

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИТРАТОВ ЦИНКА, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Н.А. Кочеткова¹, А.А. Шапошников¹,
А.В. Хмыров², Е.А. Шенцева¹,
Л.Р. Закирова¹**

¹ Белгородский государственный университет
Россия, 308015, Белгород,
ул. Победы, 85

² Белгородская государственная сельскохозяйственная академия
Россия, 308503,
Белгородская обл.,
Белгородский р-он,
п. Майский, ул. Вавилова, 1

Изучены ИК-спектры цитратов цинка, марганца, кобальта, закисного железа, полученных при взаимодействии лимонной кислоты с карбонатами марганца, кобальта, закисного железа и оксидом цинка в молярном соотношении 2:3.

Ключевые слова: цитраты металлов, координационные комплексы, ИК-спектры.

Введение

Для восполнения дефицита микроэлементов в кормах особый интерес представляет использование хелатных комплексов микроэлементов с органическими кислотами – участниками процессов метаболизма в организме, в частности с лимонной кислотой. В настоящее время накоплен положительный опыт использования комплексных солей биометаллов с лимонной кислотой в производстве и использовании премиксов.

Лимонная (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая) кислота содержит донорно-активные группы: три карбоксильных и одну гидроксильную группу. Соответственно, в зависимости от условий реакции (прежде всего *pH*), при взаимодействии с катионами макро- и микроэлементов лимонная кислота может проявлять свойства моно-, би-, три- и тетраденатного лиганда. В результате такого взаимодействия можно получать различные по составу и структуре соединения, которые по разному могут влиять на продуктивные и биохимические свойства живых организмов.

Практический интерес вызывают данные о структуре получаемых в производстве премиксов цитратов биогенных металлов, т.к. уже доказано их положительное влияние на продуктивность животных, что, в свою очередь, обеспечивает экономический эффект.

Материал и методы

Необходимые для исследования железа, цинка, кобальта, марганца цитраты были наработаны в лаборатории ООО «Агробιοкорм», производителя премиксов на основе цитратов микроэлементов. Синтез исследуемых соединений осуществляли в соответствии с технологией действующего производства действием карбонатов железа, кобальта, марганца и оксидом цинка на раствор эквимолекулярного количества лимонной кислоты. Расчет реагентов вели исходя из соотношения 3 моля соли биометалла на 2 моля лимонной кислоты. *pH* окончания реакции для цитратов кобальта, марганца и цинка – 6.0-6.5; для цитрата закисного железа 3.5-4.0. Цитраты кобальта, марганца и цинка, после выпадения в осадок из реакционной массы, отделялись фильтрацией, промывались водой. Цитрат железа довольно хорошо растворимое в воде соединение. Из реакционной массы его «высаливали» ацетоном.

Структура получаемых цитратов идентифицировалась на основании содержания в получаемом продукте металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии, на осно-



вании данных инфракрасной спектроскопии (диски с KBr), данными C, H-элементного анализа.

В таблице 1 приведены характеристики исследуемых цитратов.

Исследование ИК-спектров.

Исследованы инфракрасные (ИК) спектры поглощения в твердом состоянии (диски с KBr) четырех образцов металло-комплексов лимонной кислоты. Спектры записаны на ИК-спектрометре Shimadzu FTIR-8000 с Фурье-преобразователем. Для сравнения в аналогичных условиях получены спектры лимонной кислоты и тринатрий цитрата.

Таблица 1

Свойства цитратов Mn, Zn, Fe, Co

№ п/п	Наименование	Формула	Молекулярная масса	Цвет	Содержание металла теоретическое, %	Содержание металла в полученном цитрате, %
1	Кобальт лимоннокислый	$Co_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$	591.02	Розовый, аморфный порошок	29.9	28.2
2	Железо лимоннокислое (закисное)	$Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O$	563.78	Зеленоватый, аморфный порошок	29.7	27.9
3	Цинк лимоннокислый	$Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 2H_2O$	610.34	Белый аморфный порошок	32.15	31.6
4	Марганец лимоннокислый	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2$	543.02	Светлорозовые кристаллы	30.35	28.46

Так как полученные образцы представляют собой кристаллогидраты (кроме цитрата марганца), то перед снятием спектра в KBr их высушивали при 150°C до постоянной массы, а затем выдерживали в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 в течение 48 часов. Основные характеристические частоты исследуемых образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристические частоты инфракрасных спектров лимонной кислоты, цитратов натрия, цинка, марганца, кобальта, железа

Наименование исследуемого соединения	ν OH- группы карбоновых кислот, cm^{-1}		ν OH- спиртовой группы			ν CH	ν C=O карбонильной группы алифатических карбоновых кислот, cm^{-1}				ν карбоксилат-иона, cm^{-1}	
	Свободная группа	Связанная группа (димер)	с ВМС (димеры)	Полиассоциаты	Водородная связь хелатного типа		Мономер	Димер	Внутримолекулярная водородная связь	2 полосы, которые принадлежат всей системе хелатного кольца	Асимметричные	Симметричные
Лимонная кислота	3451, 3364	3296	3496			2923	1751	1701	1651			
Тринатрий цитрат			3448	2964		2923					1595	
Цитрат железа			3471	3308	2935-2817	2922				1560	1618	
Цитрат цинка			3456		3049	2927				1560	1610	
Цитрат марганца			3421	3250	2963	2927				1560-1509		
Цитрат кобальта			3384	3268	2966	2937				1558	1625	



В ИК-спектре лимонной кислоты в диске с КВг при 1751см^{-1} и 1701см^{-1} обнаруживаются две интенсивных и одна слабая при 1655см^{-1} полосы валентных колебаний карбонильных групп. В области $3500\text{-}3200\text{см}^{-1}$ находится группа полос поглощения, которая связана с колебаниями различным образом ассоциированных гидроксильных групп как спиртовых, так и входящих в состав карбоксильных фрагментов молекулы кислоты. Характерным является уширенный триплет с максимумами при 3451 , 3384 и 3296 см^{-1} , принадлежащий валентным колебаниям ассоциированных гидроксильных групп. Узкий интенсивный пик при 3496 см^{-1} по своему характеру соответствует валентным колебаниям свободной гидроксильной группы.

Полосы поглощения в области $1217\text{-}1431\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям гидроксильных групп, а в области $1130\text{-}1180\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются интенсивные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям C-O связей.

В ИК-спектре цитрата натрия в области валентных колебаний C=O групп обнаруживается одна интенсивная широкая полоса при 1595 см^{-1} , соответствующая ассиметричным валентным колебаниям однопольных анионов карбоксильных групп, группа полос поглощения валентных колебаний OH -групп преобразуется в одну широкую интенсивную полосу с максимумом при 3448 см^{-1} , которую, исходя из структуры лимонной кислоты, можно отнести к валентным колебаниям третичной гидроксильной группы, участвующей в образовании внутри- и межмолекулярных ассоциатов.

В ИК-спектре цитрата цинка полоса поглощения при 3456 см^{-1} практически не отличается по своей структуре от аналогичной полосы на спектре цитрата натрия при 3448 см^{-1} и соответствует внутримолекулярной водородной связи спиртовой группы OH . Характеристика поглощения гидроксильных групп отличается наличием при 3049см^{-1} уширенной полосы средней интенсивности, отражающей характер ассоциации гидроксильной группы в хелатных соединениях. В карбонильной области обнаруживаются две полосы, одна из которых, уширенная и более интенсивная при 1610см^{-1} принадлежит двум однопольным карбоксилат-анионам, вторая – более узкая при 1560 см^{-1} соответствует аниону центральной карбоксильной группы и которую можно отнести ко всей системе хелатного цикла.

В ИК-спектре цитрата кобальта практически отсутствуют признаки свободных карбонильных групп и обнаруживается одна полоса при 1558 см^{-1} с небольшой флексией, соответствующая валентным колебаниям карбоксильной группы хелатного цикла. Область валентных колебаний гидроксильных групп представлена тремя полосами с максимумами при 3384 см^{-1} , 3266 см^{-1} и 2966 см^{-1} , которые свидетельствуют о различных типах ассоциации OH -групп: внутримолекулярной и хелатной.

Наибольшие отличия от спектра исходной кислоты обнаруживаются в ИК-спектре цитрата марганца. В области валентных колебаний карбонильных групп расположена интенсивная полоса ассиметричных колебаний карбоксильной группы хелатного типа при 1560 см^{-1} и при 1509 см^{-1} и полностью отсутствуют полосы, соответствующие свободным карбонильным группам. При 3421 см^{-1} , 3268 см^{-1} и 2966 см^{-1} расположены полосы поглощения различным образом ассоциированных гидроксильных групп.

В ИК-спектре цитрата закисного железа в области колебаний карбонильных групп сохраняется слегка смещенная полоса валентных колебаний C=O групп при 1618 см^{-1} (1654 см^{-1} в кислоте) и появляется полоса валентных колебаний карбоксильной группы хелатного типа при 1560 см^{-1} . При 3477 см^{-1} обнаруживается полоса поглощения, соответствующая свободной третичной гидроксильной группе, а при 3396 см^{-1} - полоса поглощения, соответствующая ассоциированным гидроксильным группам. Существенно упрощается коротковолновая область.

Для всех спектров производных лимонной кислоты (в т. ч. и для самой лимонной кислоты) обнаруживается полоса поглощения при $2922\text{-}2937\text{ см}^{-1}$, характерная для SH -групп. Исследуемые нами цитраты марганца, цинка, железа и кобальта характеризуются сильной полосой поглощения при 1558 см^{-1} и 1560 см^{-1} , которая характеризует комплексы соединения с хелатной связью.

Отнесение частот к той или иной группе проводили на основании известных литературных данных [1, 2, 3, 4].

На основании данных ИК-спектров можно сделать вывод, что полученные в заданных технологических условиях цитраты цинка, железа, марганца и кобальта практи-



чески не содержат свободных карбоксильных групп, т.е. все три карбоксильные группы связаны с ионом переходного металла. Карбонильные группы кислотных остатков и третичного гидроксила также различным образом ассоциированы. Атом переходного металла координирует электронодонорные атомы, при этом образующиеся комплексы имеют хелатную (циклическую) структуру, что обусловлено координацией металло-иона одновременно несколькими донорно-активными группами лимонной кислоты (ионизированными карбоксильными группами и гидроксильной группой).

Основными факторами, определяющими состав и долю доминирующих форм в продуктах взаимодействия ионов переходных металлов с лимонной кислотой, являются pH раствора на заключительной стадии синтеза и соотношение концентраций реагирующих веществ.

Независимо от состава исходных образцов (в твердом состоянии), его растворение, в том числе и в желудочно-кишечном тракте животных, вызовет переход исходных форм в формы, наиболее устойчивые при pH , характеризующих кислотность раствора.

Высокая устойчивость доминирующих форм цитратных комплексов исследуемых металло-ионов должна обуславливать пролонгированное действие препаратов на основе исследуемых образцов [1].

Список литературы

1. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – 279 с.
2. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 240 с.
3. Сильверстайн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
4. Смит А. Прикладная спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF ZINC, COBALT, MANGANESE, IRON (II) CITRATES BY IR-SPECTROSCOPY

**N.A. Kochetkova¹, A.A. Shaposhnikov¹,
A.V. Hmyrov²,
E.A. Shentseva¹, L.R. Zakirova¹**

¹Belgorod State University
Pobedy Str., 85, Belgorod, 308015, Russia

²Belgorod State Agricultural Academy
Vavilova Str., 1, Majskiy Settl., Belgorod Distr.,
Belgorod Area, 308503, Russia

IR spectra of zinc citrate, manganese citrate, cobalt citrate, iron (II) citrate are researched. Citrates were obtained by the interaction between citric acid and ferrous oxide and zinc oxide in molar ratio 2:3.

Key words: metal citrates, coordinating complexes, IR spectra.