

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.123.2;546.33.175;546.657

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ  $MgC_6H_6O_7-H_2O$ .  
СИНТЕЗ АМОРФНОГО ЦИТРАТА МАГНИЯ

© 2022 г. И. А. Кириленко<sup>а, \*</sup>, Л. И. Демина<sup>б</sup>, В. П. Данилов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 5, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: iakirilenko@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

Впервые в системе  $MgC_6H_6O_7-H_2O$  обнаружено явление стеклообразования и установлены границы области стеклообразования в интервале от 50 до 77 мас. %  $MgC_6H_6O_7$ . Методами РФА, ИК-спектроскопии и ДСК исследованы стеклообразующие составы и аморфное водорастворимое соединение  $MgC_6H_6O_7$ , полученное обезвоживанием стекла состава  $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$  при 40°C. Определены стеклообразующие составы, стабильные к кристаллизации. Критерием стабильности стекол к кристаллизации является отсутствие кристаллизации в ходе нагревания. На термограммах таких стекол присутствует только эффект  $t_g$ .

**Ключевые слова:** магний, цитраты, водородные связи, хелатные группировки, стабильность к кристаллизации

DOI: 10.31857/S0044457X2270012X

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения магния играют важную роль практически во всех обменных процессах в организме человека. Дефицит магния приводит к нарушениям работы ряда систем организма человека: нервной, мышечной, сердечно-сосудистой, желудочно-кишечного тракта, к возникновению нервно-психических расстройств. Магний плохо усваивается из пищи, максимум на 30–40%. Хорошо всасываются только органические соединения, особенно содержащие карбоксильную группу хелатного типа [1].

Особый интерес представляет собой соль магния в виде цитрата магния, так как практически полная утилизация цитрат-иона в организме (превращение его в углекислый газ и воду) делает его идеальным переносчиком магния. Цитрат – идеальная, полностью биodeградирующая, “экологически чистая тара” для транспорта магния внутрь клеток, которая к тому же еще служит эффективным топливом [1, 2].

Относительно недавно на рынке биодобавок появились пищевые добавки, содержащие соединения цитратов магния и кальция в аморфной форме, что позиционируется как нечто революционное. Согласно этим работам, аморфные цитраты магния и кальция обладают наибольшим

эффектом биосувоаемости по сравнению с кристаллическими формами [3, 4].

Аморфные водорастворимые цитраты магния и кальция получены [3, 4] распылением сухой или замороженной сухой смеси продуктов взаимодействия магния и кальция или их солей с лимонной кислотой в водной среде. Этот способ требует применения специального оборудования для распыления и вымораживания реакционной смеси при низких температурах. Применяемый таким образом способ получения лекарственных препаратов и биодобавок в аморфной форме требует длительного и весьма затратного производства.

Однако такие препараты можно получать методом обезвоживания стеклообразующих составов, что технологически просто и экономически выгодно. Это показано в патенте [5] на способ получения аморфного водорастворимого цитрата магния методом обезвоживания стекла состава  $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$  в стеклообразующей системе  $MgC_6H_6O_7-H_2O$ .

Отличительной особенностью составов стеклообразующих систем с водородными связями являются низкие значения температур стеклования  $t_g$  (интервал температур от +70 до –145°C) [6].

Растворы, составы которых входят в границы области стеклообразования, отличаются от рас-

творов других составов той же системы полимерной структурой, главную роль в образовании которой играют более сильные водородные связи. Они соединяют друг с другом звенья полимерных цепочек, сами цепочки, а в некоторых случаях и частицы (молекулы и ионы), из которых построены звенья. Впервые механизм явления стеклообразования в системах с водородными связями установлен в работе [7].

Стеклообразующие системы с водородными связями неорганических и органических соединений востребованы в разных областях науки и техники: медицине, фармацевтике, криохимической технологии твердофазных материалов и особенно в криобиологии [1, 2, 8–11].

Большинство классических криопротекторов, начиная с созданных на основе водных растворов глицерина [12] и диметилсульфоксида [13], представляют собой стеклообразующие водные растворы органических соединений, но, к сожалению, их стеклообразующая способность невысока, в связи с этим для ее усиления вводят разнообразные добавки [8, 9]. Известно, что химические соединения, обладающие наиболее выраженными криопротекторными свойствами, проявляют значительную токсичность, поэтому на стадии расконсервации биоматериала требуется отмывание размороженных клеток от криопротекторов [9]. Учитывая вышесказанное, есть основание полагать, что для нахождения нетоксичных и обладающих более сильными стеклообразующими свойствами консервантов целесообразно более детально исследовать стеклообразующие водно-солевые системы как органических, так и неорганических солей [6, 14].

О способности стеклообразующих водных растворов ацетатов магния, кальция и цинка к консервации биоматериала известно из нашей работы [14], посвященной использованию водно-солевых стеклообразующих систем с ионами металлов, жизненно важных для организма человека, с целью подготовки его спермы к гипотермическому способу хранения.

Соли лимонной кислоты вследствие особенностей строения цитрат-иона имеют разную форму соединений: от ионных до различных вариантов хелатных. Цитрат-ион содержит три карбоксильные группы и одну гидроксильную, это многофункциональный лиганд, он образует разнообразные моно-, би-, три- и тетраденатные лиганды, что является следствием различных вариантов хелатирования.

В работе [15] представлены методики синтеза и исследование методом ИК-спектроскопии свойств различных форм цитратов: железа, цинка, кобальта и марганца. Синтез солей осуществляли взаимодействием карбонатов указанных элементов с лимонной кислотой в водной среде.

Следует отметить, что цитраты первых трех металлов с разным количеством воды получены в аморфном состоянии, в то время как безводный цитрат марганца — в виде кристаллов. На основании ИК-спектров авторами сделан вывод, что исследуемые цитраты не содержат свободных карбоксильных групп. Атом металла координирует электрон-донорные атомы, при этом образующиеся комплексы имеют хелатную структуру, обусловленную координацией одновременно несколькими донорно-активными группами.

В работах [16–19] представлена информация о синтезе в водной среде цитратов хрома, кадмия, цинка, меди, кобальта и ванадия. Исследованы их свойства и строение. Все соединения получены в кристаллическом виде и обладают хелатным строением цитрат-иона.

Следует особо отметить работу [19], в которой на основании данных, полученных с помощью синхротронной рентгеновской порошковой дифракции, и их оптимизации с использованием методов функционала плотности установлена кристаллическая структура дигидрата цитрата магния состава  $\text{Mg}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Результаты исследования свидетельствуют о том, что ион магния находится в октаэдрическом окружении атомами кислорода трех карбоксилатных групп, одной гидроксильной группы и двух молекул воды. Таким образом, цитрат-ион трижды хелатируется к катиону Mg через терминальный карбоксилатный атом O14, центральный карбоксилатный атом O15 и атом O17 гидроксильной группы. Расчеты показывают, что связи Mg—O имеют ковалентный характер, а водородные связи, действующие в соединении, очень сильны.

Цель настоящей работы — исследование явления стеклообразования в системе  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$ , установление границ области стеклообразования и стабильности к кристаллизации входящих в ее состав растворов, а также изучение процесса синтеза аморфного безводного цитрата магния путем обезвоживания стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного вещества использовали реактив цитрата магния  $\text{C}_6\text{H}_6\text{MgO}_7$  марки “ч.” фирмы “Компонент-Реактив”. В ходе исследования обнаружено, что в состав реактива входит небольшое количество воды, что учитывалось при синтезе. Стеклообразующие растворы переносили в прозрачные ампулы и затем замораживали в жидком азоте. Границы области стеклообразования в системе  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{—H}_2\text{O}$  устанавливали по прозрачности образцов в ходе их естественного нагревания от температур жидкого азота до комнатной температуры визуально по методике [20]. Синтез стеклообразующих образцов различного

состава проводили путем испарения водных растворов цитрата магния в открытых контейнерах (с контролем массы) при температуре не выше 60°C по методике [21, 22] с последующим замораживанием в жидком азоте.

ИК-спектры образцов регистрировали в интервале 4000–550 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурье-спектрометре Nexus фирмы Nicolet.

При исследовании ИК-спектров образцы наносили непосредственно на алмазный кристалл без дополнительной пробоподготовки. Измерения проводили при стандартных условиях. Образцы ни с чем не смешивали и не подвергали дополнительной обработке. Толщина слоя не имеет значения, поскольку глубина проникновения луча будет зависеть от плотности образца и коэффициента преломления.

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC823e Metler Toledo в атмосфере аргона при скорости изменения температуры 10 К/мин в диапазоне температур от –130 до 100°C. Для ДСК использовали тигли из алюминия объемом 40 мкл, термодатчик Ceramic Sensor HSS8+ (регистрационный номер в Государственном реестре средств измерений 66502-17). Масса образца 10–20 мг.

Исследования методом РФА проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Bruker Advance D8, CuK<sub>α</sub>-излучение, λ = 1.5406 Å, Ni-фильтр, детектор Лунхеуе, съемка на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) в области углов 2θ 10°–60° с шагом 0.0133°, скорость сканирования 0.3 с/шаг, скорость вращения образца 15 об./мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стеклообразование в системе MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>–H<sub>2</sub>O обнаружено впервые. В результате исследований в системе MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>–H<sub>2</sub>O установлена область стеклообразования, границы которой простираются в интервале концентраций 50–77 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, что соответствует соотношению MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> : H<sub>2</sub>O от 1 : 12 до 1 : 3.5.

При комнатной температуре все стеклообразующие растворы представляют собой бесцветные прозрачные жидкости разной степени вязкости. При охлаждении в жидком азоте они застывают в прозрачные стекла. После изъятия из жидкого азота замороженные стеклообразующие растворы в ходе нагревания от температур жидкого азота до комнатной переходят из стеклообразного состояния в раствор по-разному.

Согласно [6], водно-солевые стеклообразующие растворы делятся на две группы: стабильные

к кристаллизации и нестабильные к кристаллизации. Критерием стабильности стекла к кристаллизации является отсутствие процесса кристаллизации в ходе нагревания стекла от температур жидкого азота до комнатной (на кривой нагревания стекла присутствует только эффект  $t_g$ ). Нестабильные к кристаллизации стекла в ходе нагревания проходят через следующие процессы: размягчение стекла, кристаллизация и плавление (на кривой нагревания таких стекол присутствуют эффекты  $t_g$ ,  $t_{кр}$  и  $t_{пл}$ ).

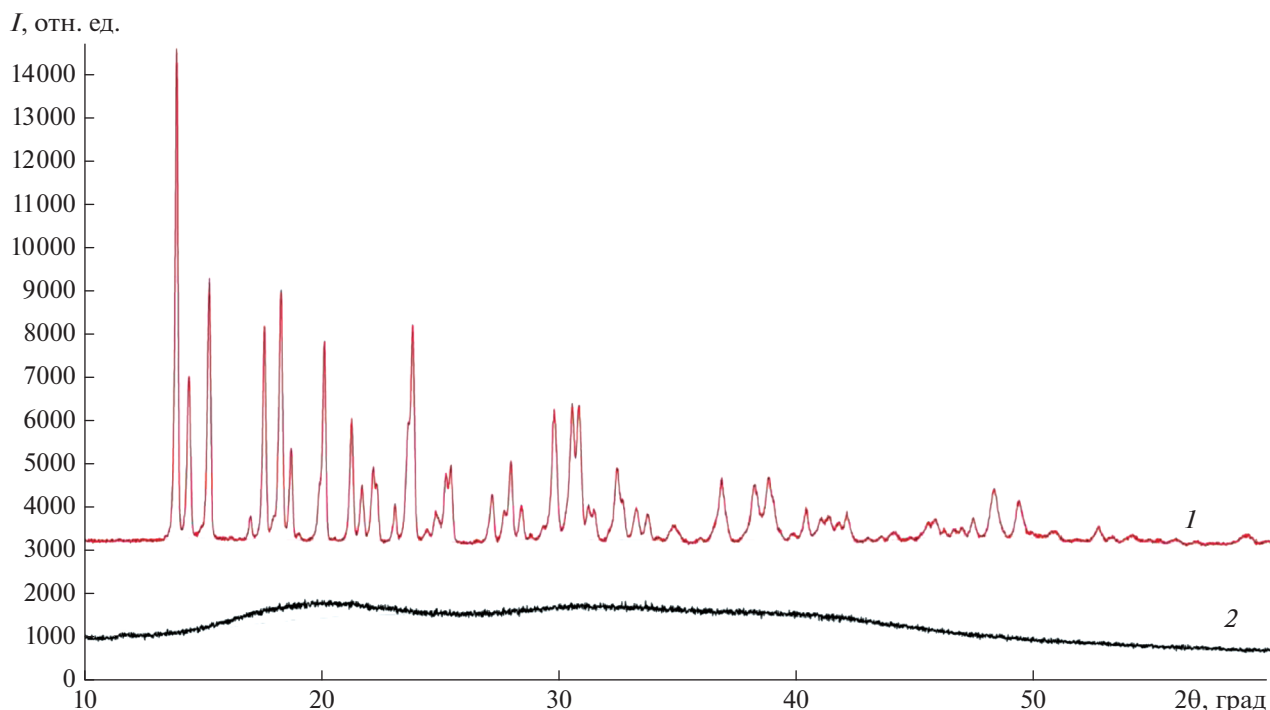
Растворы с концентрацией от 50 до 60 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (соотношение компонентов MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> : H<sub>2</sub>O от 1 : 12 до 1 : 8) при нагревании переходят из стеклообразного состояния в раствор через кристаллизацию. Стеклообразные растворы с концентрацией от 60 до 70 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (соотношение компонентов от 1 : 8 до 1 : 5) проходят тот же путь без кристаллизации. Растворы с более высокой концентрацией цитрата магния (>70 мас. %) в ходе синтеза вследствие высочайшей вязкости застывают в прозрачные едва сохраняющие форму желеобразные субстанции и твердые образцы, при надавливании на которые твердым предметом вмятины не остается, что свидетельствует об образовании твердого стекла. При комнатной температуре они представляют собой разной степени твердости прозрачные образцы, содержащие от 70 до 77 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Образец состава 77 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O) отличается характерным для стекла раковистым изломом.

При нагревании стеклообразных составов с концентрацией >77 мас. % MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> вплоть до полного обезвоживания происходит постепенная потеря прозрачности образцов.

Исходя из того, что исходная для синтеза соль MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> была кристаллической, можно предположить, что и полученное в ходе обезвоживания стекла состава MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O вещество тоже является кристаллическим, однако рентгенофазовый анализ показал, что это аморфное соединение.

Таким образом, полученное в ходе синтеза при температуре не выше 60°C стекло состава MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O при обезвоживании, которое осуществляли выдерживанием его на воздухе при 40°C до постоянной массы, переходит в аморфное порошкообразное безводное вещество состава MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Это новый легкий способ получения аморфного водорастворимого MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>.

На рис. 1 представлены данные РФА исходного кристаллического образца (реактив) и порошкообразного MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, полученного обезвоживанием стекла состава MgC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> · 3.5H<sub>2</sub>O. Из рис. 1 следует, что исходная соль является кристаллическим веществом (кривая 1), в то время



**Рис. 1.** Дифрактограммы кристаллического  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (1) и аморфного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (2), полученного обезвоживанием стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ .

как порошкообразный образец  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  – рентгеноаморфным (кривая 2).

На рис. 2, 3 представлены данные ДСК: исходная кристаллическая соль  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (рис. 2, кривая 1), аморфный порошкообразный цитрат магния (рис. 2, кривая 2), полученный обезвоживанием стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , и стекло состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3). Исследования проводили в диапазоне температур от  $-130$  до  $100^\circ\text{C}$ .

На кривой нагревания исходного кристаллического образца  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  присутствуют три эффекта: первый – небольшой эндоэффект при  $-72.50^\circ\text{C}$ , отвечающий, по-видимому, плавлению примеси неизвестного состава, второй – эндоэффект при  $65.86^\circ\text{C}$  – эффект обезвоживания и третий – большой эффект разложения соли при  $122.86^\circ\text{C}$ .

На кривой нагревания аморфного порошкообразного цитрата магния, полученного обезвоживанием стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , присутствует только один эффект при  $51.03^\circ\text{C}$  (температура размягчения аморфного соединения).

Рис. 3 свидетельствует о том, что на кривой нагревания стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  фиксируется один эффект  $t_g$  (температура стеклования) =  $14.12^\circ\text{C}$ .

Для получения информации о строении различных форм цитрата магния были проведены

исследования ИК-спектров: исходного кристаллического образца  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (рис. 4), стеклообразного образца состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5) и порошкообразного аморфного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , полученного обезвоживанием стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6).

Характер спектра кристаллического цитрата магния  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  позволяет сделать вывод о его ионной структуре. В спектре  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  присутствуют интенсивные полосы при  $1647$ ,  $1555$  и  $1405$ ,  $1350 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к асимметричным  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$  и симметричным  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}-)$  колебаниям карбоксилатных групп  $\text{COO}-$  соответственно [23]. Расщепление полос  $\nu_{\text{as}}$  и  $\nu_{\text{s}}$  вызвано неэквивалентностью карбоксилатных групп, а  $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  составляет  $231$  и  $2063 \text{ см}^{-1}$ . Величина  $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  в спектре кристаллического  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  соответствует величине  $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}})$  в спектре цитрата калия  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{K}_3$  (соединение с ионно-связанными карбоксилатными группами) и составляет  $226$ ,  $202 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет сделать вывод о ионной форме двух карбоксилатных групп в исходном кристаллическом  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  [24]. Полосы около  $1289$ ,  $1264$ ,  $1237$ ,  $1200$  и  $1106 \text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями  $\delta(\text{COH})$  и  $\nu(\text{COH})$  протонированной группы  $\text{COOH}$ . В этом же диапазоне проявляются колебания и гидроксильной группы  $\text{C}-\text{OH}$ . Валентным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  молекул

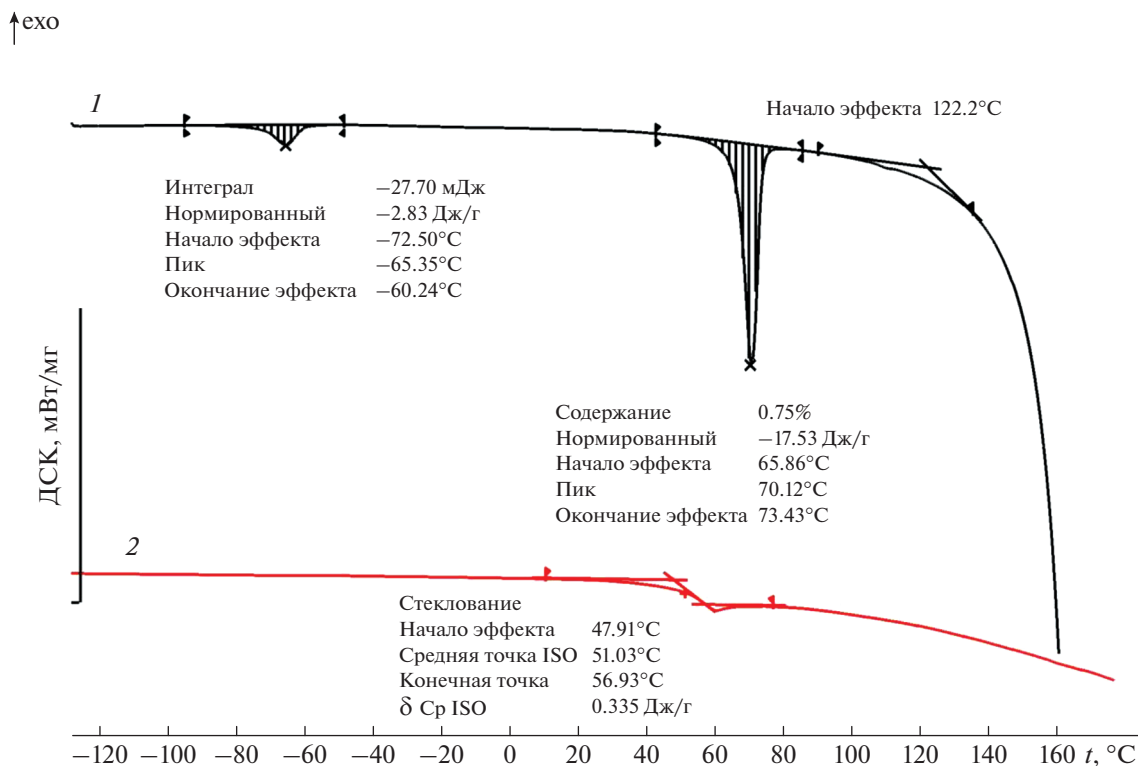


Рис. 2. Термограммы ДСК кристаллического  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (1) и аморфного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (2), полученного обезвоживанием стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$ .

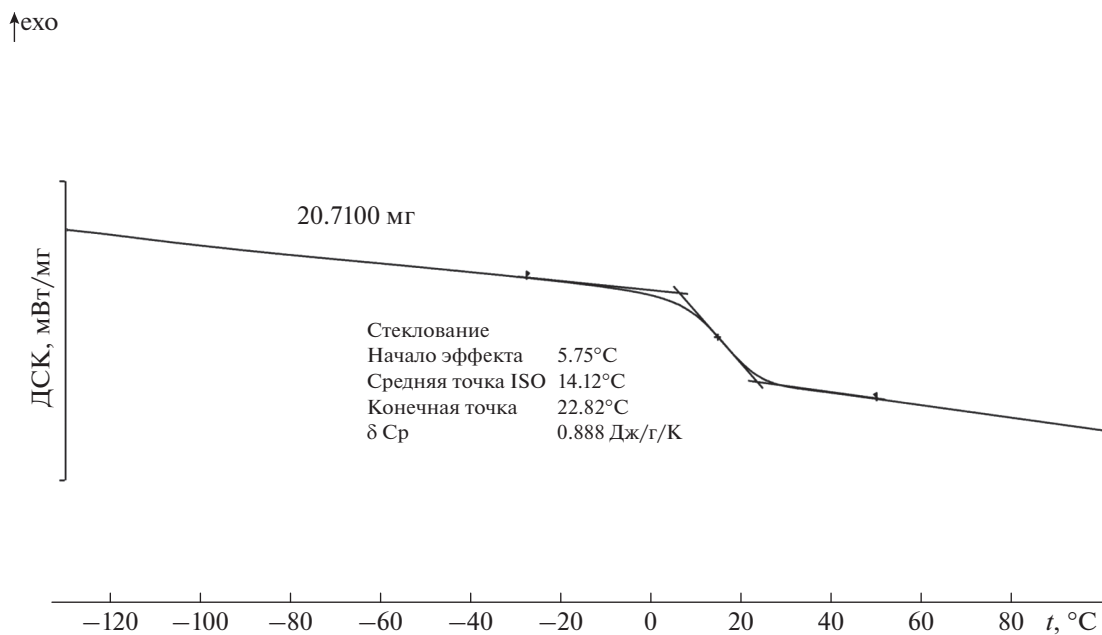


Рис. 3. Термограмма ДСК стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ .

воды и группы  $\text{C}-\text{OH}$  соответствует полоса с максимумом при  $3218 \text{ см}^{-1}$  [25, 26].

В ИК-спектре стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  все полосы уширены, что характерно для

соединений полимерного строения. Полосы валентных колебаний карбоксилатных групп  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}-)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}-)$  лежат около  $1576$  и  $1391 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Величина  $\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}) =$

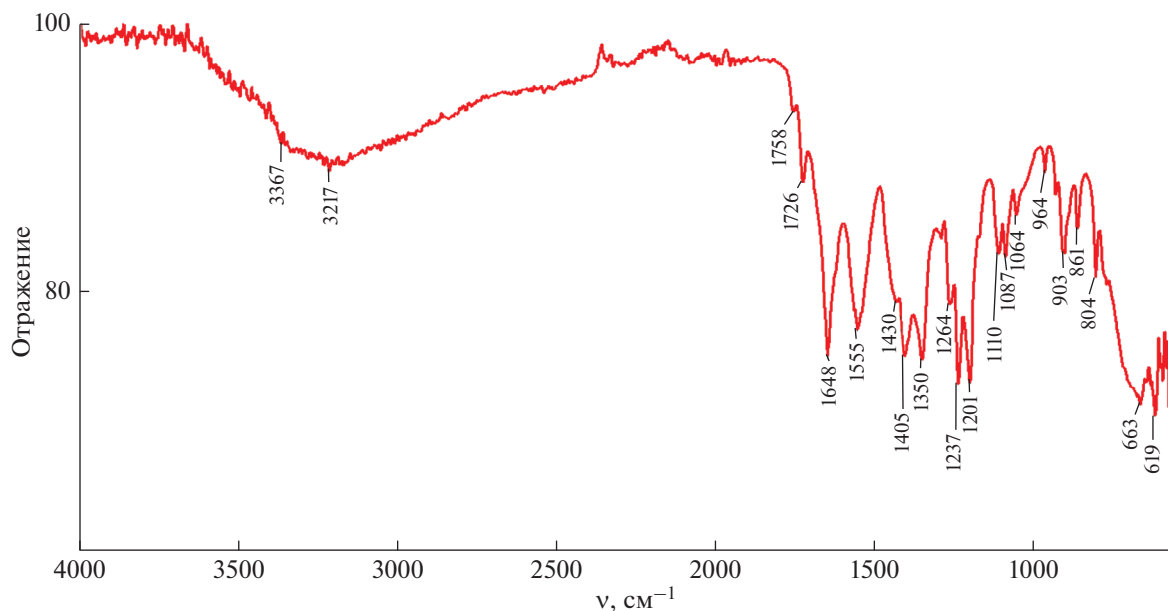


Рис. 4. ИК-спектр кристаллического соединения  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ .

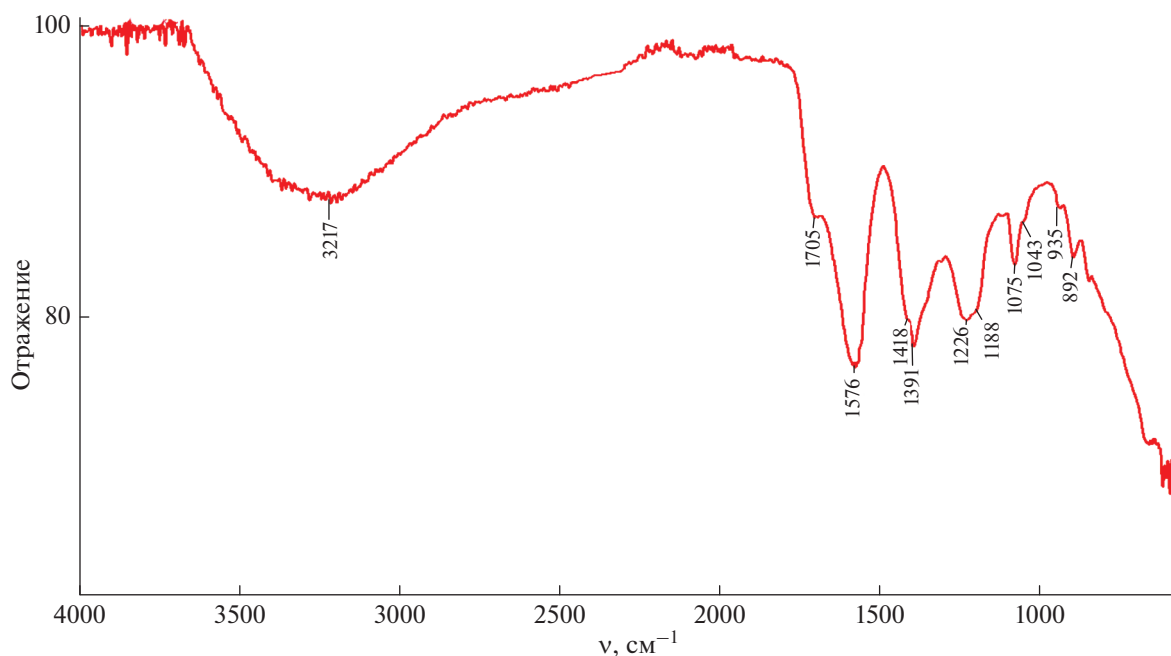


Рис. 5. ИК-спектр стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ .

$= 185 \text{ см}^{-1}$  в спектре стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  меньше, чем в спектре исходного кристаллического  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , в котором предполагается ионная структура.

Изменение общего характера спектра стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и снижение  $\Delta(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))$  относительно этой

разницы в спектрах ионных соединений свидетельствуют об изменении функции карбоксилата, а именно о хелатном связывании карбоксилатных групп с ионом магния. Молекулы воды в стекле состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, дополняют координационную сферу  $\text{Mg}^{2+}$  до шести.

Не участвующие в координации молекулы воды, очевидно, способствуют стабилизации поли-

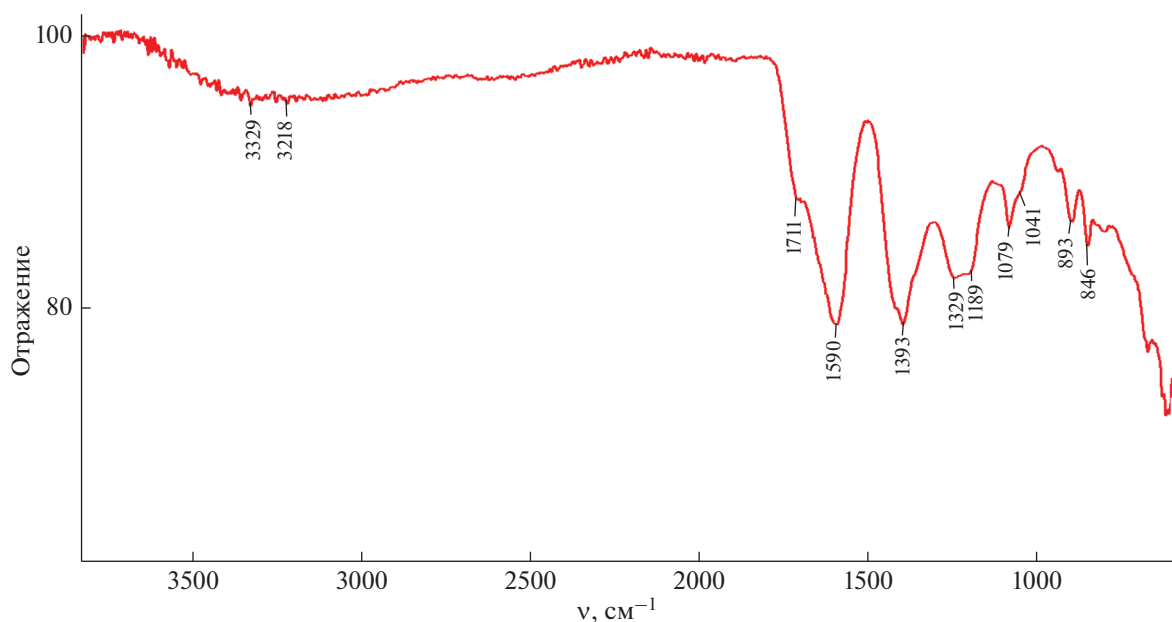


Рис. 6. ИК-спектр аморфного соединения  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ .

мерных цепей, образуя межмолекулярные водородные связи. Об этом свидетельствует пониженное значение валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  и  $\nu(\text{OH}) = 3217 \text{ см}^{-1}$  [26].

ИК-спектры стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и аморфного порошкообразного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  аналогичны. Можно отметить лишь снижение интенсивности широкой полосы  $\nu(\text{OH})$  с максимумом при  $3217 \text{ см}^{-1}$ , это связано с отсутствием молекул воды в составе порошка.

Таким образом, можно предположить, что строение порошкообразного аморфного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , полученного обезвоживанием стеклообразного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , обусловлено хелатным связыванием карбоксилатных групп с ионом магния, так же как в стеклообразном образце состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , в отличие от ионной формы карбоксилат-групп в строении исходного кристаллического цитрата магния  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  (рис. 4).

Представляет интерес изучение механизма изменения формы цитратной группы от ионной в исходном кристаллическом цитрате магния до хелатной в стекле состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и аморфного порошкообразного  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  на основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных о сильных водородных связях в строении соединений цитратов двухвалентных металлов [18, 19].

На основании анализа ИК-спектров исходного ионного кристаллического  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$ , стекла состава  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и безводного аморфного соединения  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  можно сделать вывод

об изменении ионной формы цитрат-иона исходного кристаллического соединения  $\text{C}_6\text{H}_6\text{MgO}_7$  на хелатную в соединении  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  и аморфном  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  вследствие его взаимодействия с молекулами воды при нагревании.

Таким образом, можно предположить, что при растворении в воде исходное кристаллическое ионное соединение  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7$  диссоциирует на ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$  с образованием гидратных оболочек из соседних молекул воды. В ходе нагревания происходит постепенная замена молекул воды в первой координационной сфере иона магния на цитрат-ионы поэтапно.

Как уже отмечалось выше, стеклообразующие составы с соотношением  $\text{MgC}_6\text{H}_6\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}$  от 1 : 12 до 1 : 8, которые проходят через кристаллизацию при нагревании от температур жидкого азота до комнатной температуры, очевидно, обладают более слабыми водородными связями [6, 7], поскольку ион магния в них находится в окружении молекул воды не только в первой координационной сфере, но и частично во второй.

Составы, не кристаллизующиеся при нагревании от температур жидкого азота (составы с соотношением компонентов от 1 : 8 до 1 : 5) имеют уже более сильные водородные связи за счет вхождения в первую координационную сферу иона магния не только молекул воды, но и атомов кислорода цитрат-иона. Это приводит к качественному изменению положения цитрат-иона по отношению к иону магния, т.е. к замене ионной формы связи на хелатную, о чем свидетельствуют данные ИК-спектров. Обезвоживание стеклообразующих составов (вплоть до полного удаления воды)

не приводит к разрыву образовавшихся хелатных связей цитрат-ионов с ионами магния в силу действующих в системе сильных водородных связей [18, 19].

Таким образом, исходное кристаллическое соединение  $MgC_6H_6O_7$ , которое является ионным, при растворении в воде в ходе нагревания благодаря возникающему в этой системе явлению стеклообразования (вследствие образования сильных водородных связей) претерпевает изменение формы цитрат-иона с ионной на хелатную.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного экспериментального исследования впервые в системе  $MgC_6H_6O_7-H_2O$  обнаружено явление стеклообразования и установлены границы области стеклообразования. Синтезированы стеклообразные образцы цитратов магния.

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы кристаллический цитрат магния  $MgC_6H_6O_7$ , стекло состава  $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$  и аморфный водорастворимый цитрат магния  $MgC_6H_6O_7$ .

Установлено, что кристаллическое соединение  $MgC_6H_6O_7$ , которое является ионным соединением, при растворении в воде в ходе нагревания благодаря возникающему в этой системе явлению стеклообразования претерпевает изменение формы цитрат-иона с ионной на хелатную.

Предложен новый способ получения аморфного цитрата магния  $MgC_6H_6O_7$ , который заключается в обезвоживании стеклообразного цитрата магния состава  $MgC_6H_6O_7 \cdot 3.5H_2O$  при температуре, не превышающей  $40^\circ C$ . Получен патент на способ получения аморфного водорастворимого цитрата магния [5].

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. И.А. Ефименко и к. х. н. И.С. Ивановой за ценные замечания, сделанные при подготовке статьи в печать.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громова О.А., Торшин И.Ю., Гришина Т.Р. // Трудный пациент. 2010. Т. 8. № 8. С. 35.

2. Прокопович О. А., Калачева А.Г., Торшин И.Ю. и др. // Медицинский совет. 2015. № 11. С. 90. <https://doi.org/10.21518/2079-701X-2015-11>
3. *Fuji Kaga Ki Kogyo*. Pat. 1979. Japan. № ОЗ 55108814.
4. Зеллер Бэри Лин, Динвуди Роберт Чарльз и др. Пат. РФ. № 2363269 // Бюл. изобр. 2009. № 22.
5. Кириленко И.А., Данилов В.П., Демина Л.И. Пат. РФ. 2756322. // Бюл. изобр. 2021. № 28.
6. Кириленко И.А. Водно-электролитные стеклообразующие системы. М.: Красанд, 2016. 256 с.
7. Tarakanova E.G., Kirilenko I.A. // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 573. P. 121130. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121130>
8. Elliott G.D., Wang S., Fuller B.J. // Cryobiology. 2017. V. 76. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2017.04.004>
9. Kostyaev A.A., Martusevich A.K., Andreev A.A. // Nauchnoe Obozrenie. Meditsinskie Nauki. 2016. № 6. P. 54.
10. Zinchenko A.V., Bobrova E.N. // Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukraini. 2010. № 12. P. 166.
11. Tretyakov Y.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. Cryochemical Technology of Advanced Materials. London: Chapman & Hall, 1997. P. 320.
12. Polge C., Smith A.U., Parkes A.S. // Nature. 1949. V. 164. № 10. P. 666.
13. Rasmussen. D.H., Mackenzie A.P. // Nature. 1968. V. 220. № 12. P. 1315.
14. Кириленко И.А., Винокуров А.А., Данилов В.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 903. [Kirilenko I.A., Vinokurov A.A., Danilov V.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 989]. <https://doi.org/10.1134/S003602362006008X>
15. Кочеткова Н.А., Шапошникова А.А., Хмыров А.В. и др. // Научные ведомости. 2009. № 3. С. 58.
16. Dakanali M., Kefalas E.T., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chem. A. 2003. V. 42. № 8. P. 2537. <https://doi.org/10.1021/ic0205029>
17. Kefalas E.T., Dakanali M., Panagiotidis P. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 13. P. 4818. <https://doi.org/10.1021/ic050286e>
18. Ramtohan A., Kaduk J.A. // Acta Crystallogr. 2017. V. E73. P. 227. <https://doi.org/10.1107/S2056989017000743>
19. Kaduk J.A. // Acta Crystallogr. 2020. V. E76. P. 1611. <https://doi.org/10.1107/S2056989020011913>
20. Angell C.A., Sare E.J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1058.
21. Кириленко И.А., Демина Л.И. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1349.
22. Кириленко И.А., Демина Л.И., Данилов В.П. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1089.
23. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. С. 279.
24. Кувшинова Т.Б., Скориков В.М., Володин В.Д., Демина Л.И. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1446. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13110123>
25. Сильверстайн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
26. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.