

УДК 546.831+547.466+541.486

ХИМИЯ

З. И. ПРОЗОРОВСКАЯ, С. С. КАЛИНИНА, Л. Н. КОМИССАРОВА,
К. И. ПЕТРОВ, академик Викт. И. СПИЦЫН

СОЕДИНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ГЛИЦИНОМ И СЕРИНОМ

Литературные данные о соединениях циркония с глицином и серином отсутствуют. Между тем исследование свойств и строения подобных соединений представляет несомненный теоретический интерес, так как позволяет определить зависимость способа координации лиганда от характера и взаимного расположения его функциональных групп. Кроме того, не исключена возможность использования этих соединений в аналитической химии циркония.

Соединения циркония с глицином и серином были получены осаждением ацетоном из водных растворов хлорокиси циркония (0,5 *M*) и соответствующих кислот (1,0 *M*) при различных молярных соотношениях компонентов (1:1, 1:2, 1:3, 1:4). Синтезированные вещества анализировали на содержание металла — весовым методом в виде ZrO_2 , углерода, водорода, азота — методом элементного анализа, хлора — весовым методом в виде хлорида серебра, а также по методу Фольгарда. Количество OH-групп определяли по известной методике (1) путем титрования соединений 0,1 *N* HCl в присутствии KF. Из полученных данных (табл. 1) следует, что в зависимости от соотношения компонентов в исходном растворе состав синтезированных соединений циркония с глицином и серином изменяется. Он может быть выражен общей формулой $Zr_2O(OH)_8Cl_6 \cdot nHA \cdot mH_2O$, где HA — молекула лиганда, $n = 4 \div 12$ для HGI, $n = 4 \div 10$ для HSer. Интересно отметить, что сумма числа молекул HA (n) и H_2O (m) остается постоянной и равной 14.

Большая часть образцов представляла собой плохо закристаллизованные вещества и лишь некоторые образцы дали удовлетворительные рентгенограммы. Отсутствие на них линий, соответствующих хлорокиси циркония и свободным кислотам, подтверждает индивидуальность выделенных соединений. Они термически неустойчивы и начинают разлагаться при $\sim 60-100^\circ$. Как следует из данных элементного анализа продуктов, полученных путем выдерживания исходных соединений до постоянной массы при соответствующих температурах, в этом температурном интервале происходит полное обезвоживание соединений (рис. 1, табл. 2).

Кривые дегидратации соединений циркония с серином и глицинатов циркония аналогичны. Удаление молекул воды у соединений циркония с глицином и серином происходит в одну стадию, причем интервал температур, соответствующий удалению воды, смещается от $100-120^\circ$ (для 10-водных соединений) до $60-70^\circ$ (для 2—4-водных соединений). По-видимому, это явление связано с наличием в высоководных соединениях

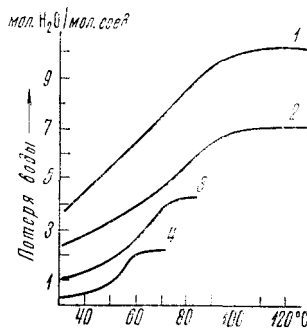


Рис. 1. Термогравиметрические кривые соединений циркония с глицином: 1 — $Zr_2O(OH)_8Cl_6 \cdot 4nHA \cdot 10H_2O$, 2 — $Zr_2O(OH)_8Cl_6 \cdot 7nHA \cdot 7H_2O$, 3 — $Zr_2O(OH)_8Cl_6 \cdot 10nHA \cdot 4H_2O$, 4 — $Zr_2O(OH)_8Cl_6 \cdot 12nHA \cdot 2H_2O$.

Таблица 1

Результаты анализов синтезированных соединений циркония с глицином и серином

Молярн. соотн. компо- нент	Соединение	Найдено, масс. %					$\frac{\text{г-экв OH}}{\text{г-ат Zr}}$	Вычислено, масс. %					$\frac{\text{г-экв OH}}{\text{г-ат Zr}}$	Т. нач. разл., * °C
		Zr	C	H	N	Cl		Zr	C	H	N	Cl		
1:1	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30,2	7,92	3,97	4,62	17,6	2,13	30,0	8,02	4,22	4,38	17,3	2,00	300
1:2	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 7\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	26,4	12,2	4,12	7,12	15,4	2,05	26,7	12,5	4,09	6,80	15,60	2,00	300
1:3	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 10\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23,5	15,4	4,25	9,02	13,7	1,98	23,1	15,1	4,32	9,27	13,6	2,00	300
1:4	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 12\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,9	17,2	4,32	10,1	12,8	2,10	22,1	17,1	4,48	10,4	13,1	2,00	290
1:1	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HSer} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	27,4	10,8	4,24	4,24	16,0	2,09	27,8	10,8	4,32	3,98	16,3	2,00	300
1:2	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HSer} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	24,2	14,3	4,39	5,58	14,1	2,13	24,3	14,6	4,53	5,37	14,5	2,00	280
1:3	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HSer} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,7	17,1	4,53	6,67	12,7	1,98	22,0	17,4	4,56	6,53	12,6	2,00	300
1:4	$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 10\text{HSer} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20,1	19,1	4,54	7,19	11,8	2,02	19,7	19,4	4,64	7,55	11,5	2,00	300

* Температура начала разложения органической части молекулы.

Таблица 2

Результаты анализов промежуточных продуктов, полученных при термическом разложении некоторых соединений циркония

Соединение	Т-ра, °C	Найдено, масс. %					$\frac{\text{г-экв OH}}{\text{г-ат Zr}}$	Вычислено, * масс. %					$\frac{\text{г-экв OH}}{\text{г-ат Zr}}$
		Zr	C	H	N	Cl		Zr	C	H	N	Cl	
$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	110	35,9	8,95	2,98	5,55	20,3	1,96	35,5	9,32	2,72	5,43	20,7	2,00
$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 10\text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70	24,1	16,5	3,28	9,51	14,9	2,08	24,7	16,2	3,92	9,47	14,4	2,00
$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 4\text{HSer} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100	32,0	12,7	3,62	4,78	17,9	2,12	31,7	12,5	3,13	4,87	18,5	2,00
$\text{Zr}_4\text{O}(\text{OH})_8\text{Cl}_6 \cdot 8\text{HSer} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70	23,5	17,8	4,25	7,08	14,0	1,98	23,3	18,3	4,07	7,15	13,5	2,00

* Вычислено для полностью обезвоженных соединений.

Числовые числа (см^{-1}) максимумов основных полос поглощения HA , NaA , Zr

HCl	NaCl	$\text{Zr} - \text{HCl}$ 1:2	HSer	NaSer	$\text{Zr} - \text{HSer}$ 1;2	Отнесение частот
507	450	500	435	410	450	$\rho(\text{COO})$, $\omega(\text{COO})$,
	520	550		450	470	
610	625	590	530	535	505	$\delta(\text{COO})$, $\nu_{\text{Zr}-\text{O}}$,
	690	655			580	
700	700	680	615	625	620	$\delta_{\text{цикла}}$
		715			650	
1420	1410	1418	1415	1415	—	$\nu_{\text{s}}^{\text{CO}}$
1615	1605	1610	1620	1585	1620	$\nu_{\text{as}}^{\text{CO}}$
—	1635	1635 пл.	—	1610 пл.	1630 пл.	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
—	3310	3200—	3200	3300	3200—	ν_{OH}
	3350	3400	3450	3350	3350	

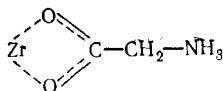
большого числа межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Повышение температуры до $280-320^\circ$ (табл. 1) приводит к разложению соединений, которое сопровождается удалением органической части молекулы и образованием при температуре выше 800° моноклинической двуокиси циркония.

Для выяснения характера координации органических лигандов и возможности существования в структуре соединений цирконийной группировки были изучены и.к. спектры полученных соединений. Отнесение наблюдаемых частот полос поглощения в и.к. спектрах глицинатов циркония и обсуждение результатов проводилось согласно работам (²⁻⁵), в которых изучались и.к. спектры глицинатов переходных металлов и кислых триглицинатов р.з.э. Отнесение некоторых характеристических частот в и.к. спектрах соединений циркония с серином проводилось путем их сравнения со спектром соответствующей кислоты, описанным в литературе (⁶).

Частоты основных обсуждаемых полос поглощения и.к. спектров синтезированных соединений, а также соответствующих кислот и их натриевых солей, представлены в табл. 3.

Сравнение и.к. спектров поглощения глицина и глицинатов циркония в области валентных симметричных и асимметричных колебаний карбоксильной группы показало, что общий характер спектров сохраняется при переходе глицина к комплексам циркония. Поэтому можно предположить, что в соединениях циркония молекулы глицина также имеют бетайновое строение. Поскольку в таком случае координация через атом азота исключается, то можно полагать, что молекулы глицина связаны с цирконием через атомы кислорода.

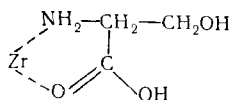
Сравнение и.к. спектров полученных нами глицинатов циркония со спектром описанного в литературе кислого триглицината неодиима $\text{NdCl}_3 \cdot (\text{HCl})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (⁵), для которого доказана на основе рентгеноструктурных исследований координация глицина через атомы кислорода (⁷), свидетельствовало об аналогии спектров в области $1700-800 \text{ см}^{-1}$. Это находится в полном соответствии с высказанной гипотезой о способе координации глицина через атомы кислорода в полученных нами соединениях:



Характер и.к. спектра серина позволяет отметить, что в его молекуле, по-видимому, частично нарушена бетайновая структура, так как полоса

валентного симметричного колебания карбоксилатной группы — слабая, узкая, по сравнению с сильной полосой в его натриевой соли; в то же время, полоса асимметричного валентного колебания смещена в более высокочастотную область. Такое нарушение равноценности связи СО в карбоксилатной группе кислоты может быть объяснено, вероятно, делокализацией протона NH_3 -группы за счет индукционного эффекта, обусловленного наличием ОН-группы в молекуле серина.

В и.к. спектрах соединений циркония с серином общий характер полос поглощения в области $\sim 1700\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ такой же, как в спектре серина; наблюдается резкое уменьшение по сравнению со спектром натриевой соли интенсивности полосы валентного симметричного колебания карбоксилатной группы, вплоть до ее исчезновения, и в то же время сохраняется интенсивная сложная полоса в области 1620 см^{-1} . Достаточно низкое положение этой полосы $\nu_{\text{as}}^{\text{CO}}$ не дает, однако, возможности отнести ее к колебанию чистой двойной связи $\text{C}=\text{O}$ и указывает на взаимодействие группы $\text{C}=\text{O}$ с металлом. Все это свидетельствует, по-видимому, о принципиально ином характере координации серина по сравнению с глицином:



В и.к. спектрах всех синтезированных соединений не наблюдается появление каких-либо новых (по сравнению со спектрами кислот и их натриевых солей) узких, интенсивных полос поглощения в области $1000\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Это позволяет сделать вывод об отсутствии цирконильных группировок $\text{Zr}=\text{O}$ в полученных соединениях.

Характер полос поглощения валентных колебаний ОН-связей ($3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) указывает на наличие в структурах изучаемых соединений сильных водородных связей межмолекулярного характера. Полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, маскируются в спектрах, по-видимому, сложной полосой валентного асимметричного колебания карбоксилатной группы.

В и.к. спектрах соединений циркония с глицином и серином не обнаружено полос поглощения в области $328\text{--}290\text{ см}^{-1}$, которые можно было бы отнести к валентным колебаниям связи $\text{Zr}-\text{Cl}$ (⁵), т. е. в рассматриваемых соединениях хлор не связан непосредственно с атомом циркония.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что наличие ОН-группы в молекуле серина в β -положении к карбоксильной группе приводит к нарушению его бетаиновой структуры, что вызывает существенное изменение характера координации серина цирконием по сравнению с глицином. Координация последнего в полученных соединениях осуществляется через ионизированную карбоксильную группу.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Зайцев, Г. С. Бочкарев, ЖНХ, 7, 795 (1962). ² Ю. С. Варшавский, Е. Н. Инькова, А. А. Гринберг, ЖНХ, 8, 2659 (1963). ³ А. В. Аблов, Л. Ф. Чапурина, И. Н. Проскина, ЖНХ, 12, 499 (1967). ⁴ R. Condrate, K. Nakamoto, J. Chem. Phys., 42, 2590 (1965). ⁵ Л. С. Суханова, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, ЖНХ, 15, 1494 (1970). ⁶ М. А. Салимов, В. А. Пчелин, А. В. Керимбеков, ЖФХ, 37, 2285 (1963). ⁷ К. Ф. Беляева, М. А. Порай-Кошиц и др., ЖСХ, 10, 557 (1969). ⁸ I. R. Beattie, M. Webster, J. Chem. Soc., 1964, 3507.