

УДК 665.1.09

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОЛЕЙЦИНА С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА В
ВОДНОЙ СРЕДЕ****Омурзакова Гулнара Гуламовна,**кандидат химических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин,
Медицинский факультет, Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызская
Республика;**Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович,**доктор химических наук, академик НАН КР Институт химии и фитотехнологий НАН КР,
город Бишкек;**Туленбаева Мавлюда Абдыганиевна,**кандидат химических наук, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин, Медицинский
факультет, Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызская Республика;**Камалов Жылдызбек Камалович,**доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой естественнонаучных дисциплин,
Медицинский факультет, Ошский Государственный Университет, г. Ош, Кыргызская
Республика.**Аннотация**

В работе приведены экспериментальные данные исследования методом растворимости взаимодействия системы, состоящей из изолейцина и хлорида кобальта в водной среде $\text{CoCl}_2 - \text{L-изоC}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С. Выделено новое комплексное соединение состава: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изоC}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ в кристаллическом состоянии и проведено элементный, дифференциально-термический, термогравиметрический и рентгенофазовый анализы нового соединения.

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

INTERACTION OF ISOLEUCINE WITH COBALT CHLORIDE IN AQUATIC MEDIUM

Omurzakova G.G.,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Natural Sciences of Medical faculty, Osh State University, Kyrgyz Republic

Murzubraimov B.M.,

Doctor of Chemical Sciences, Academician of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Institute of Chemistry and fitotechnology, National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek

Tulenbaeva M.A.,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Natural Sciences of Medical faculty, Osh State University, Kyrgyz Republic.

Kamalov J.K.,

prof. of Natural Sciences of Medical faculty, Osh State University, Kyrgyz Republic.

ABSTRACT

The experimental data of a study by the method of solubility of the interaction of a system consisting of isoleucine and cobalt chloride in an aqueous medium CoCl_2 - L-iso $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ - H_2O at 25 °C is presented in this work. A new complex compound of the composition is isolated: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-isoC}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ in the crystalline state and was conducted elemental, differential thermal, thermogravimetric and X-ray phase analyzes of the new compound.

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

Координационные соединения переходных металлов с данными аминокислотами приобретают новые свойства катализировать различные биохимические процессы, становятся менее токсичными и обладают биологической активностью. На их основе возможно создание коферментных препаратов, биокатализаторов, новых лекарственных средств и биологически активных добавок [1].

Из аминокислот особый интерес представляет изолейцин, который способен увеличить и обеспечить присоединение большего объема кислорода к гемоглобину, обеспечивает мышечные ткани энергией, способствует поглощению глюкозы, и дефицит этой аминокислоты приводит к возникновению симптомов, сходных с гипогликемией [2].

К настоящему времени в литературе отсутствуют достаточные сведения по изучению взаимодействия изолейцина с солями кобальта в водной среде. Поэтому нами проведено

исследование изотермическим методом растворимости взаимодействие изолейцина с хлоридом кобальта в водной среде при 25°C, для создания более эффективных биологически активных веществ.

Использование изотермического метода [3, 4] позволило одновременно охарактеризовать жидкую и твердую фазы в условиях устойчивого равновесия системы CoCl_2 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ – H_2O . Данные по растворимости исследуемой системы сведены в табл. 1 и на рис.1.

Таблица 1 – Данные химического анализа равновесных растворов и твердых фаз системы CoCl_2 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ – H_2O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, масс. %			Состав твердой фазы, масс. %			Истинная твердая фаза
	L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	CoCl_2	H_2O	L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	CoCl_2	H_2O	
1	4,75	-	95,25	100	-	-	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
2	5,56	2,53	91,91	83,26	1,17	15,57	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
3	6,43	4,97	88,60	82,36	1,76	15,88	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
4	8,12	6,78	85,10	78,59	1,96	19,45	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
5	11,36	8,25	80,39	77,56	2,83	19,61	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
6	15,48	10,06	74,46	65,68	4,75	29,57	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
7	15,48	10,06	74,46	55,25	18,36	26,39	L- изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ + $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8	15,48	10,06	74,46	43,12	33,23	23,65	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	12,61	12,78	74,61	42,28	33,47	24,25	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	9,23	17,47	73,30	41,54	34,25	24,21	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
11	6,68	22,53	70,79	38,73	34,94	26,33	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12	6,39	28,47	65,14	37,46	35,91	26,63	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
13	6,75	34,56	58,69	36,78	36,80	26,42	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
14	6,75	34,56	58,69	14,12	46,45	39,43	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-}$ изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15	6,75	34,56	58,69	2,06	49,06	48,88	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16	3,47	34,38	62,15	1,75	50,39	47,86	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
17	-	36,65	63,35	-	54,50	45,50	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

По данным диаграммы видно, что растворимость L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ при 4,75 %, относительно невысокая, а растворимость хлористого кобальта равна 36,65 %. Изотерма растворимости системы представлена тремя ветвями.

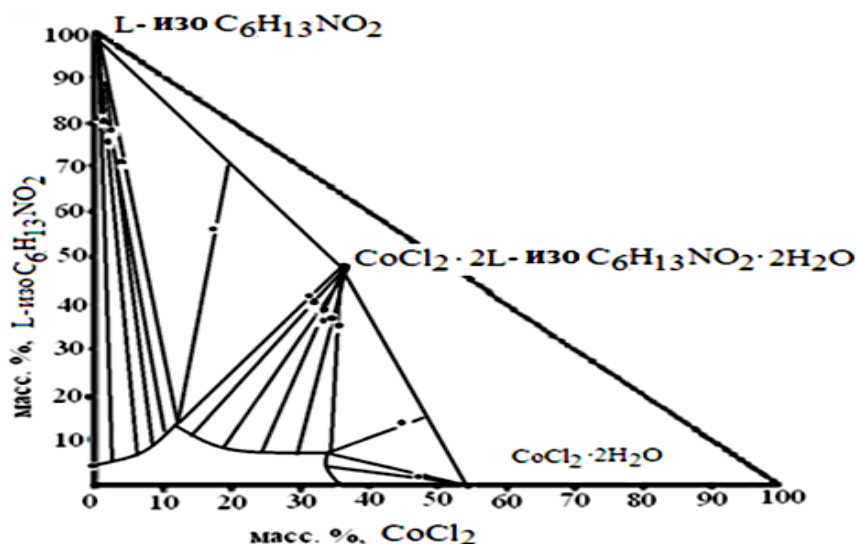


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы CoCl_2 – L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ – H_2O при 25 °С.

Первая ветвь (точки от 1 до 6) отвечает выделению в твердую фазу исходного компонента L-изолейцина. В эвтонической точке 7 раствор содержит L-изолейцина 15,48 %, хлористого кобальта 10,06 %. От эвтонической точки простирается вторая ветвь (точки 8–13), отвечающая выделению нового соединения. Твердая фаза характеризуется следующим содержанием исходных веществ: L-изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ от 55,25 % до 36,78 %, CoCl_2 от 18,36 % до 36,80 %, H_2O 26,39 % до 26,42 %, что соответствует формуле нового соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молекулярным соотношением 1:2:2. Третья ветвь характеризует процесс выделения в твердую фазу двухводного хлористого кобальта (II).

Индивидуальность нового комплексного соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ исследовалось методами химического, термического и рентгенофазового анализа. Проводили элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и соответствующего катиона металла (табл. 2.)

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 53,43	10,67 9,16	-	9,91 8,62
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,77 13,28	33,62 32,88	6,54 5,65	16,58 15,87	7,00 6,55

Для идентификации и характеристики соединений была определена растворимость комплекса $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в органических растворителях и в воде, удельная масса кристаллов, рассчитаны молекулярные и удельные объемы, определена также температура плавления (табл.3).

Таблица 3 – Физико-химические константы L-изолейцина и полученного комплексного соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соединение	Молекул.м асса, г/моль	Удельный вес, г/см ³	Молекул. объем, см ³ /моль	Удельный объем, см ³ /г

L-изо $C_6H_{13}NO_2$	131,17	1,1360	115,37	0,880	
$CoCl_2 \cdot 2L$ -изо $C_6H_{13}NO_2 \cdot 2H_2O$	427,96	1,7695	241,85	0,565	
	t пл, °C	Растворимость в органических растворителях, %			
		CCl_4	Бензол	Гексан	Бутанол-1
L-изо $C_6H_{13}NO_2$	285	М.р.	Н.р.	М.р.	М.р.
$CoCl_2 \cdot 2L$ -изо $C_6H_{13}NO_2 \cdot 2H_2O$	220	М.р.	Н.р.	М.р.	М.р.

Изучения порошковых проб по данным дифференциального термического (DTA) и термогравиметрического (DTG) анализов выполнены на дериватографе Q-1000d. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми T (температурной), DTA (дифференциально-термоаналитической), TG (термогравиметрической) и DTG (дифференциальной термогравиметрической), последняя кривая является производной от TG -функции [5].

Производство анализа осуществлялось в воздушной среде, в диапазоне температур от 20 до 1000 °C. Для однозначности условий съемки навески 2L-изо $C_6H_{13}NO_2$; $CoCl_2 \cdot 2L$ -изо $C_6H_{13}NO_2 \cdot 2H_2O$; составляли строго по 100 мг, при чувствительности весов – 100 мкг. Съемка анализа осуществлялась в следующих пределах измерительных систем прибора: DTA=250 μV , DTG=500 μV , TG=100 μV , T=500 μV .

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. 4).

Таблица 4 – Термогравиметрические данные деструкции изолейцина в пределах 20–1000 °C

Потери веса	Количество, в %	Температуры разложения, °C
Δm_1	95,75	75–215
Δm_2	3,25	130–290
$\sum \Delta m_{1000^\circ C}$	99	20–1000

Согласно морфологиям DTA- и DTG-кривых данного этапа диссоциации (рис. 2) в атмосферу устремляются частички газа, которые не успели вступить в реакцию с кислородом. Процесс разрыва связей в структуре и выброс ее элементов за пределы системы сопровождается удалением существенной части тепловой энергии испытываемого образца. DTA-кривая описывает при 160°C интенсивный эффект эндотермической направленности. О высокой энергии активации начальной стадии разложения изолейцина свидетельствует глубокий пик на DTG-кривой, характеризующий изменение скорости развития реакции.

Пики кривых в пределах 190–330 °C связаны с взаимодействием части углерода с атмосферным кислородом. Формирование молекулы CO_2 протекает совместно с генерацией тепла, которая характеризуется в DTA-кривых высоким пиком экзотермы. Вынос газа из системы регистрируются изменением массы навески ($\Delta m_2=3,25$ %) и небольшим нисходящим пиком при 325 °C кривыми TG и DTG соответственно.

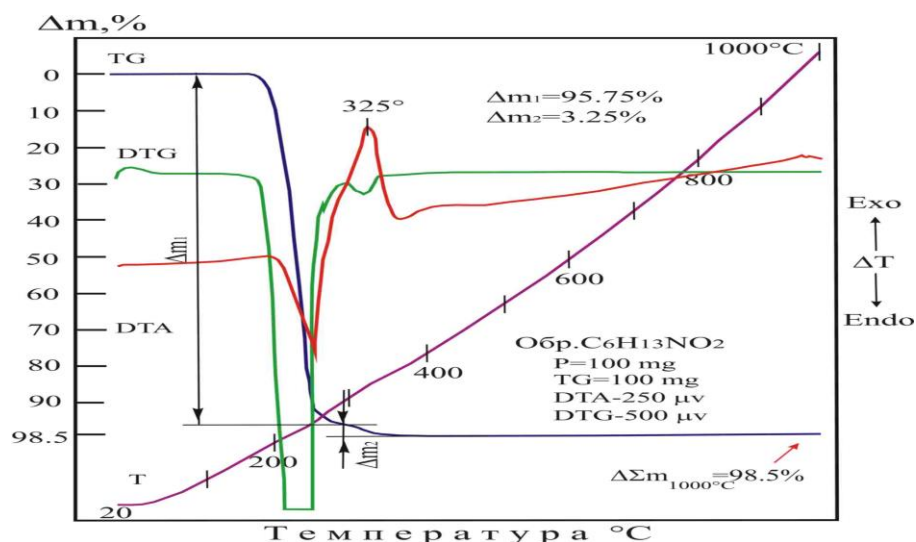


Рис. 2. Дериватограмма изолейцина.

Характер деструкции $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}$ -изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близок к разложению соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ -изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Сходство термического поведения этих соединений заметно по изменениям TG-кривых, регистрирующих потерю веса в про между 80–570 °C (рис. 3 и табл. 5). Общая динамика потери веса двух образцов в указанном интервале температур идентична. Различием служит лишь незначительные изменения соответствующие ступеням убыли массы образца.

Экстремальные точки (минимумы) на DTA-кривой при 70, 105, 225, 285, 370, и 475–570 °C соответствуют температурам эндотермических реакций разложения. Экзотермический пик при 350 °C – температура окисления углерода. Интервал в 345–575 °C – температуры, в пределах которого кислород реагирует с углеродом и кобальтом с привнесением тепловой энергии. 405 °C - температура урезанного экзотермического эффекта.

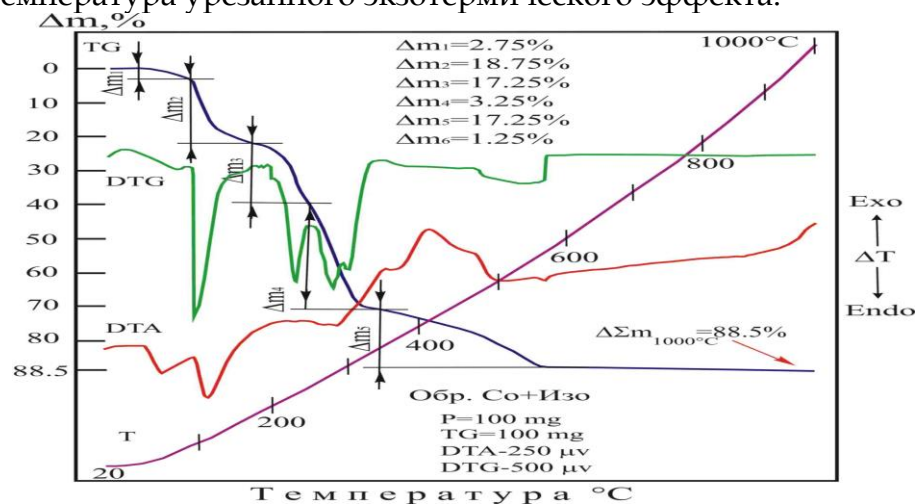


Рис.3. Дериватограмма комплекса $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}$ -изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5 - Термогравиметрические данные деструкции комплекса $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}$ -изо $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пределах 20–1000 °C

Потери веса	Количество, в %	Температуры разложения, °C
Δm_1	2,75	50–80

Δm_2	18,75	80–170
Δm_3	17,25	170–245
Δm_4	3,25	245–345
Δm_5	17,25	345–570
Δm_6	1,25	570–1000
$\sum \Delta m_{1000^\circ\text{C}}$	88,5	20–1000

Рентгенофазовый анализ исходных и полученных соединений изолейцина с хлоридом кобальта [6, 7] позволил вычислить межплоскостные расстояния, интенсивность линий, которые применены для определения Миллеровских индексов (h, k, l) и рассчитаны параметры элементарных ячеек (a, b, c).

Результаты обработки приведены на рис. 4. Установлено, что полученное соединение $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется моноклинной сингонии с параметрами: $a = 6,6202\text{\AA}$; $b = 9,6663\text{\AA}$; $c = 8,576\text{\AA}$; $\beta = 109,8$; $V = 516,42\text{\AA}^3$; $Z = 1$; $\rho_{\text{рентг}} = 1,377$; $\rho_{\text{экспер}} = 1,7695$.

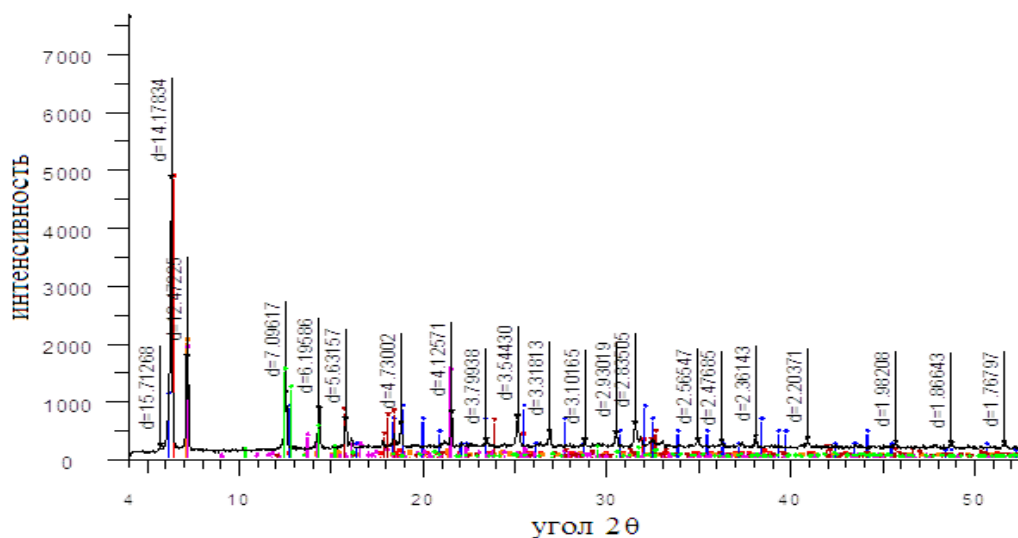


Рис. 4. Дифрактограмма $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, методом изотермической растворимости изучено взаимодействие изолейцина и хлорида кобальта в водной среде при 25 °С. Установлено образование и определены концентрационные пределы выделения из насыщенных равновесных растворов нового соединения $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L-изо } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Список литературы.

1. Бакасова, З.Б. Применение соединений аминокислот с солями микроэлементов и повышение продуктивности сельскохозяйственных животных [Текст] / З. Д. Бакасова, С.М. Касымова, Т. Токторбаев // Тез.докл. Всесоюзн. совещ. «Белково-аминокислотное питание с.-х. животных». – Калуга, 1986. – С. 7.
2. Штрауб, Ф.Б. Биохимия [Текст]: пер. с венгр. / Ф.Б. Штрауб. – Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1963. – 716 с.

3. 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 .
4. Новоселова, А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования [Текст] / А.В. Новоселова // - М.: Изд-во МГУ, 1987. – 150с.
5. Берг, Л. Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Берг - М.: Наука, 1969.-396 с.
6. Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ [Текст]: справ. руководство. Получение и измерение рентгенограмм / Л. И. Миркин. – М.: Наука, 1976. – 328 с.
7. Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний [Текст] – М.: Недра, 1966. – Т.2. – С. 95-180.

References.

1. Bakasova, Z.B. Application of amino acid compounds with salts of microelements and increasing the productivity of farm animals [Text] / ZD Bakasova, S.M. Kasymova, T. Toktorbaev // Abstracts of reports. I All-Union. meeting. "Protein and amino acid nutrition of agricultural animals ". - Kaluga, 1986 .-- P. 7.
2. Straub, F.B. Biochemistry [Text]: trans. from Hungarian. / F.B. Straub. - Budapest: Publishing house of the Academy of Sciences of Hungary, 1963 .—716p.
3. Anosov, V.Ya. Descriptive geometry as applied to chemical diagrams of ternary and quaternary systems [Text]: V.Ya. Anosov. –М. –L .: Ed. Academy of Sciences of the USSR. - 1949 .-- p. 121-140.
4. Novoselova, A.V. Phase diagrams, their construction and research methods [Text] / A.V. Novoselova // - М.: Publishing house of Moscow State University, 1987 .-- 150p.
5. Berg, L.G. Introduction to thermography [Text] / LG. Berg - М .: Nauka, 1969.-396 p.
6. Mirkin, L.I. X-ray structural analysis [Text]: ref. management. Obtaining and measuring roentgenograms / L. I. Mirkin. - М .: Nauka, 1976 .--328p.
6. Giller, Ya.L. Tables of interplanar distances [Text] - М .: Nedra, 1966. - Т.2. -p. 95-180.