

2. Baino F. et al. Processing methods for making porous bioactive glass based scaffolds—A state of the art review //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2019. – Т. 16. – №. 5. – С. 1762-1796.

3. Морозова В. П. СТАНДАРТЫ И НОРМЫ PH ДЛЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ //Перспективы развития современных социально-экономических процессов. – 2019. – С. 49-54

УДК 541.49

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

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

Комплексоны, типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) во многих случаях экологически небезопасны, т.к. не поддаются быстрому разрушению при попадании в окружающую среду [1]. В целях устранения экологической угрозы из-за накопления соединений ЭДТУК в водной среде и почвах могут быть использованы комплексоны, способные подвергаться быстрой биодеградации на безвредные для живой природы компоненты. Такими экологически безопасными свойствами, например, обладает комплексон на основе аспарагиновой кислоты, а именно, D-N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (D-КМАК, H_3Y) [2].

Этот 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. D-КМАК уже нашел применение при создании маскирантного слоя индикаторной бумаги на нитрат-ионы [4].

Исследование кинетических характеристик трансформации экологически безопасных комплексонов и их комплексонатов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышении температуры является актуальным. Это объясняется тем, что в процессе применения этих комплексонов в химических процессах, протекающих 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 свойств таких соединений полезна информация о превращениях комплексонов и их комплексонов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется высокотемпературное воздействие на эти соединения.

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 с D-КМАК.

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

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

Результаты представлены в табл. 1. В эту же таблицу помещены данные по устойчивости комплексонов металлов с рацематом КМАК (H₃A), полученные ранее.

Таблица 1- Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля, меди и цинка с оптическими изомерами и рацематами N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты (D-КМАК, H₃X и КМАК, H₃A)

Комплекс	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
MeHA	14,26	15,07	12,77
MeHY	13,62	14,97	13,64

В твердом виде комплексоны 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 D-КМАК.

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

Термогравиметрическое исследование синтезированных комплексонов было проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Для измерения брали

навеску 10 мг, нагревание осуществляли со скоростью 10°C/мин до 500°C.

Результаты исследования термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с оптическими изомерами комплексонов представлены в табл. 2. (рис.1-3)

Таблица 2- Термическая устойчивость комплексонов металлов с D-КМАК

Комплексоонат	Стадии дегидратации, °С		Убыль массы	Температура разложения
	1	2	Моль, H ₂ O	°С
H[NiY]*2H ₂ O	99,3	-	2	>330
H[CuY*H ₂ O]*H ₂ O	104,3	142,0	1+1	>205
H[ZnY*H ₂ O]*H ₂ O	75,6	168,6	1+1	>260

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

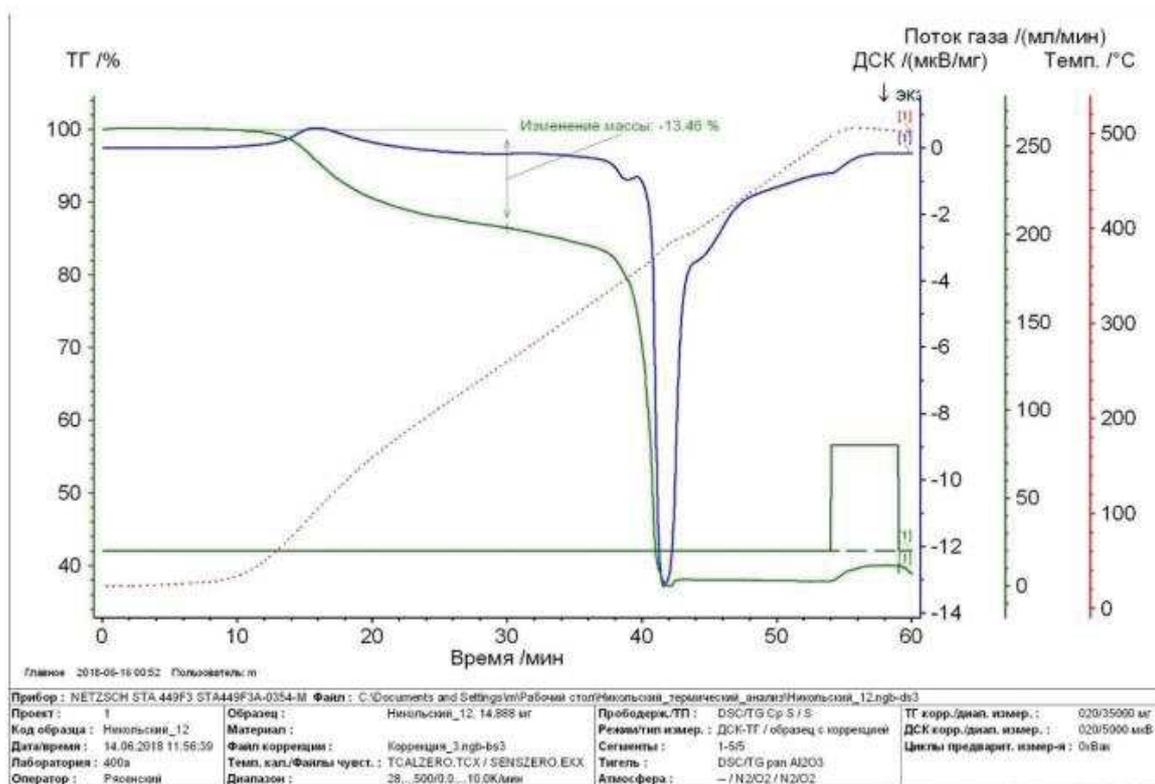


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ комплекса никеля с D-КМАК

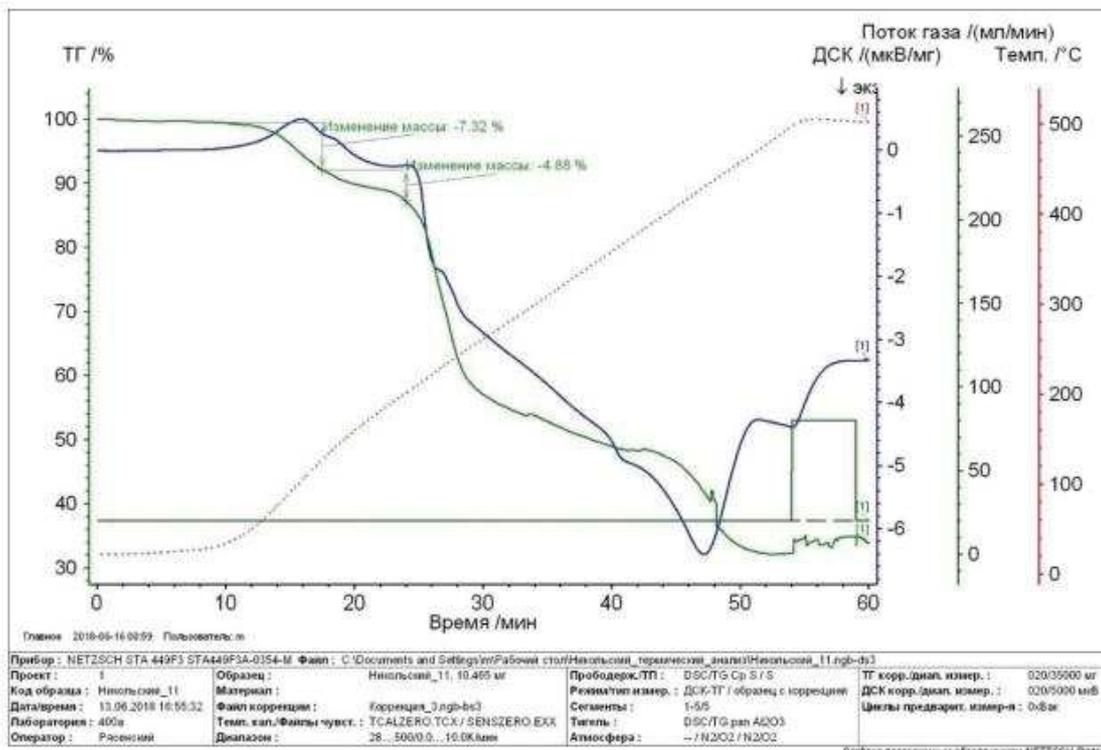


Рисунок 2 – Термогравиметрический анализ комплекса меди с D-КМАК

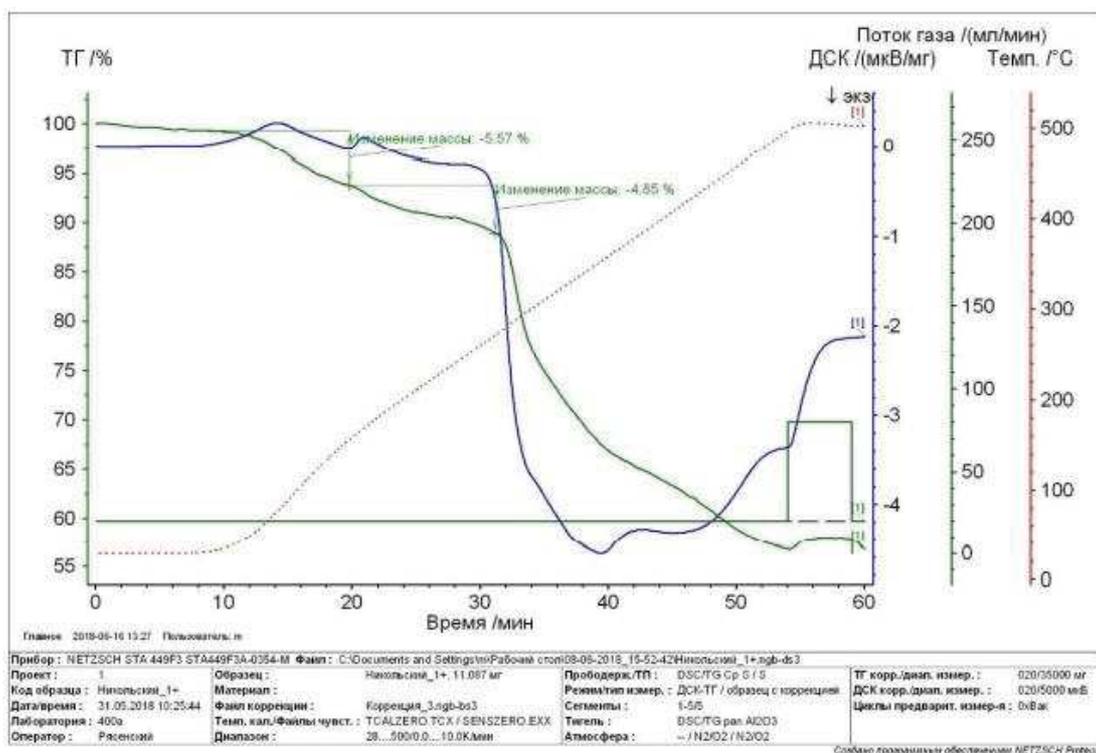


Рисунок 2 – Термогравиметрический анализ комплекса цинка с D-КМАК

Наиболее наглядную картину представляет дегидратация комплексонов цинка и меди с D-КМАК, которые теряют воду в две ступени и содержат по 2 молекулы воды, одна из которых, отщепляется при повышенной температуре, а значит имеют более прочную связь в соединении.

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

- дегидратация кристаллогидратов никеля, меди и цинка происходят при разной температуре 99,3 °С, 142,0 °С и 168,6 °С соответственно;

- разложение органической составляющей анализируемых соединений происходит при 330 °С, 205 °С и 260 °С соответственно.

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; doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71.

4. Патент РФ №2727571, опубл. 22.07.2020, Маскирантно-кислотный слой индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов / Варламова А.А., Никольский В.М., Гридчин С.Н., Биберина Е.С., Новоженин Д.Ю.