



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2301854
(22) 05.07.2023
(46) Бюл. 213, 2024
(71) Научно-исследовательский институт ТНУ
(72) Эшова Гулрухсор Бобоназаровна (TJ)
Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна (TJ)
Рахимова Мубаширхон (TJ)
Мираминзода Фарида (TJ)
(73) Эшова Гулрухсор Бобоназаровна (TJ)
Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна (TJ)
Рахимова Мубаширхон (TJ)
Мираминзода Фарида (TJ)
(54) **СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА АЛАНИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**
(56)
1. Патент TJ 295.
2. Малый патент TJ 800
3. Известия вузов. Химия и химическая технология, 2009. - Т. 52. - Вып. 12. - С. 45-47).
4. Патент RU 2616642.
(57) Изобретение относится к химии, в частности, к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава, констант образования аланинатных комплексов меди(II) в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O.

Способ включает титрование двумя рабочими растворами в гальванических элементах, причем тит-

2

руемый раствор с кислой средой титруется щелочным с одинаковыми и постоянными значениями ионных сил раствора, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, построение графика зависимости экспериментальной окислительной функции от pH, по которому определяется общее количество образующихся соединений, состав комплексов определяется анализом экспериментальных кривых ЭДС от pH, pC_{ox} , pC_{red} , pC_L и сопоставлением уравнения окислительной функции от pH, титрование проводят рабочими растворами дополнительно содержащим аланин, которые с помощью медного амальгамированного - электрода первого рода и насыщенного хлорсеребряного - электрода второго рода для измерения ЭДС цепи, и насыщенный хлорсеребряный - стеклянный, для измерения pH среды составляют гальванические элементы, проводят обработку результатов и определяют констант образования методом итерации. Для амальгамирования поверхность медного электрода шлифуют тонкой наждачной бумагой, и промывают дистиллированную воду, обрабатывая для удаления жира с поверхности электрода пастой магния и еще раз тщательно промывают дистиллированную воду, затем поверхность медного электрода проводят амальгамирование погружением его на некоторое время в сосуде, содержащую чистую ртуть.

Изобретение относится к химии координационных соединений и может быть использовано для определения состава и модельных параметров координационных соединений меди(II) в окислительно-восстановительной системе Cu(Hg)-Cu(II)-Ala-H₂O.

Известен «Способ определения состава и констант образования координационных соединений» [1], включающее титрование двумя рабочими растворами при постоянной ионной силе растворов, с использованием гальванических элементов, состоящих из платиновый, хлорсеребряный и стеклянный электроды в гомогенной окислительной восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аспарагиновая кислота.

Недостатком способа является то, что они применимы для окислительно-восстановительных систем, содержащих как Fe(II), так и Fe(III), потенциал которых можно измерить платиновым электродом. Для систем Cu(Hg)-Cu(II) он не пригоден, нужен другой, селективный по отношению к иону двухвалентной меди электрод. Кроме того, недостатком аналога является также дороговизна оборудования, сложная расшифровка результатов, требуемая много времени.

Известен «Способ определения состава глицинатных координационных соединений железа(II) и констант их образования, цель которого достигается тем, что в способе определения состава глицинатных координационных соединений железа (II) и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой титруется щелочным с одинаковыми и постоянными значениями ионных сил раствора), которые со стальным, хлорсеребряным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, определения констант образования методом итерации [2].

Способ основан на использовании при проведении экспериментов в качестве основного электрода - стальной, получении зависимостей электродвижущая сила (ЭДС) системы от имеющихся концентрационных параметров, из определенных стехиометрических коэффициентов составления химических моделей равновесий, расчете констант образования комплексов с помощью окислительной функции методом итерации.

Недостатком является то, что определяют состав и константы только комплексов Fe(0)-Fe(II)-Gly-H₂O.

Известен также способ прямого синтеза аланината меди(II), включающий взаимодействие порошка металлической меди с аланином в воде или диметилформамиде при температуре кипения реакционной смеси в течение 1 часа или при выдерживании указанных реакционных смесей при комнатной температуре в течение 20-30 суток (см. ст. Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. Прямой метод синтеза комплексов меди(II) с аминокислотами в неводных растворителях. При этом выходы комплекса составляют 65-70%, в окисленное состояние переходит 70-72% меди, т.е. предложенный метод является недостаточно эффективным [3].

Существует также «Способ получения аланината меди(II) в присутствии цинка». Способ осуществляют следующим образом. В круглодонную колбу с обратным воздушным холодильником помещают тонкоизмельченный порошок аланина и порошкообразную медь, добавляют диметилформамид в качестве растворителя. Способ отличается тем, что в систему дополнительно вводят порошкообразный цинк в качестве восстановителя. Суспензию нагревают до температуры кипения и выдерживают в течение 2 часов при постоянном перемешивании реакционной смеси. Сине-фиолетовый осадок, образующийся при кипячении смеси, отделяют от горячего раствора декантированием. Затем осадок растворяют в минимальном количестве воды и смесь фильтруют. Водный раствор частично упаривают и после охлаждения, добавляя этиловый спирт, осаждают продукты реакции, которые отфильтровывают. Полученный аланинат меди(II) очищают или перекристаллизацией в минимальном количестве воды, частично упаривая растворы при нагревании до 50°C, или переосаждением из минимального количества воды этиловым спиртом. Затем комплекс отфильтровывают, промывают 3 раза петролейным эфиром, выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение часа и в эксикаторе с безводным Na₂SO₄ в течение суток [4].

Недостатком способа является то, что они применимы для окислительно-восстановительных систем.

В конечном итоге все близкие способы выявления из уровня техники по совокупности существенных признаков не могут приняты в качестве ближайшего аналога.

Целью изобретения является определение состава аланинатных координационных соединений меди (II) и констант их образования с использованием для определения потенциала системы медного амальгамированного электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения состава аланинатных координационных соединений меди(II) и констант их образования, включающее титрование двумя рабочими растворами (титруемый раствор с кислой средой титруется щелочным с одинаковыми и постоянными значениями ионных сил раствора), которые с медным, хлорсеребряным и стеклянным электродами составляют гальванические элементы, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, определения констант образования методом итерации.

Предлагаемый способ основан на использовании при проведении экспериментов в качестве основного электрода – системы медный амальгамированный электрод, получении зависимостей электродвижущая сила (ЭДС) системы от имеющихся концентрационных параметров, из определенных стехиометрических коэффициентов составления химических моделей равновесий, расчете констант образования комплексов с помощью окислительной функции методом итерации.

Для амальгамирования поверхность медного электрода шлифовалась тонкой наждачной

бумагой, промывалась дистиллированной водой, обрабатывалась для удаления жира с поверхности электрода пастой магнезия и еще раз тщательно промывалась дистиллированной водой. Подготовленная таким образом поверхность медного электрода амальгамировалась погружением его на некоторое время в чистую ртуть, находящуюся в сосуде. Оставшиеся на медной пластинке капли ртути растирали фильтровальной бумагой до тех пор, пока амальгама меди не покрывала равномерно всю поверхность. Ртуть, применяемая для амальгамирования, периодически очищалась методом фильтрации и декантации 0.5 % азотной кислотой и водой.

Калибровка медного электрода с целью проверки его подчинения уравнению Нернста заключается в измерении ЭДС первого гальванического элемента в серии растворов, содержащих нитрат меди (II) различной концентрации. Исходные растворы готовились с концентрацией нитрата меди (II) равной 0.04 и нитрата натрия концентрации 4.09 М. Затем из этих растворов готовили растворы, содержащие нитрат меди(II) в заданных пределах.

Для проведения оксидометрических измерений были использованы гальванические элементы, составленные сочетанием трех электродов:

1. Медный амальгамированный - электрод первого рода и насыщенный хлорсеребряный - электрод второго рода для измерения ЭДС цепи.

2. Насыщенный хлорсеребряный – стеклянный, для измерения pH среды.

Постоянство ионной силы достигалась добавлением рассчитанных количеств нитрата натрия и гидроксида натрия.

Первый раствор готовился следующим образом: добавлялись в 25 мл колбы определенные количества растворов L - аланина, нитрата меди(II), нитрата натрия и до метки водой. Таким же способом готовился второй рабочий раствор, отличающийся от первого, тем, что в данном растворе добавлялось рассчитанное количество нитрата натрия и гидроксида натрия. Постоянная температура поддерживается контактным термометром. Титрование раствора в ячейке производится малыми количествами титранта.

Заявленное изобретение поясняется следующими графическими изображениями (Фигурами):

- на **фиг. 1.** Изображена зависимость ЭДС (Е, мВ) системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O от pH при температуре 298,15 К и ионной силе раствора 1,0; C_{Cu}²⁺ = 0,001; C_{Ala} = 0,01 моль/л; Е - экспериментально измеренное значение ЭДС;

pH - показатель ионов водорода.

- на **фиг. 2.** зависимость ЭДС (Е, мВ) от pC_{ox} для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0; C_{Cu}²⁺=0.001; C_L = 0.01 моль/л. Кривые относятся к pH: 1 - 1.60; 2 - 3.50; 3 - 5.50; 4 - 8.40.

Е - экспериментально измеренное значение ЭДС;

pC_{ox} - показатель концентрации окисленной формы металла;

v=2.303RT/F (25 °C, v=59 мВ).

R - универсальная газовая постоянная (R=8.31 Дж/К моль);

F - постоянная Фарадея (F=96500 Кл/моль);

T - температура (Кельвин);

- на **фиг. 3.** зависимость ЭДС (Е, мВ) от pC_L для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0; Кривые относятся к pH: 1- 1.8; 2 - 3.5; 3 - 6.0; 4 - 8.5.

Е - экспериментально измеренное значение ЭДС

v=2.303RT/F (25 °C, v=59 мВ).

R - универсальная газовая постоянная (R=8.31 Дж/К моль);

F - постоянная Фарадея (F=96500 Кл/моль);

T - температура (Кельвин);

C_L - общая концентрации аланина;

- на **фиг. 4.** Зависимости логарифмических значений экспериментальной - f⁰_э (1) и теоретической - f⁰_т (2) окислительной функций от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1.0; C_{Cu}²⁺ = 0.001; C_L = 0.01 моль/л.

Затем титруя первый раствор вторым измерялись значения Е, мВ (ЭДС) гальванического элемента, кривая представлена на фигуре 1.

Ход кривых показывает, что в системе ступенчато образуются аланинаты меди (II) до pH 8.8.

Для определения состава образующихся координационных соединений совместно анализируют экспериментальные наклоны кривых зависимости ЭДС системы от pH, pC_{ox}, - показатель концентрации окисленной формы металла, pC_L - показатель концентрации аланина (фиг. 2, 3).

Анализ наклонов фигура 2 дает количество атомов меда в комплексе на всем интервале pH от 1.8 до 8.5.

Анализ частных производных зависимости ЭДС (Е, мВ) от показателя концентрации аланина pC_L позволил установить число протонированных лигандов (sl), входящих в состав комплексов Cu(II).

Значения экспериментальных наклонов Е от pH, pC_{ox} и pC_L вводятся в таблицу стехиометрических коэффициентов (табл. 1.), по которым составляется химическая модель реакций образования комплексов в рассматриваемой системе (табл. 2.) с численными значениями ядерности комплексных соединений металла, числом протонов в них, количеством координированных лигандов, гидроксильных групп- q, s, l и k, соответственно. Выражение β_{qslk} - обозначает общую константу образования, а индекс qslk полностью соответствует вышеприведенным базисным числам и отражает состав комплексов.

Далее, приступают к расчету констант образования комплексов. Для чего используется окислительная функция Юсупова [1] и составленная химическая модель (табл. 2.). Рассчитывается экспериментальная окислительная функция f⁰_э из результатов экспериментальной зависимости электродвижущей силы Е от pH (фиг. 1) с помощью уравнения:

$$f_{\text{э}}^0 = 1/C_{\text{Cu(II)}} \exp[n/v(E - E^0)] \quad (1)$$

где: Е - экспериментально измеренное значение ЭДС, E⁰ - значение стандартного ЭДС, C_{Cu(II)} - общая концентрации меди(II), n – число электронов,

участвующих в окислительно-восстановительной реакции, $v=2.303RT/F$ (25°C , $v=59$ мВ), R - универсальная газовая постоянная ($R=8.31$ Дж/К моль); F - постоянная Фарадея ($F=96500$ Кл/моль); T - температура (Кельвин); $\exp$ -основание натурального логарифма.

Затем, строится графическая зависимость $f_{\text{Э}}^0$ от рН (фиг. 4.), которая состоит из 4 прямолинейных участков и соответствует общему числу образующихся аланинатных координационных соединений Cu(II) .

Общее выражение теоретической окислительной функции $f_{\text{Т}}^0$ изученной системы имеет вид:

$$f_{\text{Т}}^0 = \frac{1}{C_{\text{Cu(II)}}} \cdot 1 / \left\{ \sum_{q=1}^q \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{1}{q} h \frac{-k}{q}} [M^{(z-e)+}]^{\frac{1}{q}} \right\} \quad (2)$$

Суммирование уравнений отдельных линейных участков даёт общее выражение теоретической окислительной функции – уравнение (3):

$$f_{\text{Т}}^0 = 10^4 / \left\{ \sum_{q=1}^q \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{1}{q} h \frac{-k}{q}} \right\} \quad (3)$$

где: q – число атомов окисленной формы; s – число водородных ионов; l – число атомов лиганда; k – число гидроксильных групп; H – обозначение атома водорода; L – обозначение лиганда; n – степени ионизации лиганда; G_{qslk} – равновесная концентрация координационного соединения; β_{qslk} – константа образования этих соединений; h – активность ионов водорода; $(z-e)^+$ – заряд ионов восстановленной формы металла; $v=2.303RT/F$ (25°C , $v=59$ мВ).

Для расчета $f_{\text{Т}}^0$ использовались численные значения констант устойчивости, определенные при совместном решении уравнений линейных участков в точке их пересечения зависимостей $E - \text{pH}$, $E - \text{pC}_L$.

Значения окислительной функций $f_{\text{Э}}^0$ и $f_{\text{Т}}^0$ имеют число с десятичным основанием, поэтому эти зависимости представлены в логарифмическом виде.

При максимальном приближении кривых зависимости $f_{\text{Э}}^0$ и $f_{\text{Т}}^0$ от рН, находятся истинные значения констант образования (табл. 3.). Все расчеты и статистическая обработка данных проводились на компьютере по программе Excel.

Использование предложенного способа с применением медного электрода позволило определить в водно-аланинатных растворах образование комплексных соединений Cu(II) следующего состава: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{CuHL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ и $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и методом итерации рассчитать истинные значения их констант устойчивости (табл. 3.).

Совпадение экспериментальной ($f_{\text{Э}}^0$) и теоретической ($f_{\text{Т}}^0$) окислительных функций свидетельствует о достоверности установленных составов координационных соединений и рассчитанных констант их устойчивости.

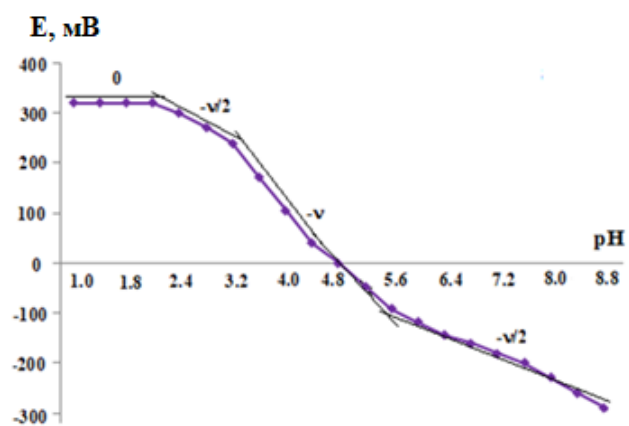
Формула изобретения

1. Способ определения состава аланинатных координационных соединений меди (II) и констант их образования, включающий титрование двумя рабочими растворами в гальванических элементах, причем титруемый раствор с кислой средой титруется щелочным с одинаковыми и постоянными значениями ионных сил раствора, обработку результатов с помощью уравнения окислительной функции и компьютерных программ, построение графика зависимости экспериментальной окислительной функции от рН, по которому определяется общее количество образующихся соединений, состав комплексов определяется анализом экспериментальных кривых ЭДС от рН, pC_{ox} , pC_{red} , pC_L и сопоставлением уравнения окислительной функции от рН, титрование проводят рабочими растворами дополнительно содержащим аланин, которые с помощью медного амальгированного - электрода первого рода и насыщенного

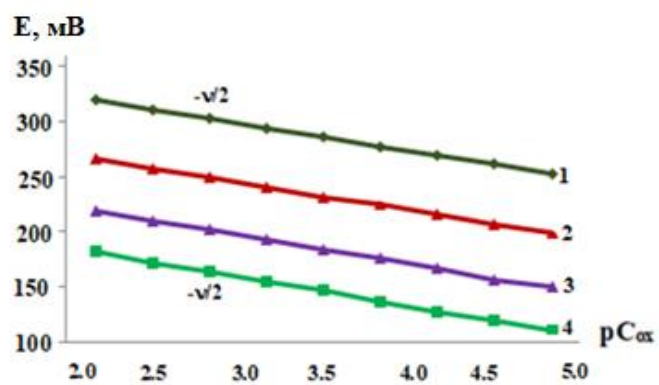
хлорсеребряного - электрода второго рода для измерения ЭДС цепи, и насыщенный хлорсеребряный – стеклянный, для измерения рН среды составляют гальванические элементы, проводят обработку результатов и определяют констант образования методом итерации.

2. Способ по пункту 1 и 2, отличающаяся тем, что для амальгирования поверхность медного электрода шлифуют тонкой наждачной бумагой, и промывают дистиллированной водой, обрабатывая для удаления жира с поверхности электрода пастой магния и еще раз тщательно промывают дистиллированную воду, затем поверхность медного электрода проводят амальгмирование погружением его в сосуде, содержащую чистую ртуть.

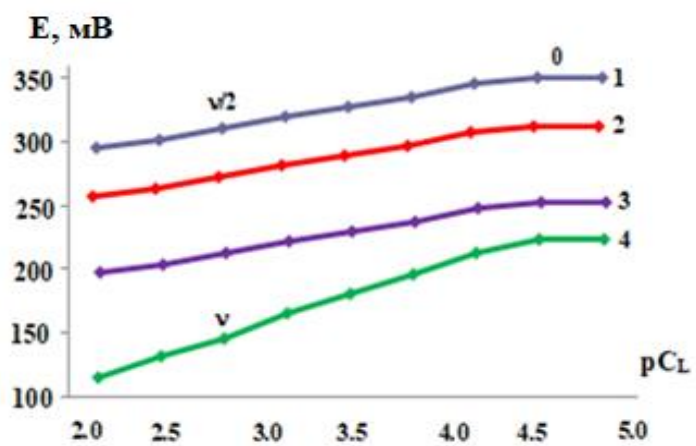
СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА АЛАНИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕДИ(II) И
КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ



Фиг. 1.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА АЛАНИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O для комплексов Cu(II) при температуре 298,15 К и ионной силе раствора 1,0; C_{Cu²⁺} = 0,001; C_{Ala} = 0,01 моль/л

№, п/п	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров			Состав комплексов
	pH	pC _{ox}	pC _L	
1	0	-	-	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺
2	-v/2	-v/2	v/2	[CuHL(H ₂ O) ₃] ²⁺
3	-v	-v/2	v	[Cu(HL)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺
4	-v/2	-v/2	-	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰
5	-v	-v/2	v	[Cu(HL)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺

Таблица 2. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O при температуре 298,15 К и ионной силе раствора 1,0; C_{Cu²⁺} = 0,001; C_{Ala} = 0,01 моль/л

№ п/п	Cu ²⁺	H ⁺	L ⁻	OH ⁻	Состав комплексов	β_{qslk}	Фрагменты уравнений окислительного потенциала системы
	q	s	l	k			
1	1	1	1	0	[CuHL(H ₂ O) ₃] ²⁺	β_{1110}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1110}h^2)$
2	1	1	1	1	[Cu(HL)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺	β_{1111}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2)$
3	1	0	0	2	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	β_{1002}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h)$
4	1	1	2	0	[Cu(HL)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺	β_{1120}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1120}K_1C_{a1}h)$

q – число атомов окисленной формы;

s – число водородных ионов;

l – число атомов лиганда;

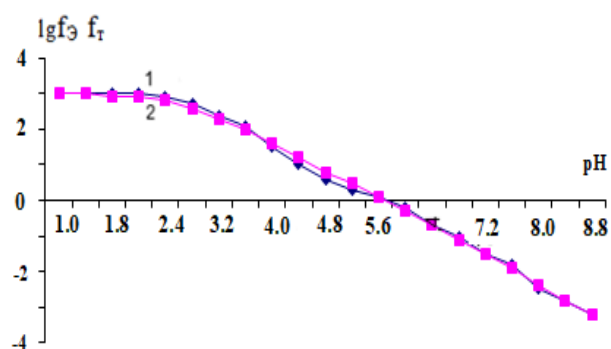
k – число гидроксильных групп; H – обозначение атома водорода; L – обозначение лиганда;

β_{qslk} – константа образования соединений;

h- активность ионов водорода;

v=2.303

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА АЛАНИНАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) И КОНСТАНТ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ



Фиг. 4.

Таблица 3. Модельные параметры координационных соединений системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H₂O при температуре 298.15 К, ионной силе раствора 1,0; C_{Cu²⁺} = 0,001; C_{Ala} = 0,01 моль/л

№ п/п	Область существования комплексов по шкале pH	Состав комплексов	Логарифм константы образования комплексов ($lg\beta_{qslk}$)	α_{max} , %	pH
1	1,0-3,2	[CuHL(H ₂ O) ₃] ²⁺	2,30±0,02	9,96	2,0
2	1,4-7,6	[Cu(HL)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺	0,59±0,01	37,3	3,2
3	1,4-8,0	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	-4,06±0,08	61,7	3,6
4	4,4-8,8	[Cu(HL)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺	8,95±0,08	99,7	8,8

$lg\beta_{qslk}$ - логарифм константа образования соединений;

α_{max} - максимальная степень накопления;

pH - показатель ионов водорода.

Компьютерный набор: Газиев М.Х.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		