Наиболее устойчивым для никеля является состояние окисления Ni(II).

Никель образует соединения со степенью окисления +1, +2, +3 и +4. При этом соединения никеля со степенью окисления +4 редкие и неустойчивые [1]. Оксид никеля Ni_2O_3 является сильным окислителем. Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью - устойчив на воздухе, в воде, в щелочах, в ряде кислот [2]. Химическая стойкость обусловлена его склонностью к пассивированию - образованию на его поверхности плотной оксидной плёнки, обладающей защитным действием. Никель активно растворяется в разбавленной азотной кислоте и в горячей концентрированной серной.

Никель горит только в виде порошка. Образует два оксида NiO и Ni₂O₃ и соответственно два гидроксида Ni(OH)₂ и Ni(OH)₃. Важнейшие растворимые соли никеля - ацетат, хлорид, нитрат и сульфат. Водные растворы солей окрашены обычно в зелёный цвет, а безводные соли - жёлтые или коричнево-жёлтые. К нерастворимым солям относятся оксалат и фосфат (зелёные), три сульфида: NiS (черный), Ni₃S₂ (желтовато-бронзовый) и Ni₃S₄ (серебристо-белый). Никель также образует многочисленные координационные комплексные соединения. Например, диметилглиоксимат никеля Ni(C4H6N2O2)2, дающий чёткую красную окраску в кислой среде, широко используется в качественном анализе для обнаружения никеля.

Водный раствор сульфата никеля имеет зелёный цвет. Водные растворы солей никеля(II) содержат ион гексаакваникеля(II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. При добавлении к раствору, содержащему эти ионы, аммиачного раствора происходит осаждение гидроксида никеля (II), зелёного желатинообразного вещества. Этот осадок растворяется при добавлении избыточного количества аммиака вследствие образования ионов гексааминникеля(II) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Никель образует комплексы с тетраэдрической и с плоской квадратной структурой. Например, комплекс тетрахлороникелат (II) $[NiCl_4]^{2-}$ имеет тетраэдрическую структуру, а комплекс тетрацианоникелат(II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную структуру.

В качественном и количественном анализе для обнаружения ионов никеля (II) используется щелочной раствор бутандиондиоксима, известного также под названиями диметилглиоксим и реактив Чугаева. То, что это вещество является реактивом на никель, установил в 1905 году Л.А. Чугаев [3-4]. При его взаимодействии с ионами никеля (II) образуется красное координационное соединение бис(бутандиондиоксимато)никель(II). Это - хелатное соединение, и бутандиондиоксимато-лиганд является билентатным.

Никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Однако о его роли в живых организмах известно немного.

Известно, что никель принимает участие в ферментативных реакциях у животных и растений.

Никель и его соединения токсичны и канцерогенны. Никель может угнетать действие адреналина и снижать артериальное давление. Избыточное поступление никеля в организм вызывает витилиго. Депонируется никель в поджелудочной и околощитовидной железах [5].

1.2. Химические свойства бета-аланина

 β -аланин или бета-аланин встречающаяся в природе бета-аминокислота , которая представляет собой аминокислоту, в которой аминогруппа находится в β -положении от карбоксилатной группы.

ИЮПАК название для бета-аланин является 3-аминопропановой кислоты. В отличие от своего аналога α -аланина , β -аланин не

имеет стереоцентра . Что касается его биосинтеза , он образуется в результате разложения дигидроурацила и карнозина. Этиловый эфир β -аланина представляет собой этиловый эфир, который гидролизуется в организме с образованием β -аланина. Он производится в промышленных масштабах путем реакции аммиака с β -пропиолактоном [6].

Источники β -аланина включают катаболизм пиримидина цитозина и урацила.

Остатки β -аланина встречаются редко. Это является составной частью пептидов карнозина и анзерин, а также пантотеновой кислоты (витамин В $_5$), который сам по себе является составной частью коэнзима А. β -аланин метаболизируется в уксусную кислоту.

 β -Аланин является предшественником карнозина , ограничивающим скорость , то есть уровни карнозина ограничиваются количеством доступного β -аланина, а не гистидина [7]. Было показано, что добавление β -аланина увеличивает концентрацию карнозина в мышцах, снижает утомляемость у спортсменов и увеличивает общую мышечную работу [8]. Простое добавление карнозина не так эффективно, как добавление только β -аланина, поскольку карнозин при пероральном приеме расщепляется во время пищеварения на его компоненты, гистидин и β -аланин. Следовательно, по массе только около 40% дозы доступно в виде β -аланина.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реагенты и оборудование

- Гексагидрат хлорида никеля (NiCl₂·6H₂O) квалификация «чда»;
- Бета-аланин (C₃H₇NO₂) квалификация «чда»;
- Дистиллированная вода;
- Шпатель металлический:
- Стаканы химические 50 см³ по ГОСТ 25336–82;
- Аналитические весы AND GR-120 120г/0.1 мг;
- Магнитная мешалка IKA RT 5 с подогревом;
- Муфельная электропечь SNOL 8,2/1100;
- ИК Фурье-спектрометр «ФТ-801» («СИМЕКС»):
- Пресс ручной механический с пресс-формой;
- Бромид калия (KBr) квалификация «чда»;
- Ступка с пестиком.

2.2. Методика синтеза

Для синтеза комплекса никеля с бета-аланином в качестве исходных реагентов использовали хлорид никеля и бета-аланин. Навеску растворяли в 5 мл $\rm H_2O$ при нагревании на магнитной мешалке. Затем добавляли бета-аланин и оставляли раствор для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Через 5-6 дней образовались желтые призматические кристаллы (рис.1).



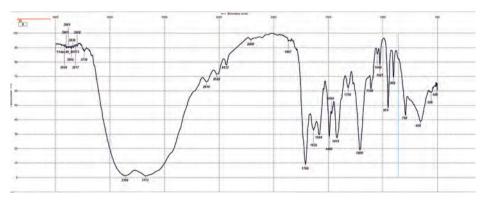
Рис.1 Кристаллы полученного комплекса Ni(NH₂CH₂CH₂COOH)₄Cl₂·3H₂O

Таблица 1 Соотношения исходных реагентов

| Исходные вещества | NiCl ₂ ·6H ₂ O | Бета-аланин |
|---------------------|--------------------------------------|-------------|
| Мольные соотношения | 1 | 5 |

2.3. ИК спектроскопическое исследование

Полученные кристаллы были изучены методом ИК спектроскопии. ИК спектры исследуемых веществ в виде таблеток с КВг были сняты на ИК спектрометре Φ T-801, в области волновых чисел 4000–500 см⁻¹. ИК спектр (рис. 2) исследуемого соединения содержит полосы поглощения колебаний аминогруппы, карбоксильной группы и воды.



Puc. 2. ИК спектр полученного комплекса Ni(NH₂CH₂CH₂COOH)₄Cl₂·3H₂O

2.4. Химический анализ

Для установления формулы полученного комплекса был проведен химический анализ кристаллов. Для этого навеску исследуемого соединения прокаливали в муфельной печи при температуре $900\,^{\circ}$ С. В результате была рассчитана молярная масса полученного соединения и на ее основе вывели формулу комплекса.

До прокаливания: $m_1(вещества) = 0.1849 \ \Gamma$ После прокаливания: $m_2(вещества) = 0.0443 \ \Gamma$

$$Z \rightarrow NiCl_{29 \Gamma/MOЛЬ}$$
 $M = 129 \Gamma/MOЛЬ$

Предположительная формула полученного соединения: $Ni(NH_2CH_2COOH)_4Cl_2\cdot 3H_2O$

3. Обсуждение результатов

В результате синтеза были получены желтые призматические кристаллы. Состав кристаллов, согласно химическому анализу, соответствует формуле $Ni(NH_2CH_2COOH)_4Cl_2\cdot 3H_2O$.

Анализ литературных данных показал, что бета-аланин координируется к иону никеля за счет двух атомов кислорода карбоксильной группы проявляя бидентатноциклический тип координации.

Также из литературных данных известно, что соли никеля, образующие химические связи с атомами кислорода окрашены в характерный изумруднозеленый цвет. Синтезированные в данной работе кристаллы имеют желтую окраску.

Данный факт говорит в пользу того, что в структуре синтезированного соединения связи Ni-O не реализуются. Известно, что ионы Ni^{2^+} образует аммиакат безводная соль которого окрашена в желтый цвет в результате реализации связи Ni-N.

На наш взгляд желтая окраска синтезированных в работе кристаллов свидетельствует в пользу образования химических связей между ионом никеля и атомом азота бета-аланина.

Согласно результатам химического анализа в состав соединения входят молекулы воды и хлорид- анионы. Однако, имеющиеся данные не позволяют ответить на следующие вопросы: координирована одна или более молекул воды атомом металла, а также входит ли хлорид ионы во внутреннюю сферу комплекса? В Бонской базе данных[10] содержится структура гесагидрата хлорида никеля (II) (рис.3).

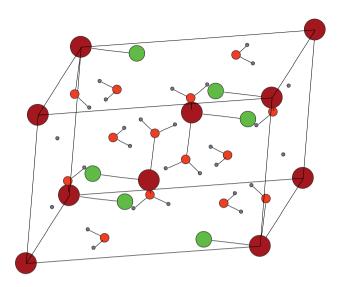


Рис. 3. Элементарны ячейка структуры NiCl₂·6H₂O

Структурной единицей гексагидрата хлорида никеля (II) является островная группировка $Ni(H_2O)_4Cl_2$, представляющего собой октаэдрический комплекс в котором хлорид-ионы располагаются в транс-положении по отношении друг к другу, занимая при этом аксиальные позиции координационного соединения никеля. Экваториальную плоскость в таком комплексе занимает четыре молекулы воды (рис. 4).

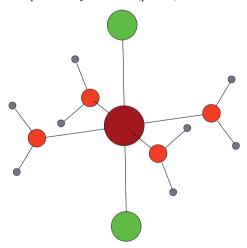


Рис. 4. Островная группировка Ni(H₂0)₄Cl₂

Две оставшиеся молекулы воды, обсуждаемого гесагидрата являются внешнесферными и связаны в трехмерный каркас водородными связями, которые образуются между ними и молекулами координированной воды (рис.5).

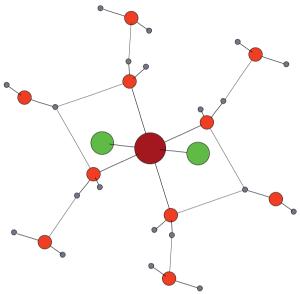


Рис. 5. Водородные связи в структуре NiCl₂·H₂O

Таким образом, наличие явного избытка электронейтрального лигандамолекул воды, по сравнению с хлорид-анионами не приводит к полному вытеснению ионов хлора из внутренней сферы комплекса, что не исключает возможности образования связи Ni-Cl в синтезированном нами комплексе.

Проблему связанности молекул воды можно решить путем проведения термогравиметрического анализа, основываясь на температурах дегидратации. Неопределенность, связанная с положением хлорид-ионов решается путем проведения ренгеноструктурного анализа.

В будущем планируется осуществление как термогравиметрического, так и рентгеноструктурного анализов.

Имеющиеся данные лишь позволяют предположить схему термического разложения полученного соединения. На первой стадии, вероятно, происходит дегидратация. Вторая стадия представляет собой процесс отщепления молекул бета-аланина, который сопровождается окислительной деструкцией последнего, превращая аминокислоту в воду, углекислый газ и азот. Конечной стадией разложения является образование безводного хлорида никеля коричневого цвета, что и наблюдается в ходе эксперимента.

Помимо химического анализа вещество подвергалось ИК спектроскопическому исследованию, в ходе которого в спектре были зафиксированы характеристические полосы поглощения, отвечающие валентным симметричным и антисимметричным колебаниям амино-, карбоксилат-групп и молекул воды. Спектр также содержит полосы поглощения отвечающие валентным колебаниям С-С и С-N связей, а также множество пиков средней интенсивности отвечающие веерным, крутильным и маятниковым колебаниям метиленовых звеньев.

Заключение

- 1. Проведен анализ литературных данных.
- 2. Синтезирован комплекс никеля с бета-аланином.
- 3. Полученное соединение изучалось методом ИК спектроскопии и было определено, что ИК спектр содержит полосы поглощения аминогрупп, карбоксильной группы и молекул воды.
- 4. На основе химического анализа была установлена формула полученного соединения: $Ni(NH_2CH_2CH_2COOH)_4Cl_2\cdot 3H_2O$.

Таким образом, выдвинутая ранее гипотеза о том, что в системе $Ni^{2+}-$ бета-аланин- вода- хлорид ион возможно образование кристаллов комплексного соединения, подтвердилась.

В перспективе развития данной темы, планируется получение комплексов никеля с другими аминокислотами.

Список использованных источников

- 1. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.
- 2. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. В 3 т. М.: Академия, 2007. Т. 3.
- 3. Неорганическая химия. Учебник / А.В. Шевельков, А.А. Дронов, М.Е. Тамм / Под ред. А.В. Шевелькова. М.: Лаборатория знаний. 2021. 586 с.
- 4. Химия элементов: В 2 тт. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с анг. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.2. 670 с.
- 5. Марданова В.И., Тахирли Ш.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М. Изучение комплек-сообразования никеля(II) с 1,3-дифенил—2-(2—гидрокси-4-нитрофенилгидрозо)проподионом-1,3 в при-сутствии третьих компонентов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. № 2. С. 196-204.
- 6. Нечаев А.П. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1985. 463с.
- 7. Тейлор Г. Основы органической химии. M.: Мир, 1989. 384 c.
- 8. Органическая химия / Под ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2003.
- 9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 536 с.
- 10.Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut fur Anorganisce Chemie and FIC Karlsruhe. 2020.