

УДК 543. 386

Е.П. Комова, Е.В. Скоробогатова, А.П. Арбатский, В.Р. Карташов

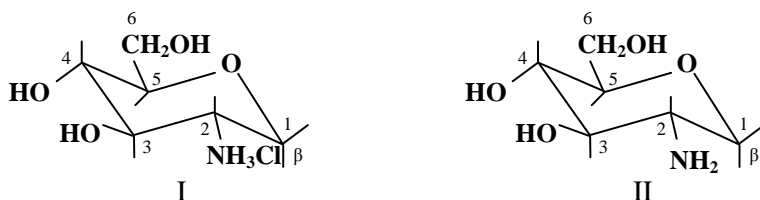
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСОВ ГЛЮКОЗАМИНА С ИОНАМИ D-МЕТАЛЛОВ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Установлено комплексообразование глюкозамина, содержащего 27% аминогрупп в непротонированной форме с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Методом электронной спектроскопии подтверждено, что лигандами в образующихся комплексах являются глюкозамин и гидрохлорид глюкозамина, а образование координационной связи осуществляется за счет атомов азота и кислорода лигандов. Определены составы образующихся комплексов.

*Ключевые слова:* глюкозамин, d-металлы, комплексообразование.

Ранее в работах [1, 2] было установлено взаимодействие гидрохлорида глюкозамина (I), в котором аминогруппы находятся в протонированном состоянии, с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и отсутствие его взаимодействия с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

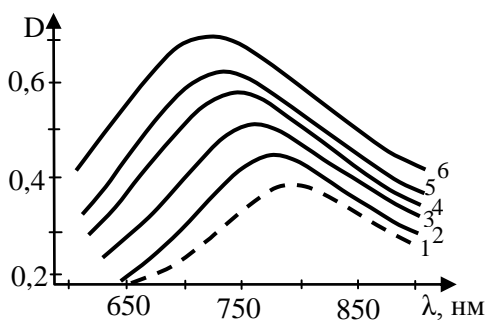


Известно, что глюкозамин (II) в растворах – достаточно нестабильное соединение и легко подвергается различного рода окислительным процессам. Но исследование комплексообразования глюкозамина с ионами d-металлов представляет большой интерес, поскольку  $-\text{NH}_2$  группа - лиганд более сильного кристаллического поля.

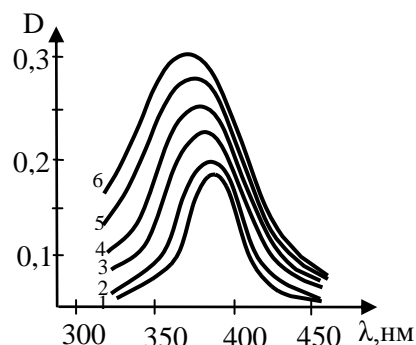
В литературе имеются весьма немногочисленные и противоречивые сведения о взаимодействии глюкозамина с ионами металлов. Глюкозамин имеет кроме атомов кислорода донорный атом азота, для которого можно ожидать образования различного типа комплексов, в том числе и хелатных с участием атомов кислорода и азота. Однако согласно данным полярографических исследований [3] глюкозамин в водном растворе образует лишь незначительное количество комплексов с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . С другой стороны, согласно данным потенциометрических и спектральных исследований, глюкозамин в водных растворах в интервале pH 6-9 [4] взаимодействует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием комплексов состава лиганд : металл = 2:1. Предполагается образование двух типов комплексов с участием в образовании донорно-акцепторной связи либо двух атомов азота  $-\text{NH}_2$  групп глюкозамина, либо группы  $-\text{NH}_2$  и атома  $\text{O}^-$  из депротонированной гидроксильной группы при повышенных значениях pH. Это предположение согласуется и с данными работ [5, 6], где показано, что при взаимодействии ряда ионов металлов с углеводами комплексообразование в кислой и слабокислой среде происходит только с участием полуацетального кислорода углевода. Ранее нами в работе [7] подобные взаимодействия наблюдались для хитозана, который взаимодействует с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе 0.2 М уксусной кислоты, где аминогруппа частично протонирована. Было показано, что координация ионов металлов с лигандом может осуществляться за счет аминогрупп как в протонированном ( $-\text{NH}_3^+$ ), так и в непротонированном ( $-\text{NH}_2$ ) состоянии.

В данной работе приведены результаты исследования взаимодействия глюкозамина(II) с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе при рН, равном 7,8.

В работе был использован гидрохлорид глюкозамина (молекулярная масса 215,64, содержание основного вещества в образце не менее 98%). Глюкозамин получали частичной нейтрализацией раствора гидрохлорида глюкозамина гидроксидом натрия до значения рН, равного 7,8, что соответствует образованию 27% непротонированных  $-\text{NH}_2$  групп. В пределах этих значений рН ионы металлов существуют в виде аквакомплексов примерно до 80% [8]. Соли металлов использовали в виде кристаллогидратов соответствующих нитратов марки ч.д.а. Концентрации солей в водных растворах определяли по общепринятым методикам [9], а содержание глюкозамина в растворах определяли методом, описанным в работе [10]. Реакции проводили при начальных концентрациях лиганда ( $[\text{L}]_0$ ), в расчете на исходный гидрохлорид глюкозамина, и ионов металлов ( $[\text{M}^{2+}]_0$ ) от 0,02 до 0,08 моль/л ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). Соотношения  $[\text{L}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$  изменяли от 1:4 до 4:1. Постоянную ионную силу растворов поддерживали добавкой  $\text{NaClO}_4$ . Исследование реакционных смесей в растворе проводили методом электронной спектроскопии на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн 340-1100 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, а также методом кондуктометрического анализа титрованием реакционных смесей раствором  $\text{NaOH}$  на кондуктометре Импульс КЛ-2.

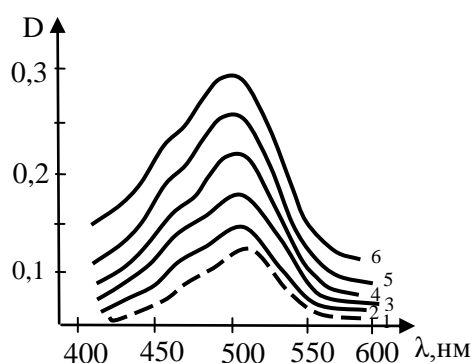


**Рис. 1.** Электронные спектры раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,03 моль/л (1) и его смесей с глюкозамином при концентрации лиганда 0,03 моль/л (2), 0,06 моль/л (3), 0,09 моль/л (4), 0,12 моль/л (5) и 0,15 моль/л (6) (0,5 М  $\text{NaClO}_4$ )



**Рис. 2.** Электронные спектры раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,03 моль/л (1) и его смесей с глюкозамином при концентрации лиганда 0,03 моль/л (2), 0,06 моль/л (3), 0,09 моль/л (4), 0,12 моль/л (5) и 0,15 моль/л (6) (0,5 М  $\text{NaClO}_4$ )

На рис. 1-3 приведены электронные спектры поглощения раствора частично протонированного глюкозамина с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  при постоянной начальной концентрации ионов металлов и различных концентрациях лиганда. Наблюдается смещение максимумов полос поглощения в коротковолновую область и происходит усиление их интенсивности. Подобные явления происходят при замещении в координационной сфере аквакомплекса ионов металлов аквалиганда на глюкозаминный лиганд, поскольку шестикоординационные аминокомплексы поглощают при более коротких длинах волн, чем аквакомплексы [11]. При замещении одного аквалиганда на лиганд с аминогруппой это смещение должно составлять около 6,6-6,8 нм, что и наблюдается в приведенных электронных спектрах. Эти данные указывают на участие в комплексообразовании



**Рис. 3.** Электронные спектры раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,03 моль/л (1) и его смесей с глюкозамином при концентрации лиганда 0,03 моль/л (2), 0,06 моль/л (3), 0,09 моль/л (4), 0,12 моль/л (5), 0,15 моль/л (6), (0,5 М  $\text{NaClO}_4$ )

глюкозамина, который образуется при нейтрализации гидрохлорида глюкозамина гидроксидом натрия.

Эффективное взаимодействие компонентов раствора, на которое указывают изменения в электронных спектрах, подтверждено и данными кондуктометрического анализа, причем не только для ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , но и  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (табл. 1). Равновесные количества реагентов определяли, как описано в работах [12, 13], по полученным данным рассчитывали степень превращения лиганда ( $x_L$ ) и ионов металлов ( $x_M$ ) в комплекс. При взаимодействии глюкозамина с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  компоненты реакционной смеси кондуктометрическим титрованием отдельно не определяются, что может указывать на практически полное связывание иона металла данным лигандом.

Таблица 1

Степень превращения лиганда и ионов металлов в комплекс в реакциях частично протонированного глюкозамина с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

$[\text{L}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$	$\text{Co}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$	
	$x_M$	$x_L$	$x_M$	$x_L$	$x_M$	$x_L$	$x_M$	$x_L$
4:1	0,36	0,38	0,49	0,51	0,47	0,76	0,54	0,53
3:1	0,37	0,36	0,44	0,42	0,45	0,72	0,52	0,49
2:1	0,34	0,36	0,41	0,43	0,40	0,72	0,48	0,47
1,4:1	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,71	0,44	0,45
1:1	0,35	0,39	0,37	0,39	0,38	0,68	0,45	0,43
1:1,4	0,23	0,32	0,36	0,33	0,34	0,70	0,42	0,40
1:2	0,26	0,30	0,33	0,32	0,30	0,69	0,43	0,42
1:4	0,22	0,29	0,31	0,31	0,29	0,66	0,41	0,40

По данным электронной спектроскопии определяли составы образующихся комплексов. На рис. 4, 5 приведены зависимости оптической плотности ( $D$ ) от соотношения  $[\text{L}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$  в реакциях глюкозамина с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

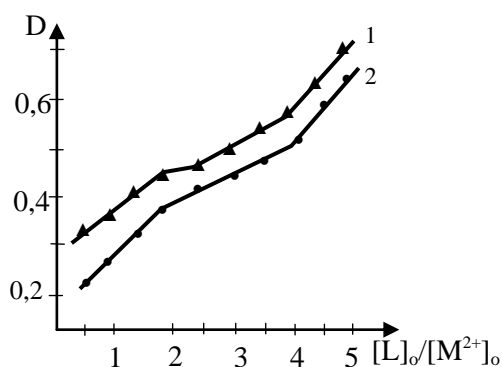


Рис. 4. Зависимости оптической плотности ( $D$ ) электронных спектров поглощения от  $[\text{L}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$  при  $\lambda$  760 нм (1) и 700 нм (2) для смесей глюкозамина с  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,03$  моль/л

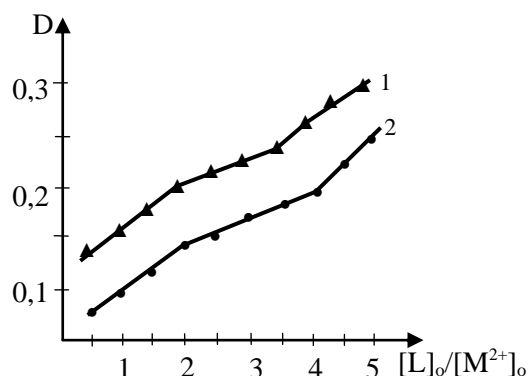
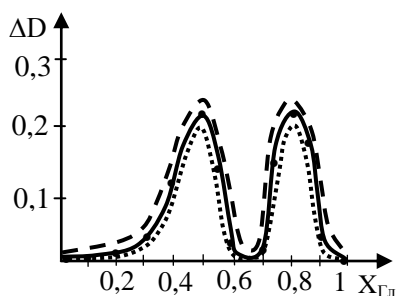


Рис. 5. Зависимости оптической плотности ( $D$ ) электронных спектров поглощения от  $[\text{L}]_0/[\text{M}^{2+}]_0$  при  $\lambda$  380 нм (1) и 360 нм (2) для смесей глюкозамина с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  при  $C_{\text{Ni(II)}} = 0,03$  моль/л

Полученные зависимости имеют изломы, указывающие на то, что при взаимодействии частично протонированного глюкозамина с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в обоих случаях образуется два типа комплексов, имеющих состав лиганд : металл – 2:1 и 4:1. Составы комплексов при взаимодействии глюкозамина с ионами  $\text{Co}^{2+}$  определяли методом Жоба-Остромысленского. На рис. 6 приведены зависимости приращения оптической плотности ( $\Delta D$ ) от мольной доли реагента, в данном случае глюкозамина ( $X_{\text{Гл}}$ ). Положения максимумов

полученных зависимостей указывают на образование комплексов в реакции глюкозамина с ионами  $\text{Co}^{2+}$  состава лиганд:металл - 1:1 и 4:1.



**Рис. 6.** Зависимость приращения оптической плотности ( $\Delta D$ ) от мольной доли глюкозамина для смесей глюкозамина с  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  при  $\lambda$  490 нм (—), 505 нм (···) и 520 нм (--)

Особенность электронного спектра глюкозамина с  $\text{Co}^{2+}$  (рис. 3), имеющего явно выраженную структуру перекрывающихся полос [14] дает основание предполагать, что комплекс имеет структуру октаэдра с тетрагональным искажением [11]. Вероятно, такую же структуру имеет комплекс с  $\text{Cd}^{2+}$ . Исходя из данных электронной спектроскопии и кондуктометрического анализа можно полагать, что одним из лигандов в комплексах частично протонированного глюкозамина с ионами всех исследуемых металлов является глюкозамин, который координируется с ионом металла за счет неподеленной электронной пары атома азота аминогруппы. Вторым лигандом может быть также глюкозамин, но расчетным путем, основываясь на данных табл. 1 и с учетом доли свободных  $\text{NH}_2$ -групп, было показано, что количества глюкозамина в смеси с гидрохлоридом глюкозамина недостаточно для такой координации. Поэтому вторым лигандом

может быть только гидрохлорид глюкозамина, а комплексообразование в исследуемых системах может осуществляться с участием атомов кислорода гидроксильных групп и углеводного кольца гидрохлорида глюкозамина.

Кроме того, учитывая, что в реакции с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  очень высока степень связывания смешанного лиганда (табл. 1) и что ионы этого металла образуют комплекс с гидрохлоридом глюкозамина [1], можно полагать, что при взаимодействии глюкозамина с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  образуются два комплекса состава 2:1. В одном из них лигандами являются глюкозамин и гидрохлорид глюкозамина, координация осуществляется, как описано ранее. В другом комплексе можно полагать, что в качестве обеих молекул лиганда выступает гидрохлорид глюкозамина. Одна из координационных связей образуется в результате взаимодействия иона металла с атомом кислорода углеводного кольца гидрохлорида глюкозамина, поскольку его донорная способность выше атомов кислорода гидроксильных групп, и он стерически более доступен. Координация второго лиганда, осуществляется, по-видимому, за счет водородных связей между атомами водорода гидрохлоридного иона и аквалигандами цинка.

### Выводы

1. Установлено комплексообразование при взаимодействии ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  со смесью глюкозамина и гидрохлорида глюкозамина в соотношении 1:2,7 % мол.
2. Определены составы образующихся комплексов смешанного лиганда с ионами металлов в соотношении лиганд : металл - 2:1 и 4:1 для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , 1:1 и 4:1 для ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , 2:1 для ионов  $\text{Zn}^{2+}$ .
3. Показано, что лигандами в образующихся комплексах с ионами всех исследуемых металлов являются гидрохлорид глюкозамина и глюкозамин; в образовании координационной связи участвуют атомы азота и кислорода данных лигандов; комплексообразование ионов металлов с лигандами осуществляется за счет аминогрупп как в протонированном ( $^+\text{NH}_3$ ), так и в непротонированном ( $-\text{NH}_2$ ) состоянии, и с участием атомов кислорода гидроксильных групп и углеводного кольца гидрохлорида глюкозамина.

### Библиографический список

1. **Скоробогатова, Е.В.** Исследование взаимодействия гидрохлорида хитозана и гидрохлорида глюкозамина с ионами d-металлов в водных растворах / Е.В. Скоробогатова, Е.П. Трактина, И.И. Гринвальд и др. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: матер. 9 Междунар. конф. – Ставрополь. 2008. С. 99–102.

2. **Комова, Е.П.** Координационные взаимодействия глюкозамина, хитозана и гидрохлоридов с ионами d-металлов в водных растворах: дисс. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород. 2008. – 107 с.
3. **Urbanska, J.** Polarographic studies on the complexation of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with D-glucosamine and D-galactosamine / J. Urbanska, H. Kozlowski, A. Delannoy, J. Hennion // J. Anal. Chim. Acta. 1988. Vol. 207. N 1. P. 85-94.
4. **Месера, G.** Copper(II) complexation by D-glucosamine. Spectroscopic and potentiometric studies / G. Mesera [et al.] // Inog. Chim. Acta. 1985. Vol. 107. N 1. P. 45-48.
5. **Крупенский, В.И.** О комплексообразовании переменно-валентных металлов с ксилозой и глюкозой в кислой среде / В.И. Крупенский, И.И. Корольков, Т.В. Долгая // Химия древесины. 1977. № 1. С. 92-94.
6. **Крупенский, В. И.** О дегидратации моносахаридов под влиянием солевых катализаторов / В.И. Крупенский, И.И. Корольков, Т.В. Долгая // Журнал прикладной химии. 1977. Т. 50. № 6. С. 1334-1337.
7. **Комова, Е.П.** Взаимодействие хитозана с ионами некоторых d-металлов в водном растворе уксусной кислоты / Е.П. Комова, Е.В. Скоробогатова, А.П. Арбатский, В.Р. Карташов // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. 2012. № 2 (95). С. 252-257.
8. **Назаренко, В.А.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, С.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 197 с.
9. **Шарло, Г.** Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – М.: Химия, 1966. – 975 с.
10. **Арбатский, А.П.** Исследование химических свойств хитозана титриметрическим методом / А.П. Арбатский, Е.П. Трактина, Л.А. Смирнова // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. Вып. 2. С. 272-274.
11. **Ливер, Э.** Электронные спектры неорганических соединений: [пер. с англ. под ред. А.Ю. Цивадзе] / Э. Ливер. – М.: Мир, 1967. Ч. 2. – 443 с.
12. **Скоробогатова, Е. В.** Взаимодействие солей никеля (II) и кобальта (II) с гидрохлоридом и ацетатом хитозана в водных растворах / Е.В. Скоробогатова [и др.] // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 672-677.
13. **Нудьга Л.А.** Алкилирование хитозана / Л.А. Нудьга, Е.А. Плиско, С.Н. Данилов // Журнал общей химии. 1973. Т. 43. № 12. С. 2752-2756.
14. **Свердлова, О.В.** Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Л.: Химия, 1985. – 247 с.

*Дата поступления  
в редакцию 30.04.2013*

**E.P. Komova, E.V. Skorobogatova, A.P. Arbatsky, V.R. Kartashov**

## DEFINITION OF STRUCTURE THE GLYCOSAMINE WITH D-METALL IONS COMPLEXES

Nizhniy Novgorod state technical university n.a. R.Y. Alexeev

**Purpose:** To establish the glycosamine complex formation in a water solution with ions of cobalt, nickel, zinc, cadmium, copper. To define a structures of being formed complexes.

**Design/methodology/approach:** The analysis of reactionary mixes by the konduktometric method titration of a sodium hydroxide. Reception of electronic spectrum from reactionary mixes solutions by the electronic spectroscopy method.

**Findings:** Participation in formation of coordination communication nitrogen atoms of amino groups in protonated and in not protonated condition and oxygen atoms of hydroxyl groups and a carbohydrate ring of the ligands is established. The structures of being formed complexes are defined.

**Research limitations/implications:** The given work results can be used, for example, in biologically-active additives on glycosamine basis productions.

**Originality/value:** The structures of glycosamine complexes with d-metals ions in a water solution are defined and probable schemes of a complex formation are offered.

*Key words:* glycosamine, d-metals, a complex formation.