

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК КУПРУМ (II) ХЛОРИДУ ТА КУПРУМ (II) НІТРАТУ З АЛІФАТИЧНИМИ АМІНАМИ ПІРІДІНОМ І ЙОГО ПОХІДНИМИ В КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНІ

Вступ. Комплексні сполуки перехідних металів з амінами займають значне місце в координаційній хімії. Їх застосовують в органічному синтезі, в технології одержання дорогоцінних, рідких, кольорових і радіоактивних матеріалів. Для цього потрібно знати їх будову, стійкість як в розчинниках, так і в кристалічному стані.

Постановка задачі. Робота виконувалась з метою виявлення стерео- і фізико-хімічних особливостей координаційних сполук Купрум (II) з аміноспиртами і виявлення можливості розробки на їх основі нових специфічних, фізіологічно-активних препаратів.

Результати роботи. В роботі [1] одержано комплексні сполуки CuCl_2 і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ з аліфатичними амінами в неводних розчинниках, визначено їх властивості. Сполуки цих речовин в кристалічному стані одержали з етилового спирту з розчинів солей Купруму (II) і лігандів у співвідношенні 1:2. Одержані осади промивали естером і зберігали в екскаторі над CaCl_2 . Нітроген в сполуках визначали методом Кьюльдаля і Дюма [2], Карбон і Гідроген – полумікрометодом [3], хлор [2, 4].

Будову одержаних сполук визначали за допомогою ряду фізико-хімічних досліджень цих сполук в розчинах (ІЧ-спектри, рН, електропровідність та інші) і в кристалічному стані.

Для характеристики комплексних сполук Купрум (II) хлориду і Купрум (II) нітрату з аліфатичними амінами були зняті електронні спектри поглинання на спектрофотометрі СФ-4А в інтервалі 340-1100 нм в кварцових кюветах з товщиною шару розчину 10 мм. Випробування проводили при температурі $21 \pm 2^\circ\text{C}$, робоча концентрація Купруму (II) хлориду в бензиловому спирті – $2 \cdot 10^{-3}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в диметілформаміді – $4 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в диметилсульфоксиді $1,5 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розчини лігандів в дослідженому інтервалі довжини хвилі не поглинають.

Склад комплексів визначали методом молярних відношень, зсуву рівноваги, перетину кривих. В бензиловому спирті методом зсуву рівноваги [5] встановлено утворення комплексів Купрум (II) хлориду з аліфатичними амінами складу 1:2.

Аліфатичні аміни утворюють з Купрум (II) нітратом комплексні сполуки складу 1:1 і 1:2, слабкі основи утворюють комплекси складу 1:1.

Визначення складу комплексів солей Купрум (II) з аліфатичними амінами, пірідіном і його заміщеними в диметилсульфоксиді визначали методом зсуву рівноваг і перетину кривих [6]. Спектр розчину Купрум (II) хлориду в бензиловому спирті характеризується широкою асиметричною полосою поглинання в ближній інфрачервоній області з максимумом 870-900 нм., яка характерна для тетрагонально викривленої октаедричної конфігурації. Порушення правильної октаедричної структури пояснюється ефектом Яна-Теллера і стеричною взаємодією між алкільними замісниками при Нітрогені.

Розчини комплексів Купрум (II) хлориду з амінами в бензиловому спектрі показують полосу поглинання, яка характерна для викривлених октаедричних комплексів Купрум (II), але вона зміщена в короткохвильову область (гіпсохромний зсув) і має підвищену інтенсивність (гіперхромний зсув). Гіпсохромне зміщення максимуму поглинання пояснюється зміцненням зв'язку, який обумовлений зростанням донорних властивостей лігандів, що звільнює ступінь ковалентності зв'язку їх з центральним іоном [7].

Для характеристики зв'язку Me – N, де Me – Купрум (II), вимірювали коливальні спектри в області 500-200 см⁻¹. ІЧ-спектри зразків комплексних сполук Купрум (II) з аліфатичними амінами, пірідіном і його похідними вимірювали у вигляді суспензії у вазеліновому маслі. Вимірювання проводили на спектрофотометрі ІКС-228.

Частота валентних коливань Me – N характеризує координаційний зв'язок. Валентні коливання Me – N повинні проявлятися в низькочастотній області внаслідок значної маси атому металу і відносно малої міцності координаційного зв'язку [8].

Для аліфатичних амінів ідентифіковані полоси поглинання в області 440-420 см⁻¹; віднесені до V(Cu – N) коливання. Ці полоси свідчать про координацію через атом Нітрогену основи [5].

Деякими авторами визначено, що для комплексних сполук металів з аліфатичними амінами V(Me – N) коливання знаходяться в області 420-500⁻¹ [6-8], Пауел і Шепард [9] віднесли до валентних коливань Me – N в спектрі сполук [Co(NH₃)₆]Cl₃ слабку полосу при 502 см⁻¹, Накамото [9] – полосу ~ 500 см⁻¹ – до валентних коливань Me – N.

Полоса поглинання Me – N в комплексах з Pt(II) згідно з [10] зміщується в бік низьких частот зі збільшенням транс-впливу ліганду.

В ІЧ-спектрах комплексних сполук Купрум (II) з амінами спостерігається полоса поглинання у лігандів в області 210-220 см⁻¹, яка зникає в комплексі, в комплексах спостерігаються полоси поглинання в області 460-430 см⁻¹, які характерні для комплексних сполук Купрум (II) з амінами незалежно від радикалу аміну. Ці полоси знаходяться в області більш низькочастотних коливань, ніж в комплексах з амоніаком, що пояснюється більшим транс-впливом в комплексах аміногрупи, ніж амоніаку. Більшість частот коливання комплексів Купруму (II) з бензиламіном і алінаміном можна пояснити двоюкою природою σ- і π-дативної взаємодії.

Раніше було охарактеризовано взаємодію пірідіна і його заміщених з металами за коливальними характеристиками пірідінового кола [11]. Зміни цих характеристик при введенні різних замісників в пірідінове коло незначні.

Це пояснюється [12, 13] зворотним зв'язком, пов'язаним з переходом електронів з d-орбіталей металу на π-електронну систему гетероциклічної основи.

При дослідженні ІЧ-спектрів координаційних сполук Купрум (II) з його заміщеними Гольдштейн зі співробітниками [14] спостерігали зниження частот коливань в області 270-240 см⁻¹ при введенні в пірідін електронодонорних замісників в положеннях 2 та 2,6. Цю область автори віднесли до V_{асім} (Me – N).

Зменшення дативності при взаємодії металу з похідними пірідіну, яка відбувається при введенні електронодонорного замісника, визивають зниження V_{асім} (Me – N). Одержані нами дані показують зворотну залежність змін цієї частоти при введенні електронодонорного замісника в положення 3 або 4. Зі збільшенням електронодонорного замісника частота в розглянутій області коливань незначно збільшується, при цьому збільшується стійкість комплексів в розчинах і кристалічному стані.

Заміщені 2- і 2,6-метилпірідіни в неводних розчинах з Купрум (II) нітратом утворюють менш стійкі комплекси, ніж з пірідіном [15]. Тому можна передбачити, що зниження V (Cu – N) пов'язано зі зменшенням стійкості комплексів внаслідок стеричних ефектів, які пов'язані з замісниками в положенні 2 і 2,6. В табл.1 наведено частоти коливання комплексних сполук Купрум (II) нітрату з пірідіном, його похідними і первинними аліфатичними амінами. Ці дані свідчать, що в комплексах Купрум (II) нітрату з пірідіном і його похідними спостерігається незначне підвищення частот коливань при збільшенні стійкості комплексів, але чітку закономірність ми не змогли встановити. Можливо це пов'язано з двоюкою природою зв'язку.

Методом диференціального термічного аналізу вивчили одержані комплексні сполуки. Наважка речовини складала 200 мг, еталон – Al₂O₃ особливої чистоти, прожарений при t 1000°C.

Теплоти термічної дисоціації комплексів визначили за методикою [16]. Значення теплоти дисоціації комплексів надано в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати термогравіметричного аналізу комплексів хлориду Купрум (II) з аліфатичними амінами

Комплекс	Умови аналізу			Зменшення маси		-ΔH, кДж/моль
	мг	ДТА	ДТГ	знайдено	виявлено	
$\text{CuCl}_2[\text{n-CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2]_2$	200	1/10	1/5	39,5 47,5	35,0 53,9	129,68
$\text{CuCl}_2(\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2$	257	1/5	1/3	14,0 29,4 50,0	14,1	125,84
$\text{CuCl}_2(\text{трет-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	81	1/10	1/5	25,0 50,0	26,1 52,1	134,30
$\text{CuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	122	1/10	1/5	34,4 64,8	30,7 61,5	128,94
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_2$	89	1/10	1/5	27,0 52,0	22,9 46,0	125,69
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$	200	1/10	1/5	15,0 40,5	17,4 52,2	93,18
$\text{CuCl}_2[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_2$	159	1/10	1/5	24,1 61,3	27,5 65,8	79,14
$\text{CuCl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	58,3	57,9	40,29
$\text{CuCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$	199	1/10	1/5	50,5	48,0	31,40

На величину температури розкладу комплексів впливає природа ліганду комплексоутворювача, електронегативність і поляризуючі властивості ліганду, стеричні ефекти і природа катіонів металу.

Висновки. Дані, які ми одержали, показують, що при нагріванні сполуки процес розриву координаційного зв'язку для первинних і вторинних аліфатичних амінів відбувається ступінчасто, а для третинних – в один ступінь.

Ми передбачаємо, що термічна дисоціація комплексів Купрум (II) з первинними амінами відбувається в дві стадії. На першій стадії відбувається відщеплення однієї молекули ліганду, на другій – другої молекули. У вторинних амінів спостерігаються дрібні відщеплення лігандів. Термічна стійкість комплексів знижується зі збільшенням просторових факторів амінів.

Температура розкладу комплексів Купрум (II) хлориду з бензил- і аліламінами вища, що пов'язано з існуванням нової частки π-дативної взаємодії, яка підвищує міцність зв'язку ліганду з металом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григор'єва А.С. Координаційні з'єднання металів у медицині. Київ: Наукова думка, 1986. 166с.
2. Альберт Э. Металлосвязывающие агенты в химиотерапии: активация металлов путем создания хелатных соединений. *Стратегия химиотерапии*/ под ред. Капланского С.Я. М: Изд-во ин. лит., 1960. С.133-165.
3. Яцимирский К.В. Введение в біонеорганічну хімію. Київ: Наукова думка, 1976. 143с.
4. Эйгорн Г. Неорганическая биохимия. М.: Мир, 1978. 296с.
5. Яцимирский К.В. Біологічні аспекти координаційної хімії. Київ: Наукова думка, 1979. 286с.

6. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975. 67с.
7. Євреїв В.Н. Спектрохимическое исследование комплексов с трис-(оксиметил)-аминометаном. *Координационная химия*, 1978. Т.4, вип.9. С.1402-1406.
8. Роговин З.А., Голбрайт Л.С. Химические преобразования и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979. 206с.
9. Макаров К.А. Иммуобилизованные биопрепараты в медицине. М.: Химия, 1980. 56с.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 213с.
11. Евреев В.Н., Мурашко С.В. Мостиковые медно-кобальтовые комплексы с диэтанол-аминами. *Журнал неорганической химии*, 1976. №21. С.153-157.
12. Берсукер И.Б. Химическая связь в комплексных соединениях. Кишинев, 1962. 132с.
13. Шафранский В.Н. Исследование диоксиаминов кобальта (II) с моноэтаноламином методом ИК – спектроскопии и термогравиметрии. *Журнал неорганической химии*, 1976. №4. С.106-112.
14. Евреев В.Н. Синтез и свойства бис-диэтанламиновых комплексов кобальта. *Журнал неорганической химии*, 1976. №20. С.986-991.
15. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. 557с.
16. Мітрасова О.П. Хімічні основи екології. Київ: Ірпінь, 1999. 440с.

Надійшла до редколегії 05.11.2019.

УДК 664.66.019

DOI 10.31319/2519-2884.35.2019.53

КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ГЕДЗУН Є.О., студент
ПРЕСНОВА Т.В., студент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ФЕРМЕНТУ β-ФРУКТОФУРАНОЗИДАЗА В ПРАКТИЦІ ВИПІКАННЯ ХЛІБА З ПОКРАЩЕНИМИ ОРГАНОЛЕПТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Вступ. Виробництво ферментних препаратів займає одне із провідних місць у сучасній біотехнології й відноситься до галузей, обсяг продукції яких постійно зростає, а сфера застосування неухильно розширюється. Такий швидкий розвиток пов'язаний з тим, що ферменти є високоактивними, нетоксичними біокаталізаторами білкового походження, котрі широко поширені в природі, без них неможливе здійснення багатьох біохімічних процесів і життя в цілому. Одним з найпоширеніших ферментів, який використовується у хлібопеченні, є β-фруктофуранозидаза. Найбільш широко фермент використовується в кондитерській промисловості при виробництві помадкових виробів. Кондитерські вироби швидко черствіють при зберіганні, тому що із втратою вологи спостерігається явище кристалізації сахарози. Якщо в рецептуру додавати β-фруктофуранозидазу, то буде відбуватися повільний гідроліз сахарози вже в готовому виробі. Тому кондитерські вироби будуть мати тривалий час оптимальну консистенцію, і час черствіння сповільниться. Використання цього ферменту в хлібопеченні поліпшує аромат, пористість і зовнішній вигляд хліба. Підвищується якість хлібобулочних виробів і пролонгується термін зберігання продукції [1-8].

Постановка задачі. Метою роботи є удосконалення технології використання ферментного препарату β-фруктофуранозидази в практиці випікання хліба з покращеними органолептичними властивостями.