

Д.Ю. Новоженин, В.М. Никольский,
А.А. Варламова, Е.С. Биберина
(Тверской государственный университет, г. Тверь)

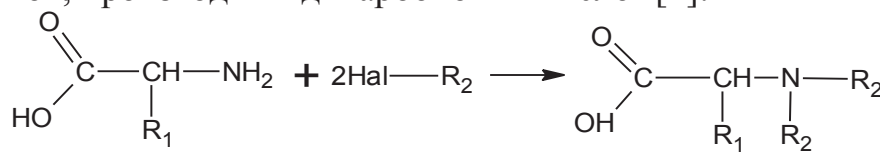
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D МЕТАЛЛОВ С L-ИЗОМЕРОМ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Физико-химические свойства новых экологически безопасных КПДК, производных аспарагиновой кислоты (Asp), в большой степени определяются свойствами исходной аминокислоты. В работе [1] отмечается, что из 20 природных аминокислот изученными можно считать лишь несколько, а именно, глицин, цистеин, аланин и аргинин. В связи с этим исследование свойств производных аспарагиновой кислоты является актуальным.

Нами синтезирован L-изомер N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК), методом pH-метрического титрования определены его кислотные-основные характеристики, изучена устойчивость комплексов 3d-металлов с L-КМАК.

Экспериментальная часть

Реакция взаимодействия аминодикарбоновых кислот с галогенкарбоновыми кислотами нашла применение для синтеза комплексонов, производных дикарбоновых кислот [2]:



где R_1 , R_2 – радикалы, содержащие карбоксильную группу (в т.ч. и случай, когда $\text{R}_1 = \text{R}_2$).

Синтез L-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК)

В реакционной колбе смешивали. Полученную суспензию переливали в термостойкую плоскодонную колбу на 500 мл Колбу, содержащую водную суспензию с 6,65 г L-аспарагиновой и 5,2 г хлоруксусной кислот присоединяли к обратному холодильнику, подщелачивали гидроксидом натрия до pH~10 и нагревали на кипящей водяной бане 10 часов. После охлаждения реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до pH~2,0-2,5 для осаждения синтезированного комплексона. Осадок L-КМАК отсасывали на воронке Бюхнера, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе при температуре 50-60°C. Выход 55%. Кристаллы белого цвета, т. пл.

260 °С, молекулярная масса 191 г·моль⁻¹, плохо растворима в воде, нерастворима в неполярных органических растворителях.

Протолитические равновесия в растворе L-КМАК изучали в атмосфере азота при ионной силе 0,1 (KNO₃) и температуре 25±0,1[3]. Смесь для титрования, объемом 50 мл, состояла из 2 мл раствора L-КМАК (5·10⁻² моль·л⁻¹), 5 мл раствора (KNO₃) (1 моль·л⁻¹) и бидистиллированной воды (рисунок). Титрантом служил гидроксид натрия, который готовили растворением металлического натрия в бидистилляте (5·10⁻² моль·л⁻¹).

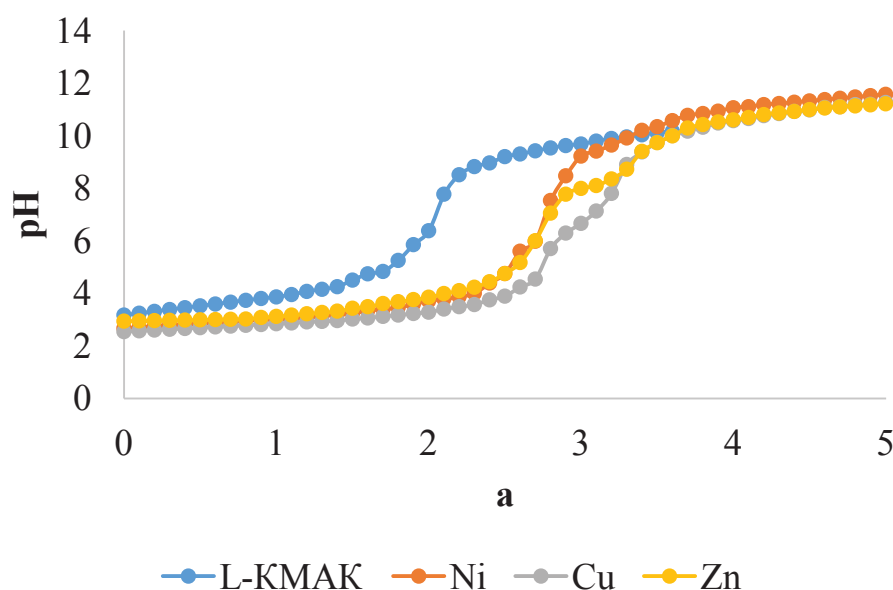


Рис. Кривые титрования L-КМАК и её комплексов с ионами Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ раствором NaOH: L-КМАК (1), L-КМАК+ Ni (2), L-КМАК+ Cu (3); L-КМАК+ Zn; C(NaOH) = 5·10⁻² моль·л⁻¹; I = 0,1 (KNO₃); T = 25°C; а - количество молей щелочи, добавленной при титровании, в расчете на 1 моль находящегося в растворе комплексона.

В табл. 1 представлены логарифмы концентрационных ступенчатых констант $\text{p}K_n$ кислотной диссоциации L-КМАК и D,L-КМАК.

Более высокую основность атома азота L-КМАК можно объяснить тем, что, отрыв бетаинового водорода от аминогруппы L-изомера при титровании предваряет процесс разрушения цикла, образованного ионизированной α -карбоксильной группой и протонированной аминогруппой с молекулой воды.

Таблица 1. – Отрицательные логарифмы концентрационных ступенчатых констант кислотной диссоциации аспарагиновой и глутаминовой кислот и их производных комплексонов при $T = 25^{\circ}\text{C}$; $I = 0.1$ (KNO_3)

Лиганд	$\text{p}k_1$	$\text{p}k_2$	$\text{p}k_3$
L-КМАК	3.32 ± 0.02	4.40 ± 0.04	10.42 ± 0.01
DL-КМАК [4]	2.58	3.85	9.65

Получение комплексов L-КМАК с некоторыми 3d-металлами.

Навеску соли никеля 0,0025 моль растворяли в воде. Раствор нагревали до 85°C и порциями приливали 50 мл 0,1N раствора гидроксида натрия при постоянном помешивании. Полученный гидроксид никеля оставляли на 1,5 часа для отстаивания. Далее жидкость декантировали и осадок промывали водой. Навеску L-КМАК, соответствующую 0,0025 моль, растворяли в воде и приливали к влажному осадку гидроксида никеля. Получившуюся суспензию нагревали до полного растворения осадка при 55°C . Раствор комплексоната никеля выдерживали в сушильном шкафу до полной кристаллизации содержимого. Полученный комплексонат хранили в недоступном для света эксикаторе.

Синтез комплексов L-КМАК с медью и цинком проводили по аналогичной схеме.

Кривые pH-потенциометрического титрования L-КМАК в присутствии ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , и Zn^{2+} представлены на рисунке.

Логарифмы констант устойчивости различных комплексных форм комплексонатов металлов были рассчитаны с помощью программы «DALSFЕK», результаты представлены в табл. 2

Таблица 2.

Логарифмы констант устойчивости комплексов 3d-элементов с L-КМАК (X) и Asp, при $t=25^{\circ}\text{C}$, при $I=0,1$

Комплекс	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
MeAsp [5]	7,16	8,57	5,84
MeX	$10,49 \pm 0,03$	$12,63 \pm 0,04$	$9,09 \pm 0,08$
MeAsp ₂ [5]	12,75	-	-
MeX ₂	$16,11 \pm 0,2$	$16,78 \pm 0,04$	$12,34 \pm 0,05$
MeHX	$15,09 \pm 0,04$	$16,69 \pm 0,02$	$12,29 \pm 0,03$

Из табл. 2 видно, что устойчивость комплексов 3d-металлов возрастает с присоединением к аспарагиновой кислоте ацетатной

группы. Рост устойчивости этих комплексов однозначно определяется ростом дентатности изученных соединений.

Для рассмотренных комплексов изменение устойчивости согласуется с уменьшением атомного радиуса металлов в ряду Ирвинга – Вильямса $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ и объясняется стабилизацией этих комплексов в поле азот- и кислородосодержащих лигандов по сравнению с акваионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева О.А., Буркова Л.А., Подешво И.В. Фурье ИК-спектроскопическое исследование влияния заместителей в ароматических аминокислотах на таутомерное равновесие цвиттер-ион – нейтральная молекула // Химическая физика – 2015. – Т. 34. – №12. – С. 32–38.
2. Loginova, E.S., Nikol'skii V. M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics / E. S. Loginova, // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Vol. 11. – No. 4. – P. 708–713. DOI: 10.1134/S1990793117040200.
3. Loginova E. S., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L. N., Luk'yanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin – 2016. – Vol. 65. – No 9. – P. 2206–2210. DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7.
4. Горелов И.П., Никольский В.М. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии. – 1975. – Т.20. – № 6. – С. 1722-1724.
5. Корнев В.И., Булдакова Н.С., Кропачева Т.Н. Моно- и биядерные этилендиаминтетраацетаты никеля (II) в водных растворах // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16. – № 2. – С. 289 – 294.