

Саламатина Е. В., Никольский В. М., Биберина Е.С., Толкачева Л. Н.
(Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ 3D-МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ АМИНОДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ОТ РАЗМЕРА ИОНОВ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Основным источником аминокислот для человека, служит белковая пища. Одним из направлений исследования аминокислот является синтез биосовместимых и биodeградируемых комплексонов на основе аминокислот.

Известно, что стабильность и высокие потребительские качества широко используемых аминокислотных соединений, в частности комплексонов, типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) в быту, в промышленности и сельском хозяйстве имеют и обратную сторону. Они во многих случаях экологически опасны, не поддаются быстрому разрушению, оказавшись в окружающей среде [1]. В указанных обстоятельствах предпочтительными являются комплексоны, производные глутаминовой кислоты, в частности, их оптический изомер L-N-(карбоксиметил)глутаминовая кислота (L-КМГК, H₃Z) [2].

Созданные комплексоны могут активно использоваться в народном хозяйстве, в частности, как средство доставки биологически активных ионов металлов, таких как Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺, различных генных конструкций в клетки живого организма [3].

В химических процессах, сопровождающих высокотемпературную обработку продуктов питания, возможно образование различных побочных веществ. Естественно, возникают вопросы, какие это вещества, нет ли среди них вредных для человеческого организма и какова должна быть длительность термообработки белковой пищи, при которой возможно образование потенциально опасных для организма соединений.

Для осуществления синтеза и изучения поведения таких соединений актуальным является исследование кинетических характеристик превращения комплексонов и их комплексонатов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышенной температуре.

В нашей работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка, определяющих термодинамическую устойчивость комплексов, на термические характеристики их комплексов с L-КМГК.

Логарифмы констант устойчивости комплексонатов металлов с L-КМГК были рассчитаны с помощью программы «New DALSFЕК».

Результаты представлены в табл. 1. В эту же таблицу помещены данные по устойчивости комплексонатов металлов с рацематом N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты (КМГК, H₃B), полученные ранее.

Таблица 1.

Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля, меди и цинка с оптическим изомером и рацематом КМГК

Комплекс	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MeNB	-	10,56 [4]	-
MeHZ	12,70±0,05	13,21±0,05	11,59±0,05

В твердом виде комплексонаты никеля, меди и цинка синтезировали взаимодействием солей этих металлов с комплексонами, аналогично [3] при pH = 4. В результате были выделены и идентифицированы монопротонированные комплексы никеля, меди и цинка с оптическим изомером L-КМГК.

Идентификация состава синтезированных твердых протонированных комплексонатов металлов осуществлялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

Термогравиметрическое исследование всех комплексонатов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Для измерения брали навеску 10±5 мг, нагревание осуществляли со скоростью 10°С/мин до 500°С.

По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам на графиках разложения изученных комплексов удалось определить стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект) (рис. 1–3).

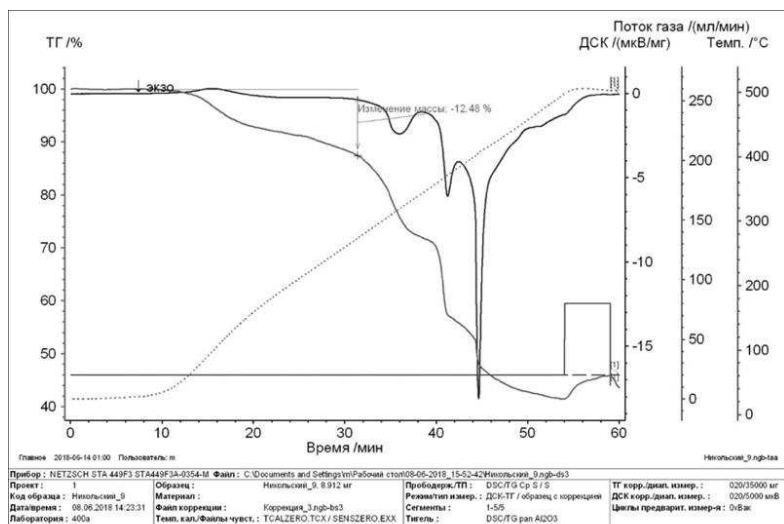


Рис. 1. Термогравиметрический анализ комплекса никеля с L-КМГК.

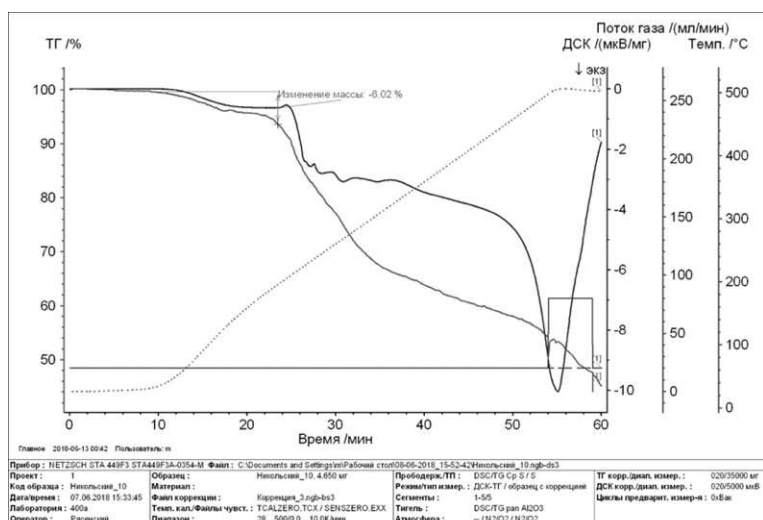


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплекса меди с L-КМГК.

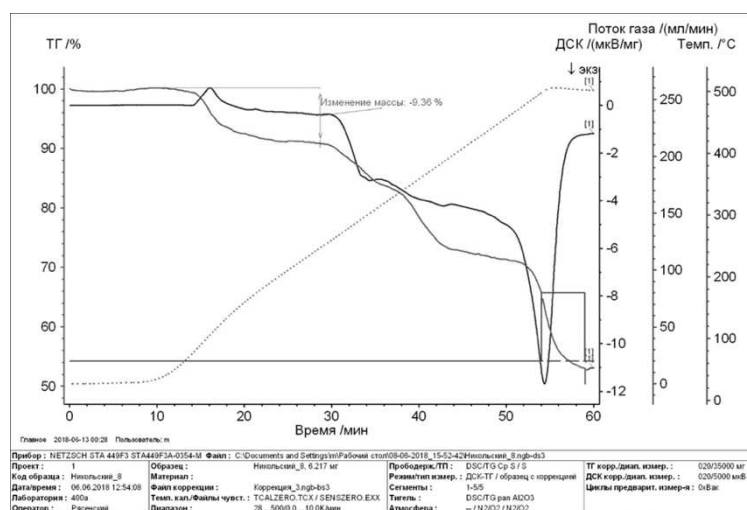


Рис. 3. Термогравиметрический анализ комплекса цинка с L-КМГК.

Результаты исследования термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с оптическими изомерами комплексонов отражены в табл. 2.

Таблица 2.

Термическая устойчивость комплексонатов металлов с оптически активными формами комплексонов

Комплексоонат	Дегидратация, °С	Разложение органической составляющей, °С
NiHZ·2H ₂ O	145	340
CuHZ·H ₂ O	140	310
ZnHZ·2H ₂ O	140	320

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ с оптическим изомером L-КМГК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя [5], что практически согласуется с рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов Ni²⁺ <Cu²⁺> Zn²⁺.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Т. Sillanpaa, Т. А. Kurniawan, W.H. Lo, Chemosphere, 2011, 83, 1443.
2. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200 (Логинава Е.С., Никольский В.М. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 94; DOI: 10.7868/S0207401X1708009X).
3. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71> (Биберина Е.С., Никольский В.М., Феофанова М.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 2206).
4. Snyder R., Angelici R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 523.
5. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2008. Т.49. №6. С. 363-367.