

Рудометова А.С., Никольский В.М., Биберина Е.С., Толкачева Л.Н.  
(Тверской государственный университет, Тверь, Россия)

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С L-ИЗОМЕРОМ N- (КАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Стабильность и высокие потребительские качества в быту, в промышленности и сельском хозяйстве аминокислотных соединений, в частности, комплексонов, типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) имеют оборотную сторону. Они во многих случаях экологически небезопасны, т.к. не поддаются быстрому разрушению, оказавшись выброшенными в окружающую среду [1]. В этих обстоятельствах предпочтительными являются комплексоны, способные подвергаться быстрой биодegradации на безвредные для живой природы компоненты. Такими свойствами обладает комплексон на основе аспарагиновой кислоты, в частности, L-N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (L-КМАК,  $H_3X$ ), как один из оптических изомеров [2].

Созданный комплексон может использоваться в качестве средства доставки биологически активных ионов металлов, таких как  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , различных генных конструкций в клетки живого организма [3].

В химических процессах, которые протекают при высокотемпературной обработке продуктов питания, возможно образование самых разнообразных веществ. 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 трансформации комплексонов и их комплексонатов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышении температуры.

Анализ научной литературы показал, что 50 лет назад, на базе имевшихся к тому времени данных, утверждалось, что термическая устойчивость комплексов коррелирует с их термодинамической устойчивостью, определенной в растворе, т.е. термическая

устойчивость комплексов должна возрастать с увеличением их стабильности в растворе и это согласовывалось с классическими представлениями.

В работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка на термические характеристики этих комплексов.

Изучаемый оптический изомер L-КМАК, комплексон, на основе аспарагиновой кислоты, получен присоединением к соответствующей аминокислоте уксуснокислотного радикала по методике, изложенной в [3].

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

Результаты представлены в табл. 1. В эту же таблицу помещены данные по устойчивости комплексонатов металлов с рацематом КМАК (H<sub>3</sub>A), полученные ранее.

Таблица 1- Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля, меди и цинка с оптическими изомерами и рацематами N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты (L-КМАК, H<sub>3</sub>X и КМАК, H<sub>3</sub>A)

Комплекс	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
MeHA	14,26	15,07	12,77
MeHX	15,09	16,69	12,29

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

Для идентификации состава синтезированных твердых протонированных комплексонатов металлов был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

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

По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам на графиках определены стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект) (рис. 1-3).

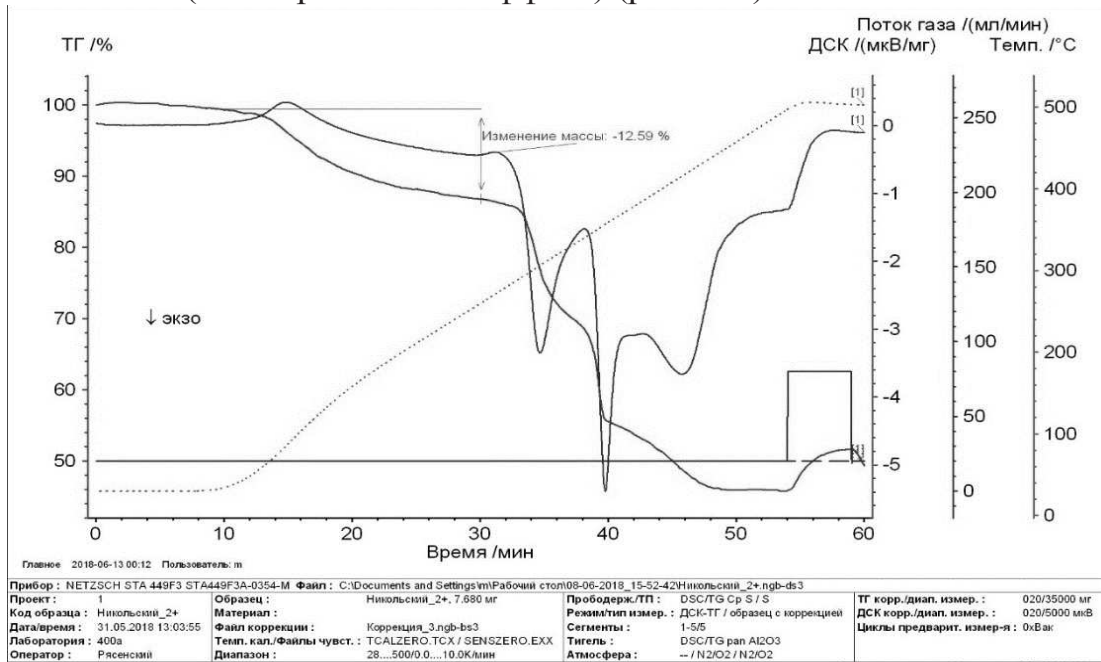


Рис. 1. Термогравиметрический анализ комплекса никеля с L-КМАК.

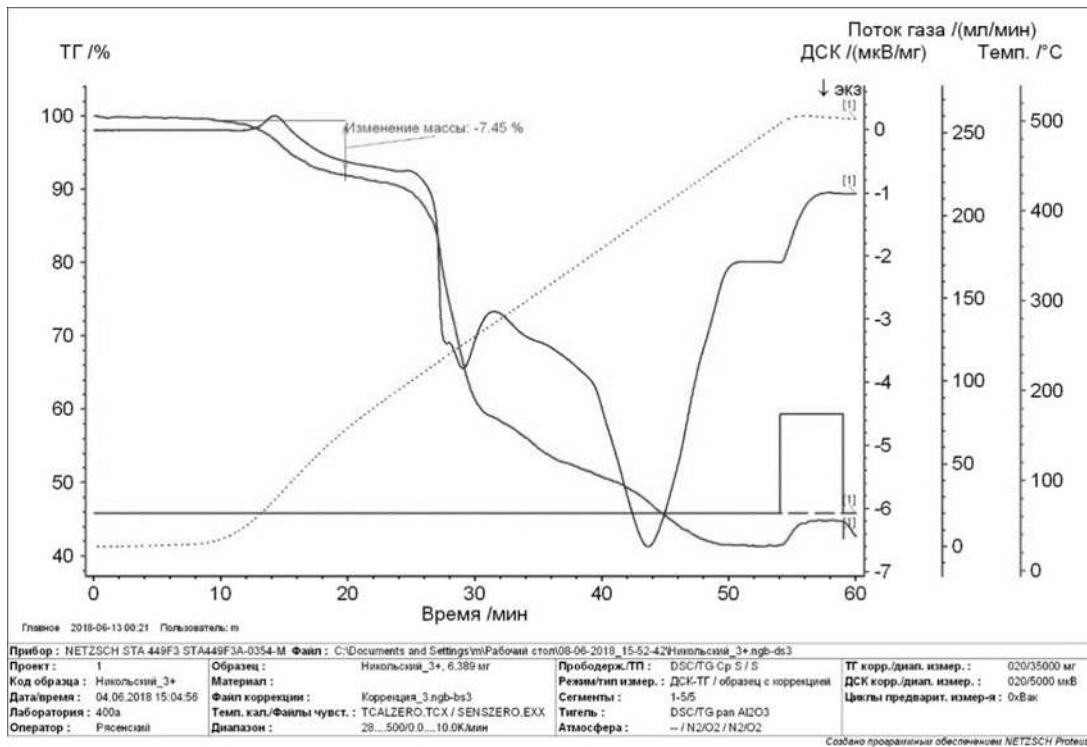


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплекса меди с L-КМАК.

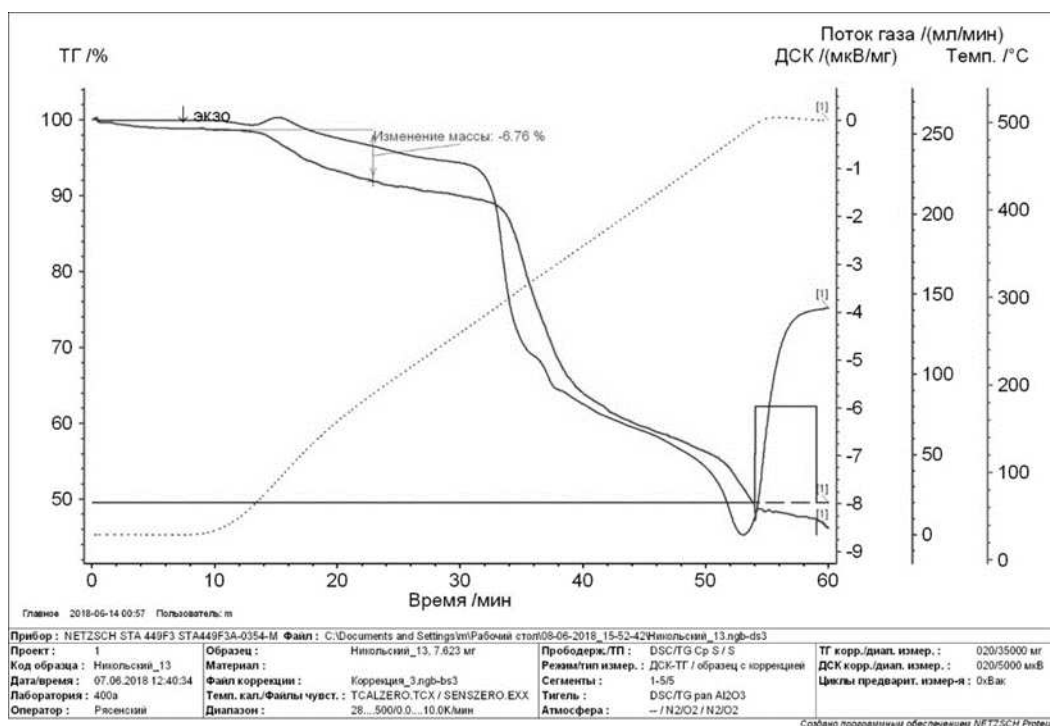


Рис. 3. Термогравиметрический анализ комплекса цинка с L-КМАК.

При исследовании термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с исследованным комплексом установлено:

- дегидратация кристаллогидрата никеля, меди и цинка происходят при температуре 150 °С, 120 ° и 145 °С соответственно;
- разложение органической составляющей анализируемых соединений происходит при 360 °С, 265 °С и 345 °С градусах соответственно.

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с оптическим изомером L-КМАК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя, что практически согласуется с рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов  $Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дедюхина, Н. Н. Салмов, Т. И. Чистякова, И. Г. Минкевич, М. Б. Вайнштейн, Вода: химия и экология, 2008, № 2, 31.
2. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200
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>