Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

На правах рукописи

Лукьянова Наталья Ивановна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ II-А И III-А ПОДГРУПП С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N′-ДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЁ ГОМОЛОГАМИ

02. 00. 04. – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Никольский Виктор Михайлович

Тверь – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1. Строение, синтез и комплексообразующая способность КПЯК 12
1.1. Строение и свойства важнейших представителей КПЯК и КПУК 12
1.2. Синтез КПЯК 15
1.2.1. Конденсация аспарагиновой кислоты с галогенсодержащим соединением 16
1.2.2. Присоединение аминосоединений по двойной связи ненасыщенных дикарбоновых кислот 17
1.2.3. Получение КПЯК повышенной дентатности 19
1.2.4. Общие принципы синтеза комплексонатов металлов 19
1.3. Комплексообразующие свойства КПЯК 20
1.3.1. Определение констант кислотной диссоциации 22
1.3.2. Константы кислотной диссоциации этилендиаминдиянтарной кислоты 23
1.3.3. Константы кислотной диссоциации КПЯК 26
2. Комплексообразующие свойства элементов II-А и III-А подгрупп 28
2.1. Комплексообразование элементов II-А подгруппы с КПЯК 28
2.2. Комплексообразующие свойства элементов III-А подгруппы 30
3. Физико-химические методы исследования комплексонов и их комплексов 34
3.1. Методы исследования комплексообразования в растворах 34
3.1.1. Методы расчета констант устойчивости 35
3.1.2. Математическое моделирование равновесий в растворах 37
3.2. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии 40
3.3. ИК спектроскопические методы 42
3.4. Термогравиметрические методы 44
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 47
4. Исследование комплексообразования КПЯК с элементами II-А и III-А подгруппы в водных растворах 47
4.1. Техника и методика эксперимента. 47
4.1.1. Синтез комплексонов 47
4.1.2. Рабочие растворы 50
4.1.3. Методы исследования 51
4.2. Исследование процессов ступенчатой диссоциации комплексонов 53
4.3 Исследование процессов комплексообразования металлов II-А подгруппы с ГМДДЯК 57
4.4. Исследование процессов комплексообразования металлов III-А подгруппы с ЭДДЯК и ГМДДЯК 63
4.5. Исследование процессов комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты. 66
5. Синтез и изучение свойств твердых комплексов элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК 69
5.1. Синтез комплексонатов элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК 70
5.2 Атомно-абсорбционный спектрометрический анализ твердых

комплексонатов 71
5.3 ИК-спектроскопическое изучение строения твердых комплексонатов 73
5.4 Термогравиметрическое исследование твердых комплексонатов 83
5.5 Применения комплексонов, производных янтарной кислоты 88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 94
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ В ПЕЧАТИ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 103
ПРИЛОЖЕНИЕ 116

ВВЕДЕНИЕ

Этилендиамин-N,N,N’,N’-тетрауксусная кислота (ЭДТА) занимает особое место среди аминокарбоновых соединений, так как широко используется в различных областях химической технологии, аналитической химии, медицины. В то же время, этот лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота является одним из направлений повышения избирательности комплексообразования. Реконструкция карбоксилатных групп комплексона служит другим перспективным способом модификации.

Установлено, что ЭДТА и ее соединения накапливаются в мировом океане в угрожающих количествах, т.к. практически не поддаются разложению и поэтому считаются одним из наиболее опасных антропогенных загрязнителей и провоцирует серьезные экологические проблемы [1-3].

Изучение комплексонов, в состав которых входят фрагменты янтарной кислоты при донорных атомах азота в качестве кислотных заместителей, является актуальным на сегодняшний день. Такие комплексоны обладают высокой комплексообразующей способностью, однако, не загрязняют окружающую среду, т.к. в условиях сбросов под действием солнечного света быстро разлагаются на составляющие аминокислоты [1,4,5]. Представителями комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК) диаминного типа, служат этилендиаминдиянтарная кислота (ЭДДЯК) и гексаметилендиаминдиянтарная кислота (ГМДДЯК), которые являлись объектами исследования в данной работе. В окружающей среде, они хорошо усваиваются живыми организмами (растениями и животными) и тем самым не нарушают экологическое равновесие в природе. На сегодняшний день КПЯК диаминного типа изучены совершенно недостаточно. В литературе имеются данные о комплексах ЭДДЯК со щелочноземельными металлами (ЩЗМ) и частично с элементами III-А подгруппы, являющимися сильными комплексообразователями, тогда как

системные сведения по устойчивости комплексов ГМДДЯК с металлами практически отсутствуют, что делает тему данного исследования актуальной.

Необходимость бора для растений установлена более полувека назад, а недавно обнаружено, что он требуется и животным [6]. Бор может участвовать в метаболизме углеводов, нуклеиновых кислот, ростовых веществ, фенолов; он входит в состав клеточных стенок растений в форме комплексов с пектинами, влияет на транспорт сахаров, процессы дыхания, функционирования плазмалеммы, растяжения и деления растительных клеток [7]. Поэтому актуальной является задача повышения содержания соединений бора в почвах сельхозугодий доступными и экологически безопасными методами.

Степень разработанности темы исследования.

Личный вклад автора. Автором работы самостоятельно синтезированы комплексоны - этилендиаминдиянтарная кислота и гексаметилендиаминдиянтарная кислота. Изучена устойчивость комплексов ЭДДЯК и ГМДДЯК в водном растворе с элементами II-А и III-А подгруппы. Соответствующие комплексы этими элементами выделены в твердом виде. Результаты эксперимента математически обработаны, что обеспечило их высокую надежность. Постановка задач исследования, поиск путей их решения, обсуждение результатов, публикация в научных журналах и патентование инноваций выполнены совместно с научным руководителем.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей, в том числе одна в издании, индексируемом в системах цитирования Web of Science и Scopus, а четыре - в научных журналах, входящих в перечень ВАК. Получены 5 патентов на изобретения РФ и 2 патента на полезную модель РФ, апробация результатов исследования отражена в 30 тезисах докладов на международных и всероссийских профильных конференциях.

Цель и задачи исследования.

Целью диссертационного исследования является изучение связи между химической структурой комплексонов, а также их комплексов и их свойствами, в частности, установление закономерностей изменения физико-химических свойств

КПЯК и их комплексов с элементами II-А и III-А подгруппы. Для достижения цели были поставлены следующие взаимосвязанные задачи:

- синтез новых представителей комплексонов, производных янтарной кислоты;

- потенциометрическое исследование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах с привлечением методов математического моделирования, определение связи реакционной способности реагентов и устойчивости образующихся комплексов с их составом и условиями осуществления химического взаимодействия свойств, образующихся комплексов;

- синтез твердых комплексонатов элементов II-А и IIIА-подгруппы с исследуемыми комплексонами;

- изучение методом атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК спектроскопии и термогравиметрии полученных твердых комплексонатов;

- изучение вопросов практического применения новых комплексонов в промышленности и сельском хозяйстве.

Научная новизна работы.

По данным потенциометрических измерений с применением современных методов компьютерного моделирования исследовано комплексообразование в водных растворах элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК. Впервые определены как концентрационные, так и термодинамические константы устойчивости образующихся комплексов. Установлены закономерности изменения устойчивости комплексных соединений в зависимости от размеров ионов-комплексообразователей, от природы и строения комплексонов. Установлена взаимосвязь структуры комплексонов и их комплексообразующих свойств. Выделены в твердом виде комплексонаты ГМДДЯК со ЩЗМ, бором, алюминием, галлием, а также комплекс ЭДДЯК с галлием. Проведены атомно-абсорбционная спектроскопия, ИК спектроскопическое и термогравиметрическое изучение твердых комплексов с целью получения данных об их строении.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные концентрационные и термодинамические константы равновесий с участием ЭДДЯК и ГМДДЯК могут быть использованы в качестве справочных данных. Полученные величины констант устойчивости комплексов II-А и III-А элементов с КПЯК диаминного типа позволяют сделать вывод, что эти комплексоны можно использовать для аналитического определения исследуемых элементов. Результаты изучения устойчивости комплексов КПЯК могут быть использованы в учебном процессе на кафедре неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета. Изученные комплексоны и их комплексонаты могут найти применение в ювелирном деле - Патент РФ на изобретение № 2631229; фармацевтическом производстве - Патент РФ на изобретение № 2543352 и сельском хозяйстве - Патент РФ на изобретение № 2610207. Изученные комплексоны способны не только транспортировать в растения микро- и макроэлементы в усвояемом виде, но и сами разрушаются как в растениях, так и в условиях сбросов под действием солнечного света на усвояемые аминокислоты.

Методология и методы диссертационного исследования.

Комплексообразование в водных растворах элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК исследовано методом pH-потенциометрического титрования. Математическая обработка pH-метрических кривых, усредненных из трех экспериментальных, была проведена с помощью специализированной программы расчета химических равновесий NewDALSFEK (KCMSoft, 2000) (http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/).

Твердые комплексонаты исследованы методами ИК спектроскопии на FTIR спектрофотометре EQUINOX 55 фирмы Bruker и термического анализ на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F (производитель NETZSCH).

Для определения состава синтезированных твердых комплексонов и комплексонатов металлов был использован элементный анализ и метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-Z.ЭТА-1». Атомный пар генерируется

при испарении аликвоты анализируемой пробы в графитовой печи электротермического атомизатора спектрометра.

Перед измерением спектрофотометр калибровали сериями растворов ГСО исследуемых металлов.

Термогравиметрическое исследование проведено на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449F. Нагрев во всех случаях происходил в атмосфере воздуха.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты экспериментального исследования равновесий образования комплексов элементов III-A подгруппы с ЭДДЯК и ГМДДЯК и II-A подгруппы с ГМДДЯК: данные о составе комплексов, значения констант их образования.

2. Закономерности в изменении устойчивости комплексов элементов II-A и III-A подгрупп в зависимости от размеров ионов и от строения комплексонов.

3. Результаты изучения состава твердых комплексонатов металлов II-A и III-A подгруппы с КПЯК.

Степень достоверности и апробация результатов.

Основные положения диссертации доложены на 30 международных, всероссийских и региональных конференциях: Евразийском экономическом форуме молодежи «Eurasia Green», Екатеринбург, 2014, 2015 гг., Итоговой Всероссийской научно-практической конференции по программе «УМНИК», Тверь, 2014 г., VIII, IX Международных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 2014, 2016 г., Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», Санкт-Петербург, 2014 г., Третьей всероссийской с международным участием научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2014 г., XXVI, XXVIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии, 2014, 2016 гг., XXIV, XXV, XXVIII Российских научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2014-2018 гг., Международной конференции «Чистая вода. Опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России»,

Москва, 2014 г., XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2014 г., XXI, XXII, XXIII Каргинских чтений с международным участием, Тверь, 2014-2016 гг., IV, V Международных научных экологических конференциях «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства», Краснодар, 2015, 2017 гг., VII Международном конгрессе «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине», Санкт-Петербург, 2015 г., IV, V Всероссийских научных конференциях и школ молодых ученых с международным участием «Системы обеспечения техносферной безопасности», Таганрог, 2017, 2018 гг., XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 2015 г., X Всероссийской конференции «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», Саратов, 2015 г., V Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации», Чебоксары, 2016 г., III, IV Российских конференциях «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России», Москва, 2016, 2018 гг., VI Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», Чебоксары, 2016 г., IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой «ЭМА-2016», Екатеринбург, IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века», Санкт-Петербург, 2017 г., Научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» Севастополь, 2017 г., Восьмой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 2018г., XVII Научной конференции аспирантов и студентов химико-технологического факультета, Тверь, 2018 г.

Результаты научных исследований в апреле 2018 г. выставлялись на XXI Московском Международном салоне изобретений и инновационных технологий

"Архимед-2018". Решением международного жюри проект «Экологические безопасные биологически активные высокотехнологичные комплексоны широкого спектра действия» был удостоен диплома победителя и серебряной медали.

Также в 2018 г. На VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» за устный доклад был получен диплом третьей степени.

На Всероссийском конкурсе "ЭкоЭкономика-2017" наша научная работа «Применение экономически эффективных биологически активных комплексных материалов на основе экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты» была признана победителем.

Участие в IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой «ЭМА 2016», которая проводилась в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, было отмечено дипломом победителя.

Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 35 рисунками, 19 таблицами.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Известны исследования процессов очистки почв от примесей меди, свинца и цинка с помощью ЭДДЯК [8]. Установлено, что комплексон подвергается биодеструкции в естественных условиях, предложены условия извлечения меди, свинца и цинка без истощения почвы по содержанию кальция и железа. В работе [9] показана эффективность удаления из почвы свинца с помощью биоразлагающейся ЭДДЯК.

Наряду с этим отмечены положительные результаты при совместном использовании ЭДДЯК и ЭДТА для извлечения из почвы и грунтовых вод тяжелых металлов: кадмия, меди, цинка и свинца фитоэкстракцией [10-12]. Сравнительная оценка действия ЭДДЯК и нитрилтриуксусной кислоты (НТА) проведена в работе [13], где отмечено, что этилендиаминдиянтарная кислота более эффективна при извлечении из почвы таких металлов, как кадмий, медь, свинец и цинк.

В работе [14] оценен потенциал использования экологически безопасного хелатного агента ЭДДЯК как альтернативы ЭДТА или НТА, для подавления каталитической деятельности природных переходных металлов. Дополнение ЭДДЯК приводило к стабилизации H_2O_2, которая использовалась для восстановления загрязненных почв и подземных вод.

Неразлагаемый микроорганизмами ЭДТА используется в комбинации с разлагаемым микроорганизмами аналогом ЭДДЯК во многих коммерческих изделиях [15]. В частности рассматривается совместное применение комплексов ЭДТА и ЭДДЯК с Fe(III) для анализа косметических изделий, таких как гель для душа и пена для ванны. В работе [16] показано, что применение хелатов переходных металлов с ЭДДЯК улучшает дезодорирующее действие духов. В частности их дополнение к составу духов тормозит развитие corynebacteria присутствующих на поверхности кожи, которые придают ей неприятный запах.

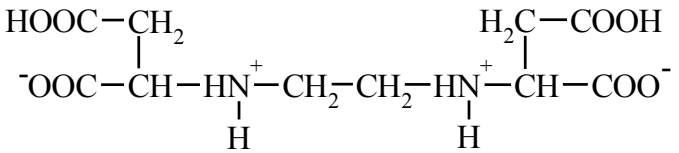
В животноводстве комплексонаты ЭДДЯК с железом и микроэлементами хорошо зарекомендовали себя как эффективное средство профилактики и лечения анемии животных и птицы, что нашло отражение в патенте [17].

1. Строение, синтез и комплексообразующая способность КПЯК

1.1 Строение и свойства важнейших представителей КПЯК и КПУК

Комплексон этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота или ЭДДЯК содержит фрагменты аспарагиновой и глутаминовой аминокислот (ф-ла 1.1) и принадлежит к хелатообразователям класса полиаминополикарбоновых кислот. Это соединение можно рассматривать как ближайший структурный аналог широко применяемой этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Комплексон ЭДДЯК, как и ЭДТА, образуя прочные хелатные комплексы с ионами большинства металлов, проявляет в то же время свойства стереоспецифического лиганда, образуя комплексонаты несколько иного структурного типа. Молекула ЭДДЯК имеет два асимметричных углеродных атома:

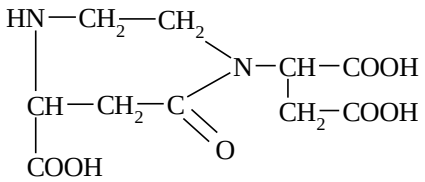


(1.1)

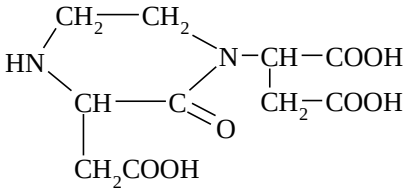
Это обусловливает возможность существования ЭДДЯК в виде трех

стереоизомерных форм: (R,R), (R,S), (S,S). При синтезе из оптически неактивных исходных веществ получают комплексон, содержащий 25% (R,R)-формы, 25% (S,S)-формы и 50% мезо-формы (R,S). Майер и сотрудники [18] получили S,S-форму комплексона, используя для синтеза природную L-аспарагиновую кислоту и 1,2-дибромэтан. Сравнение свойств полученного соединения со свойствами смеси диастереоизомеров показало, что мезоформа отличается меньшей растворимостью в воде и образует безводные кристаллы. Рацемическая форма кристаллизуется в виде пентагидрата, но может быть

получена и в виде безводного плохо растворимого осадка [19]. Мезо-форма и рацемическая смесь изомеров ЭДДЯК могут быть разделены по различной растворимости комплексонатов меди (II). Павельчик и Майер [18] впервые обратили внимание на то, что в водных растворах ЭДДЯК медленно разлагается при нагревании выше 90°С. Это явление было объяснено самопроизвольным декарбоксилированием, было отмечено, что в этом случае происходит внутримолекулярная циклизация ЭДДЯК с образованием циклического амида (лактама). Лактамный цикл значительно ослабляет хелатирующие свойства лиганда и мало влияет на его кислотные свойства. В работе [20] установлено, что при нагревании в кислых водных растворах ЭДДЯК подвергается практически необратимой лактамной циклизации с понижением основности на единицу. Продукт циклизации предположительно имеет строение



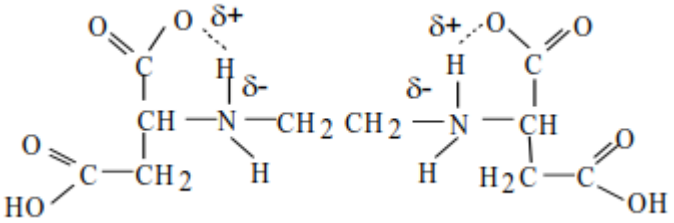
или



. (1.2)

Образование шестичленного цикла более вероятно, поскольку пяти- и шестичленные лактамные циклы наиболее устойчивы, а семичленные образуются лишь в особых условиях.

Спектральными исследованиями установлено, что в кристаллическом состоянии *S,S*-ЭДДЯК·5H_2O образует за счет межмолекулярных водородных связей двумерные сетчатые структуры, ячейки которых заполнены кристаллизационной водой [21].

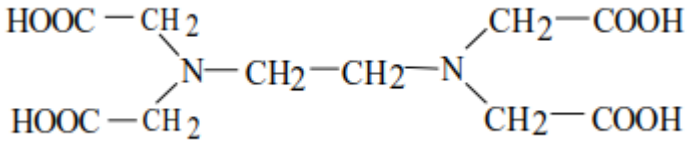


(1.3)

Молекула ЭДДЯК представляет собой цвиттер-ион: в ней имеются как заряженные группы NH_2^+, так и частично депротонированные карбоксильные группы (ф-ла 1.3). Существование в виде цвиттер-иона характерно не только для

кристаллического состояния комплексона, но и для сольватированного [19, 21, 18]. ЭДДЯК можно рассматривать как четырехосновную кислоту, в молекуле которой присутствуют функциональные группы кислотного и основного характера, поэтому она проявляет амфотерные свойства.

Комплексон ЭДДЯК может образовывать при хелатизации один этилендиаминовый цикл, два глициновых и два β-аланиновых. Изомерный комплексон ЭДТА (ф-ла 1.4) в отличие от ЭДДЯК дает только пятичленные циклы: этилендиаминовый и четыре глициновых.



(1.4)

Наиболее устойчивые хелатные комплексы металлов образуются с анионами полностью депротонированных комплексонов. Протонированные комплексонаты, как правило, менее прочны. Комплексонаты ЭДДЯК, образуемые, например, ионами *d*-металлов, обычно менее устойчивы, чем комплексонаты ЭДТА. Понижение устойчивости комплексов связывают с деформацией шестичленных хелатных циклов. Было высказано предположение [22-23], что комплексы меди(II) с ЭДДЯК и ЭДТА, имеющие почти одинаковую устойчивость, имеют также идентичную структуру: планарную конфигурацию с тремя пятичленными

циклами. При этом комплексы, образованные изомерными лигандами и имеющие одинаковую устойчивость, могут значительно различаться по энтальпийным и энтропийным функциям образования, что, по-видимому, связано с неодинаковой энергией координационных связей донорных групп разных лигандов с центральным ионом. Стереоизомерия хелатанта приводит к разнообразию структур комплексонатов металлов, образуемых ЭДДЯК. Например, комплексы Co(III) с (*S*,*S*)-ЭДДЯК являются мономерными и имеют октаэдрическое строение. Замена *S*-конформации на *R*-конформацию в одной половине лиганда не позволяет замкнуться аланиновому циклу на том же атоме кобальта. В результате образуются центросимметричные димеры. В таком соединении отсутствует металлоцикл в одной из позиций аксиальной плоскости (по отношению к

гексадентатному комплексу) [24]. Считается, что оптически активные изомеры комплексонов и их рацемические смеси образуют более прочные комплексы, чем *R,S*-изомеры [25].

Этилендиаминтетрауксусная кислота по своей структуре и геометрическим параметрам способствует гексадентатному комплексообразованию - если заменить бетаиновые атомы водорода на один атом металла и тем самым усилить «свертку» двух половин комплексона, то образуется октаэдрический комплекс $МеЭДТА^{n-}$, типичный для большинства этилендиаминтетраацетатов.

Бетаиновое строение ЭДДЯК и ЭДТА, как и вообще аминокарбоновых комплексонов, в растворах надежно доказано многочисленными спектральными и потенциометрическими данными. Как показали структурные исследования [24, 26, 27], цвиттер-ионное строение этилендиамдиянтарной кислоты и ее кислых солей сохраняется и в кристаллах. Изучение комплексонатов, образуемых близкими по структуре комплексонами, такими как ЭДДЯК и ЭДТА, позволяет глубже разобраться во взаимосвязи структурных и термодинамических параметров хелатообразования. В связи с широким практическим применением комплексонов, термодинамические характеристики реакций с участием комплексонов представляют также самостоятельный интерес.

1.2. Синтез КПЯК

В нашей стране опубликованы два научных издания, в которых систематизированы вопросы получения комплексонов [28, 29]. Большинство методов синтеза, описанных в этих книгах, являются универсальными и могут быть использованы для получения исследуемых нами комплексонов. Однако, часто применяемый способ для синтеза известных комплексонов и состоящий в конденсации галогензамещенных карбоновых кислот с аминами [28] неприменим для получения комплексонов, производных янтарной кислоты, так как в условиях синтеза (водный раствор, pH 9 – 11, температура 70 - 95°C) бром- и хлорянтарные кислоты, используемые в качестве исходного вещества, подвергаются

практически полному гидролизу. Специфика структуры рассматриваемых комплексонов в сочетании с оптимизацией условий синтеза и выделения целевого продукта предусматривают нетрадиционный подход к методам их получения.

Прежде всего, следует отметить реакцию присоединения аминокислот, а то и просто аммиака по двойным связям ненасыщенных дикарбоновых кислот. Существенные затруднения в процессе получения комплексонов вызывают этапы их выделения и очистки. Традиционные комплексоны, имеющие ограниченную растворимость в воде, выпадают в осадок из водных растворов в виде индивидуальных веществ при подкислении этих растворов. Комплексоны, производные дикарбоновых кислот, имеют значительную растворимость в воде и это осложняет их отделение от непрореагировавших исходных веществ и неорганических солей, как продуктов реакции нейтрализации при переводе комплексонов в форму кислоты.

В настоящее время весьма интенсивно разрабатываются методики синтеза и изучаются свойства металлокомплексов с органическими биоактивными веществами с целью выявления новых потенциальных возможностей металлокомплексов [30].

Для получения КПЯК были использованы различные методы. Некоторые из них аналогичны тем, которые обычно применяют для получения многих известных комплексонов, являющихся производными уксусной кислоты (конденсация аминокислот с галогензамещёнными углеводородами). Другие методы имеют более специфический характер и впервые были применены для получения комплексонов смешанного типа (реакция нуклеофильного присоединения аминов по двойным связям непредельных дикарбоновых кислот) [31].

1.2.1. Конденсация аспарагиновой кислоты с галогенсодержащим соединением

Так как галогенкарбоновая кислота за время реакции подвергается значительному гидролизу, то ее необходимо вводить в реакционную среду с 1,5 –

2 кратным избытком. Этот избыток вводится небольшими порциями в течение всего времени синтеза.

Во всех случаях щелочная среда в реакционной смеси поддерживалась нами гидроксидом лития, а подкисление раствора после синтеза (для перевода комплексона в кислую форму) осуществлялось бромистоводородной кислотой.

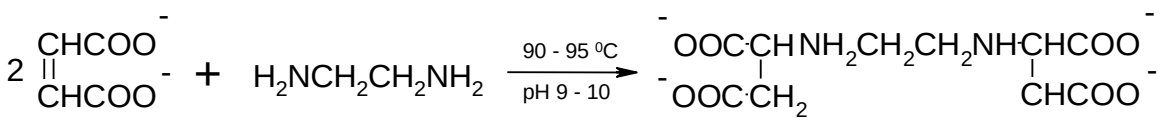
Этот прием обеспечивает получение LiBr в качестве неорганической соли, как продукта реакции нейтрализации. В отличие от NaCl или NaBr литий бромистый растворим в метаноле, ацетоне и диэтиловом эфире. Это свойство LiBr позволяет легко отделять конечный продукт реакции (комплексон) от неорганических солей высаждением в метанол, ацетон и т.п.

Этому способу присущи определенные недостатки: низкий выход, сложность выделения комплексонов и в особенности их очистки от непрореагировавшей аспарагиновой кислоты.

1.2.2. Присоединение аминосоединений по двойной связи ненасыщенных дикарбоновых кислот

При осуществлении реакции могут быть взяты алифатические и алициклические моно- и полиамины (этилендиамин, полиметилендиамины, различные изомеры диаминциклогексана и т.п.), аминоспирты, аминокислоты, аммиак и другие соединения, содержащие первичную, а в некоторых случаях вторичную аминогруппу. Общим для всех КПЯК является использование в качестве ненасыщенной дикарбоновой кислоты малеиновой кислоты. Достаточно хорошее обобщение по этому способу синтеза можно найти в [32].

Иллюстрацией способа может служить синтез ЭДДЯК, впервые приведенный в [31]:



Присоединение аминов по двойной связи малеиновой кислоты обычно происходит в водном растворе в нейтральной или щелочной среде (pH 7 – 10) при нагревании до 70 – 90°С. Реакция длится от 4 – 6 до 30 – 40 ч, после чего

производят выделение комплексона, охлаждая реакционную массу до 2 – 5°С и подкисляя ее до pH 2 – 4; из-за низкой растворимости в воде, комплексоны в форме свободных кислот выпадают при этом в осадок. В случае повышенной растворимости комплексонов дополнительно прибегают к осаждению метанолом или ацетоном.

Для получения комплексонов описанным способом вместо малеиновой кислоты могут быть использованы её эфиры [33]. Более мягкие условия синтеза и достаточно высокий выход (45 – 60 % в расчете на свободный комплексон) делают получение некоторых комплексонов, через эфиры малеиновой кислоты более приемлемым, чем исходя из малеиновой кислоты, хотя в целом этот путь является более длительным и трудоемким.

Важнейшим достоинством способов получения комплексонов, основанных на присоединении аминокислот (или аммиака) по двойной связи непредельных кислот, является то, что при их осуществлении резко снижается возможность протекания побочных реакций, а сама реакция протекает таким образом, что единственным ее продуктом является получаемый комплексон. Это способствует значительному увеличению выхода целевого продукта, уменьшению загрязненности реакционной массы побочными продуктами.

При широком воспроизводстве с помощью подобного способа синтеза комплексонов, являющихся производными янтарной кислоты, чрезвычайно существенным обстоятельством является так же и то, что кроме аминокислоты, аммиака или амина при проведении синтеза требуется лишь такой дешевый и освоенный промышленностью продукт, как малеиновая кислота (или еще более дешевый малеиновый ангидрид), а не гораздо более дорогостоящие аспарагиновая, глутаминовая кислота или галогензамещенные дикарбоновые кислоты, применения которых требуют другие существующие методы получения таких комплексонов. Например, ЭДДЯК, получаемая из аммиака и малеиновой кислоты, по стоимости сможет конкурировать с таким наиболее распространенным комплексоном, как ЭДТА.

1.2.3. Получение КПЯК повышенной дентатности

Комплексоны, содержащие в молекуле вторичную аминогруппу, имеют большое значение для синтеза комплексонов повышенной дентатности. Попытка введения в молекулу ЭДДЯК, имеющую две вторичные аминогруппы, еще двух сукцинатных радикалов не увенчалась успехом ввиду громоздкости вводимых фрагментов. Тем не менее, запатентовано [34] получение этилен-бис(N,N'-диянтарной)-бис(N,N'-диуксусной) кислоты исходя из ЭДДЯК и монохлоруксусной кислоты. В другом изобретении [35] описывается получение N,N'-бис(2-гидроксиэтил)-N,N'-диянтарной кислоты взаимодействием ЭДДЯК с газообразной окисью этилена или жидким этиленхлоргидрином.

1.2.4. Общие принципы синтеза комплексонатов металлов

В дополнение к изучению процессов комплексообразования в водных растворах, нами было также предпринято исследование твердых комплексов, образованных синтезированными комплексонами с ионами металлов III-А группы с целью изучения состава. Кроме этого проведено термографическое, термогравиметрическое и ИК спектроскопическое исследование твердых комплексонатов металлов.

Объекты исследования получены с помощью обычных методов: растворение оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов в растворах комплексонов, присутствующих в форме свободных кислот, взаимодействие растворов солей металлов с растворами полностью или частично замещенных натриевых или калиевых солей комплексонов, пропускание растворов солей комплексонов через ионообменные колонки, заполненные катионитом, содержащим необходимый металл [36].

Методы выделения синтезированных комплексонов, используемые обычно: высаливание органическими растворителями (с применением метанола, этанола, ацетонауксусной кислоты, а также их смесей), удаление растворителя путем естественного испарения на воздухе, либо при осторожном нагревании с одновременным вакуумированием. В ряде случаев выделение комплексонатов

металлов не вызывает никаких затруднений вследствие их невысокой растворимости в воде. В таких случаях комплексонаты выпадают в осадок уже при сливании растворов соли металла и комплексона в форме свободной кислоты или соли со щелочными металлами. Низкая растворимость характерна, например, для комплексов многих металлов с комплексонами, производными малоновой кислоты, для кислых комплексов ртути, железа (III) и некоторых других металлов.

Выделение комплексов определенного состава может быть сопряжено с трудностями, обусловленными одновременным нахождением в растворах комплексов различного состава (например, средние и протонированные). В связи с этим при синтезе комплексонатов изменяются либо концентрация растворов, либо соотношение компонентов, а также температура и величина pH. При выборе pH руководствуются константами устойчивости выделяемых комплексов и вычисленными с помощью этих констант интервалами pH, в которых доля данного комплекса в растворе была преобладающей.

1.3. Комплексообразующие свойства КПЯК

Подавляющее большинство нашедших практическое применение комплексонов в качестве кислотных заместителей при аминных атомах азота содержат остатки лишь уксусной кислоты. При всех положительных качествах, присущих этим комплексонам, они имеют ряд недостатков: малая селективность действия в отношении отдельных катионов; относительно узкий интервал pH, в котором эти комплексоны являются достаточно эффективными; пониженная растворимость самих комплексонов в форме свободных кислот [29, 37].

КПЯК в своем составе содержат карбоксильные группы не только в α-положении по отношению к азоту, как и традиционные комплексоны, например, ЭДТА, НТА, но и две карбоксильные группы в β-положении. За счет этого при комплексообразовании с металлами они способны к замыканию не только пяти, но и шестичленных хелатных циклов. Из хелатоциклов, образованных простыми связями, наиболее устойчивыми являются пятичленные циклы, поэтому

наблюдается снижение устойчивости комплексов КПЯК по сравнению с устойчивостью традиционно используемых комплексонов, производных уксусной кислоты. Комплексы КПЯК остаются достаточно устойчивыми, но при этом способны усваиваться и перерабатываться природными объектами, не накапливаясь в окружающей среде. Устойчивость хелатного комплекса зависит не только от числа членов в цикле, но и от количества циклов, приходящихся на один центральный атом. Чем больше образующихся хелатных циклов, тем выше стабильность. Однако из-за возникающих стерических напряжений, вследствие искажения нормальной симметрии комплекса, не все группы полидентатного комплексона, способные к координации, участвуют в комплексообразовании, а в аквакомплексе центрального атома *n*-дентатный лиганд замещает не *n* молекул воды [37].

На устойчивость хелатных циклов существенное влияние оказывает основность донорного атома азота иминогрупп, характеризуемая плотностью его электронного облака, с увеличением которой растет плотность координационной связи с катионом акцептором. С ростом основности атома азота увеличивается прочность связи с протоном, чем и обусловлена бетаиновая структура комплексонов. Вследствие высокой прочности этой связи, отщепление бетаинового протона для большинства комплексонов происходит при высоких значениях pH. Таким образом, прочность связи бетаинового протона и, следовательно, основность донорного атома азота характеризуется значением последней константы кислотной диссоциации комплексона.

Между основностью атома азота и координационной способностью наблюдается линейная зависимость: чем выше основность атома азота, тем прочнее комплексы. Однако для лигандов, содержащих несколько типов групп, способных к координации, эта зависимость справедлива лишь приближенно. Она выполняется только для лигандов, образующих одинаковое число хелатных циклов равного размера и обладающих одинаковой способностью к образованию π-связей.

Выявление взаимосвязи между строением комплексона и его комплексообразующей способностью позволяет предсказать заранее свойства исследуемых комплексонов.

1.3.1. Определение констант кислотной диссоциации

Для определения констант кислотной диссоциации комплексонов и устойчивости их комплексов с некоторыми металлами чаще всего используется метод pH-потенциометрического титрования [28, 38, 39].

Последовательные константы кислотной диссоциации находят при помощи исследования кривой зависимости pH от «a» (количества прибавленных эквивалентов щелочи в пересчете на 1 моль кислоты), полученной титрованием раствором основания водного раствора комплексона. В общем случае эта кривая состоит из ряда буферных областей и скачков между ними. Каждую буферную область можно рассматривать независимо от остальной части кривой.

Для комплексонов многоосновных кислот (HnL)часто одной буферной области отвечает отщепление нескольких протонов, протекающее практически одновременно и вычисление последовательных констант диссоциации в таких случаях происходит сложнее.

Используя условие материального баланса и уравнения электронейтральности, составляем систему «m» уравнений с «n» (основность кислоты) неизвестными, где $m \geq n$. При известных исходной концентрации комплексона, количества основания, израсходованного в данной точке, и величине pH можно решить такую систему уравнений и получить значения последовательных констант диссоциации.

Процесс кислотной диссоциации четырехосновной кислоты характеризуется следующими уравнениями:

$$H_4L \Leftrightarrow H_3L^- + H^+ \qquad k_1 = \frac{[H_3L^-][H^+]}{[H_4L]} \qquad (1.5)$$

$$H_3L^- \Leftrightarrow H_2L^{2-} + H^+ \qquad k_2 = \frac{[H_2L^{2-}][H^+]}{[H_3L^-]} \qquad (1.6)$$

$$H_2L^{2-} \Leftrightarrow HL^{3-} + H^+ \qquad k_3 = \frac{[HL^{3-}][H^+]}{[H_2L^{2-}]} \qquad (1.7)$$

$$HL^{3-} \Leftrightarrow L^{4-} + H^+ \qquad k_4 = \frac{[L^{4-}][H^+]}{[HL^{3-}]} \qquad (1.8)$$

1.3.2. Константы кислотной диссоциации этилендиаминдиянтарной кислоты

Данные по величинам констант кислотно-основного взаимодействия в растворах ЭДДЯК достаточно многочисленны (табл.1.1).

Таблица 1.1

Литературные данные по константам диссоциации этилендиаминдиянтарной кислоты, I = 0,1 в среде KNO_3

T	pk_1	pk_2	pk_3	pk_4	Ссылка, год
20°C	3,00	3,58	6,93	10,13	[40] (1968)
25°C	2,40	3,86	6,83	9,82	[41] (1971)
30°C	3,25	4,00	8,50	9,40	[42] (1971)
25°C	3,20	3,84	6,99	10,06	[43] (1983)
25°C	3,20	3,86	6,85	10,23	[44] (1987)

Первые данные по константам диссоциации ЭДДЯК были получены Майером [40], который синтезировал комплексон из L-аспарагиновой кислоты, полученный комплексон представлял собой (*S*,*S*)-изомер. Существенный разрыв между величинами pK_2 и pK_3 вызван тем, что молекула комплексона образует структуру двойного бетаина. Таким образом, в щелочной и нейтральной среде происходит протонирование аминогрупп аниона ЭДДЯК, а в более кислой области протонируются четыре карбоксилатных фрагмента. По-видимому, при pH 1,5...0,5 образуются катионные формы H_5L^+ и H_6L^{2+}, как это происходит в случае ЭДТА, однако соответствующие константы протонирования пока не были определены. Образование катионных форм H_5L^+ и H_6L^{2+} необходимо учитывать при рассмотрении комплексообразования в сильнокислых растворах.

Горелов и Бабич [41], повторив цитированную работу Майера определили константы диссоциации ЭДДЯК потенциометрически при 25°C. Обработка данных по методу Шварценбаха, дала величину pK_i на 0,6 логарифмических

единиц меньше, чем величина полученная Майером (табл. 1.1). Совпадение остальных констант удовлетворительное.

Сунар и Трайведи определили потенциометрическим методом константы протолитической диссоциации ЭДДЯК при ионной силе 0,1 ($KN0_3$) [42]. Для потенциометрического титрования использовался pH-метр со стеклянным электродом. Раствор ЭДДЯК, приготовленный по способу Майера (0,01 моль/л), был защищен атмосферной азота от действия воздуха. Экспериментальные данные обробатывались по методу Бьерума, Ирвинга и Россоти. Найденные величины констант Сунаром и Трайведи существенно отличаются от данных других авторов. Вероятные различия связаны с аппаратурными ошибками в работае [42].

Коллеганов и сотрудники [43] исследовали кислотные свойства ЭДДЯК. Константы диссоциации был определены потенциометрическим методом при 25°C и I = 0,1 (KNO_3) (табл. 1.1). Работа выполнена на хорошем экспериментальном уровне. Найденные Коллегановым величины pK ЭДДЯК в основном соответствуют данным Майера. Константы, определенные в работе [43] могут быть использованы как наиболее вероятные, однако величина pKi требует уточнения.

В работе Леденкова [44] константы диссоциации ЭДДЯК определены потенциометрическим методом при температуре 298,15К и трех значениях ионной силы. Данные обработаны на ЭВМ по программе "PHMETP" [45] (табл. 1.1). Данные концентрационных констант пересчитаны на нулевое значение ионной силы по уравнению [46]. Величины констант, найденные для ионной силы 0,12, согласуется с константами, полученными в работе Майера [40].

В публикациях не всегда сообщается о способе получения комплексона, поэтому трудно сделать вывод, насколько различия в величинах $pK_{диcc}$, приводимых разными авторами, обусловлены индивидуальными свойствами тех или других стереоизомеров ЭДДЯК, или же различия имеют другие причины.

В работе [47] Гридчин и сотрудники определили константы диссоциации ЭДДЯК потенциометрическим методом при температуре 298,15К и трех

значениях ионной силы (табл. 1.2), а расчеты выполнены с учетом всех сопутствующих побочных процессов, они были выбраны в качестве наиболее надежных.

Таблица 1.2

Константы диссоциации этилендиаминдиянтарной кислоты по данным [47]

Реакции	pk_i	$I = 0$	$I = 0{,}1$	$I = 0{,}5$	$I = 1{,}0$
$H_4L \Leftrightarrow H_3L^- + H^+$	pk_1	3,45	3,20	3,33	3,28
$H_3L^- \Leftrightarrow H_2L^{2-} + H^+$	pk_2	4,28	3,87	3,76	3,81
$H_2L^{2-} \Leftrightarrow HL^{3-} + H^+$	pk_3	7,52	6,85	6,72	6,65
$HL^{3-} \Leftrightarrow L^{4-} + H^+$	pk_4	11,12	10,23	10,16	10,10

Представленные в таблице 1.2 величины термодинамических констант ступенчатой диссоциации комплексонов были рассчитаны экстраполяцией данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [46]:

$$pk + A\Delta z^2 I^{1/2}/(1 + 1{,}6I^{1/2}) = pk° - bI, \qquad (1.3.1)$$

где pk и pk° – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах; A – постоянная теории Дебая–Хюккеля; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [46].

Используя значения констант диссоциации ЭДДЯК, можно рассчитать равновесное долевое распределение частиц в водном растворе в зависимости от pH раствора. Построение диаграмм долевого распределения необходимо для выбора оптимальных условий изучения термохимии реакций комплексообразования и при интерпретации результатов калориметрических измерений.

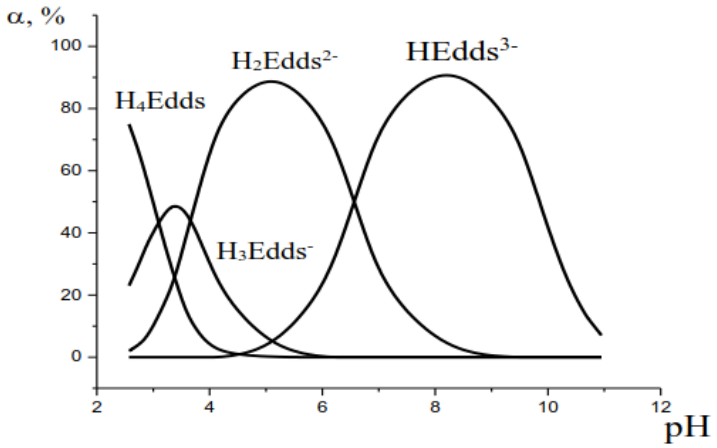


Рис. 1.3.1. Диаграмма долевого распределения ЭДДЯК в водном растворе I=0,1 при 25°С.

1.3.3. Константы кислотной диссоциации КПЯК

При сравнении констант диссоциации комплексонов, производных монокарбоновых кислот, а именно ЭДТА, этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой (ЭДАП) и этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой кислот (ЭДТП) при различных значениях ионной силы [47] Гридчин и сотрудники выявили у них сходные кислотно-основные свойства.

Таблица 1.3

Константы диссоциации комплексонов, производных монокарбоновых кислот при 298,15 К

Комплексон	pk	I			
		0	0,1	0,5	1,0
ЭДТА	pk_1	2,23	2,02	1,92	1,90
	pk_2	3,17	2,77	2,52	2,45
	pk_3	6,82	6,20	6,17	6,22
	pk_4	11,05	10,21	9,93	9,89
ЭДАП	pk_1	3,20	3,01	2,98	3,05
	pk_2	4,29	3,86	3,79	3,74
	pk_3	6,72	6,09	6,03	6,03
	pk_4	10,69	9,84	9,69	9,61
ЭДТП	pk_1	3,61	3,40	3,46	3,47
	pk_2	4,68	4,24	4,21	4,15
	pk_3	6,88	6,26	6,21	6,24
	pk_4	10,48	9,62	9,34	9,19

Последние две ступени диссоциации комплексонов (табл. 1.3) соответствуют отрыву “бетаиновых” протонов, остальные относятся к диссоциации карбоксильных групп. При этом диссоциация H_4L и H_3L^- происходит в результате отщепления протонов от α-карбоксильных групп ЭДТА, β-карбоксильных групп ЭДАП и ЭДТП (α-карбоксильные группы ЭДАП, имеющие более высокую кислотность по сравнению с β-карбоксильными, изначально депротонированы при реализации цвиттер-ионного строения H_4L и H_3L^-). Некоторое различие величин pK диссоциации соответствующих функциональных групп в ряду ЭДТА–ЭДАП–ЭДТП, по-видимому, связано с особенностями строения би- и три-фуркатных блоков внутримолекулярных водородных связей N–H···O глицинатного и β-аланинатного типа, сопряженных по связи N–H [48].

И.П. Горелов, в своей докторской диссертации [49], изучил группу комплексонов, производных дикарбоновых кислот, в которю входят ЭДДЯК, этилендиаминдималоновая (ЭДДМК) и этилендиаминдиглутарова (ЭДДГК) кислоты. Он отметил, что за исключением ЭДДМК, комплексоны имееют несимметричное строение, поэтому представляет интерес получение сведений о последовательности протонирования донорных групп молекул комплексонов и об отнесении найденных величин pk к диссоциации протонов, принадлежащих тем или иным карбоксильным группам.

Таблица 1.4

Константы диссоциации комплексонов, производных дикарбоновых кислот, I = 0,1 в среде KNO_3

pk	ЭДДМК[50]	ЭДДЯК[47]	ЭДДГК[47]
pk_1	2,21	3,20	3,59
pk_2	2,90	3,87	4,27
pk_3	6,75	6,85	6,87
pk_4	9,40	10,23	9,82

Из таблицы 1.4 видно, что pk_1 и pk_2 монотонно увеличиваются в ряду ЭДДМК < ЭДДЯК < ЭДДГК. Поскольку эти комплексоны различаются лишь длиной углеродных цепей, при помощи которых присоединены более удаленные ε –карбоксильные группы, можно сделать вывод, что pk_1 и pk_2 соответствуют

диссоциации протонов именно двух ε –карбоксильных групп. При увеличении длины углеродной цепи усиливается +*I* эффект, что и приводит к увеличению pk_1 и pk_2 при переходе от ЭДДМК к ЭДДГК. Таким образом, можно сделать заключение, что образование цвиттерионов – NH_2^+ – в молекулах рассматриваемых комплексонов, производных дикрбоновых кислот, происходит за счет отрыва протонов от ближайших атомов азота α-карбоксильных групп.

2. Комплексообразующие свойства элементов II-А и III-А подгрупп

2.1. Комплексообразование элементов II-А подгруппы с КПЯК

Процессы комплексообразования ионов ЩЗМ и Mg с различными лигандами и, в том числе комплексонами, вызывают неослабевающий интерес исследователей, поскольку соединения этих элементов играют значительную роль как в живой, так и неживой природе [51] и, кроме того, имеют широкое распространение в химическом анализе [52; 38].

Комплексообразование элементов II-А подгруппы с ЭДДЯК было изучено в различных работах методами pH-потенциометрии.

Таблица 2.1

Логарифмы констант устойчивости средних комплексов ЩЗМ с ЭДДЯК, I = 0,1 (KNO_3), T = 298 K

MgL	CaL	SrL	BaL	Ссылка, год
6,09	4,72	3,37	3,80	[53] (1968)
5,82	4,23	2,82	2,12	[51] (1971)
—	4,58	3,76	2,98	[54] (1989)
5,95	4,44	3,00	2,35	[55] (2014)

Из таблицы 2.1 видно, что значения констант устойчивости средних комплексов ЩЗМ с ЭДДЯК сходны между собой. В качестве более надежных значений были выбраны результаты иследований Гридчина, так как работе [55]

найдены и расчитаны с учетом всех сопутствующих побочных процессов средние, протонированные и двуядерные комплексы.

Сопоставляя значения констант устойчивости элементов II-А подгруппы с комплексонами, производными дикарбоновых кислот, можно отметить следующее.

Таблица 2.2

Константы устойчивости комплексов ЩЗМ с комплексонами, производными дикарбоновых кислот, I = 0,1 в среде KNO_3

Комплексон	Комплекс	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
ЭДДМК [56]	*MY*	4,51	4,80	3,45	3,38
	MHY	2,34	2,61	1,80	1,85
	M_2Y	2,49	2,26	2,12	2,07
ЭДДЯК [55]	*MY*	5,95	4,44	3,00	2,35
	MHY	2,63	2,50	1,90	1,53
	M_2Y	2,19	2,01	1,19	1,05
ЭДДГК [57]	*MY*	3,0	2,59	2,25	2,47
	MHY	1,26	1,57	1,35	1,66
	M_2Y	2,74	2,86	2,72	2,66

Устойчивость нормальных комплексов щелочноземельных металлов уменьшается в направлении ряда ЭДДМК > ЭДДЯК > ЭДДГК, из приведенных в таблице данных видно, что для всех типов комплексных частиц с ЭДДЯК и ЭДДГК наблюдается уменьшение устойчивости в направлении ряда: Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}. Для ЭДДМК это ряд выглядит несколько иначе: Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}. Подобная зависимость наблюдается и для ЭДТА, в комплексах которой как и в случае с ЭДДМК, образуются лишь пятичленные циклы.

Наблюдающаяся в комплексах щелочноземельных металлов с полиаминполикарбоновыми кислотами обратная зависимость между ионным радиусом и lgK в ряду Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}, для Mg^{2+} и Ca^{2+} часто не соблюдается. Многие исследователи объясняют это явление слишком тесным соседством донорных групп, окружающих ион металла, в результате чего появляется их взаимное отталкивание. В частности, для комплекса Mg^{2+} с ЭДТА Мартелл высказал предположение, что слишком тесное расположение донорных групп не

позволяет некоторым из них заместить малекулы воды в сольватной оболочке иона, в результате чего количество циклов образующихся в комплексе с Mg^{2+} меньше, чем в комплексе с Ca^{2+}. Однако в более поздней работе показано, что пространственная конфигурация ЭДТА такова, что ион кальция координирован с меньшим напряжением в структуре лиганда, чем и объясняется большая устойчивость его комплексов.

Высокая донорная способность атома азота в ЭДДЯК по сравнению ЭДДМК и ЭДДГК приводит к тому, что для наименьшего катиона (магния) значение константы устойчивости комплекса с этим комплексоном наиболее высокое по сравнению с двумя другими комплексонами. Однако в случае больших ионов, по-видимому, возникает пространственные затруднения, в связи с чем устойчивость комплексов Ca^{2+}, Sr^{2+} в Ba^{2+} ниже, чем у комплексов ЭДДМК.

Наиболее устойчивы двуядерные комплексы у ЭДДГК. Это, вероятно, связано с тем, что связь карбоксильных групп ЭДДГКс ионами металла, входящими в состав двуядерного комплекса, более ковалентна, чем в случае ЭДДМК и ЭДДЯК. Это подтверждается и меньшими, по сравнению с этими комплексонами, значениями двух первых констант кислотной диссоциации ЭДДГК.

2.2. Комплексообразующие свойства элементов III-А подгруппы

Бор, алюминий и галлий относятся к III-А подгруппе периодической системы химических элементов. Бор — единственный неметалл в рассматриваемой группе элементов. Алюминий и галлий — металлы с амфотерными свойствами.

Бор и алюминий являются микробиогенными элементами и относятся к элементам жизни. Галлий также был обнаружен в организме человека, животных и растений [58], его содержание колеблется от 10^{-4} до 10^{-12}. Биологическая активность р-элементов III-А подгруппы связана с их способностью образовывать

комплексные соединения с кислородсодержащими лигандами и малорастворимыми фосфатами.

Массовая доля бора в организме человека составляет 10^{-5}%. Этот элемент накапливается, главным образом, в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках и сердечной мышце. Механизмы биологической активности бора изучены недостаточно. Избыток этого элемента вреден для организма человека. Большой избыток бора угнетает амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина. Предполагают, что снижение активности адреналина, являющегося производным пирокатехина, связано с образованием эфиров с ортоборной кислотой. Недостаток бора в организме некоторых животных нарушает углеводно-фосфатный обмен.

Содержание алюминия в организме не превышает 10^{-5}%. Допустимое суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Алюминий оказывает воздействие на ферментативные процессы. Катион $A1^{3+}$ из-за сходства свойств с катионами Mg^{2+} и Ca^{2+} может замещать их в комплексных соединениях, образующихся в живых организмах. Эти катионы имеют близкие радиусы и для них характерно одинаковое координационное число, равное шести. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении.

Галлий в природе встречаются только в следовых количествах и получил название «редкий элемент», был обнаружен в мышечных тканях. Его биологическая роль еще не выявлена.

Высокая комплексообразующая способность и биологическая активность делает элементы III-А подгруппы интересным объектом исследования. Рассмотрим отдельно комплексообразование металлов и бора.

Достаточно много работ посвящено алюминию и значительно меньше галлию. Для непереходных металлов третьей группы характерно образование протонированных, средних и гидроксокомплексов. Использовались различные методы анализа: pH-, ОВ-потенциометрия, полярография, спектрофотометрия.

Данные об устойчивости комплексов с некоторыми комплексонами представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Логарифмы констант образования комплексов металлов III-А подгруппы с комплексонами, I = 0,1 (KNO_3), T = 298 K

Комплексон	Комплексонат	Al^{3+}	Ga^{3+}
ЭДТА [29]	*MY* *MHY** *MOHY***	16,3 2,5 5,89	20,3 1,83 5,64
НТУК[59]	*MY* *MHY** *MOHY***	11,37 1,90 5,09	13.95[62]
ЭДДМК [60]	*MY*	10,71	12,63
ЭДДГК [60]	*MY*	8,01	11,59
ЭДДЯК [61]	*MY* *MeHY*	13,86 13,52 [60] 3,48	14,59 [60]

* $ML+H^+ \rightleftharpoons MHL$ ** $ML + OH^- \rightleftharpoons MOHL$. Заряды частиц опущены

Устойчивость средних комплексов резко и монотонно увеличивается в ряду Al^{3+} – Ga^{3+}. При сравнении дикарбоновых кислот видно, что устойчивость комплексов металлов уменьшается в ряду ЭДТА > ЭДДЯК > ЭДДМК > ЭДДГК. Такая зависимость обусловлена влиянием основности донорных атомов азота молекул комплексонов и характером образующихся хелатных циклов.

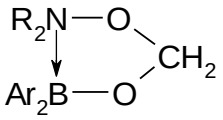
Комплексообразование бора с азот- и кислородсодержащими лигандами в последнее время вызывает особый интерес. Это связано как с обширными возможностями борорганического синтеза [60], так и с широким спектром возможностей применения органических соединений бора [63-65]. Так борсодержащие комплексы ди- и триэтаноламинов используются в качестве замедлителей коррозии в составе водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей при механообработке металлов, а также как компоненты, повышающие огнестойкость древесины. Их высокая биологическая активность обуславливает перспективность широкого применения в медицине. Так комплекс бора с триэтанол амином (техническое название боратран) предложен к

применению при нейтронной терапии опухолей, также оказывает ярко выраженное вирусостатическое действие. Известен целый ряд азопроизводных оксисоединений, комплексообразование которых с бором широко используется при фотометрическом определении борной кислоты, а ток же для ее экстракции из водных растворов.

Сочетание в комплексах бора с азот- и кислородсодержащими лигандами кислотных и основных функциональных групп в β- и γ-положениях предопределяет неординарность строения и свойств образующихся борсодержащих комплексов. Существенную роль в структурировании этих комплексов играет координационная связь N→B, обусловленная стремлением атома бора к компенсации электронного дефицита (гибридизация в направлении $sp^2 \rightarrow sp^3$) и наличием неподеленной электронной пары у атома азота [66].

В ряде исследований [67-69] продукты взаимодействия борной кислоты с этаноламинами рассматриваются в виде аммонийных солей с ионной структурой. Это вызывает сомнение, поскольку многочисленные исследования в области боразотных соединений доказывают возможность существования ионного типа связи лишь при наличии у атома бора галогенных заместителей.

Взаимодействием оксиаминоспиртов с диорганоборанами синтезирован ряд внутрикомплексных соединений бора [70-73] общей формулы.



В [74] исследовано комплексообразование бора с азозамещенными АШ-кислотами. Методом спектрофотометрии определен состав комплексов (соотношение компонентов в комплексе 1:1) $pK_{нест}$ комплексов, равные 4,94; 5,66 и 5,14 для АШ-резорцина, бериллона III и АШ-аминофенола соответственно. По данным ^{11}B-ЯМР-спектроскопии растворов комплексов доказано, что бор с азореагентами образует тетраэдрические структуры с тремя ковалентными связями с атомами кислорода и одной координационной – с атомом азота.

^{11}B-ЯМР-спектроскопия была использована для определения структуры комплексов полученных взаимодействием борной кислоты с моноэтаноламином

или диэтаноламином (1:1) в водной среде [65]. В первом случае было установлено образование моноэтаноламин(N→B)тригидроксиборана $(HO)_3B{\leftarrow}NH_2(CH_2)_2OH$. Во втором – смеси содержащей диэтиламин(N→B)борат и диэтаноламин(N→B)тригидроксиборан $(HO)_3B{\leftarrow}NH(C_2H_4OH)_2$ в соотношении 3 : 1 по массе.

В связи с вышесказанным, исследование комплексообразования КПЯК с элементами IIIA-группы представляет интерес так как, выявив устойчивость и строение комплексов, можно определить новые возможности использования КПЯК и их комплексонатов с этими металлами.

3. Физико-химические методы исследования комплексонов и их комплексов

Физико-химические свойства комплексонов могут изучаться с разных сторон многими химическими или физико-химическими методами.

Большое значение для определения возможных областей применения комплексонов имеет определение констант устойчивости образующихся в растворе их комплексов с металлами.

Всегда было важно определить состав и строение комплекса. Определение констант устойчивости образующихся в растворе комплексов потенциометрическими методами дает прямую информацию о прочности комплексов и косвенную информацию о строении обнаруженных комплексов.

Изучение твердых комплексов методами атомно-абсорбционной спетрометрии, ИК-спектроскопии и термогравиметрии позволяет дополнить информацию о строении таких комплексов.

3.1. Методы исследования комплексообразования в растворах

Даже для системы один металл - один лиганд в растворе могут существовать комплексы различного состава: средние, билигандные, протонированные комплексы, гидроксокомплексы, а также комплексы более

сложного состава. Основной задачей при изучении комплексообразования в растворах является установление стехиометрического состава и расчёт констант равновесия образующихся комплексных форм, а также определение устойчивости комплексов. В общем случае эта задача решается путём обработки экспериментальных зависимостей типа «состав – свойство» раствора.

Расчет констант устойчивости можно проводить на основании результатов pH-потенциометрического титрования, окислительно-восстановительной потенциометрии, полярографии, спектрофотометрии в видимой и УФ-областях.

3.1.1. Методы расчета констант устойчивости

Как известно, константа образования или устойчивости (β), характеризующая прочность, с которой металл связывается с лигандом или отдельной его группой, является важнейшим количественным параметром комплексов. Уравнение (3.1) оценивает простейший вариант образования комплекса металл – лиганд в равновесной реакции:

$$M + nL \rightarrow ML_n \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \qquad (3.1)$$

Поскольку большинство лигандов способно протонироваться, наиболее распространенным и удобным экспериментальным методом определения является pH-потенциометрический метод. Одной из причин широкого использования данного метода является относительная легкость и простота, с которыми в настоящее время можно измерять pH с воспроизводимостью ± 0,05 единиц, с другой - то обстоятельство, что практически все равновесные реакции, протекающие в воде или в содержащих воду смесях растворителей, чувствительно отзываются (прямо или косвенно) на изменения pH [75]. В основу pH-потенциометрического метода положен расчет равновесных концентраций в условиях конкуренции между протоном и ионом металла за обладание лигандом, основанный на решении системы уравнений баланса масс и электронейтральности. Способы расчета комплексов, разработанные Бьеррумом, Шварценбахом, Леденом, Фронеусом, Россоти [75-76] имеют свои недостатки.

Так метод Шварценбаха [77] применим, только если значение констант устойчивости комплексов меньше значения последней константы диссоциации комплексона. По методу Бьеррума [78], основанному на использовании функции образования $\bar{n}$ (отношение концентрации лиганда, связанного в комплекс, к общей концентрации металла – комплексообразователя) можно определить константы устойчивости последовательно образующихся моно- и билигандных комплексов. Однако данный метод не учитывает существование протонированных комплексов, а для комплексонов в области низких значений pH образование таких комплексов является весьма характерным процессом. Кроме того, метод не пригоден для изучения высоко устойчивых комплексов, т.е. должно выполняться условие $\lg K_{ML} \leq pK_4$.

Также для расчета констант устойчивости последовательно образующихся комплексов используется метод Ледена [79], основанный на применении функции $F([L])$, которая может быть выражена через константы устойчивости последовательно образующихся в растворе комплексов и концентрацию свободного лиганда. Для вычисления функции $F([L])$ необходимо измерить две величины: равновесную концентрацию не связанных в комплекс ионов металла [M] и равновесную концентрацию свободного лиганда [L]. Особые трудности возникают при измерении величины [M] (т.е. выборе подходящего электрода, обратимого по отношению к ионам M^{n+}), так как существует относительно небольшое количество таких электродов: ртутный, медный, свинцовый, серебряный, некоторые амальгамные электроды. Классическим методом Ледена можно обнаружить в системе лишь средние комплексы состава ML, ML_2, ... ML_r. Видоизменённый метод Ледена, предложенный, Гореловым И.П. [80], позволяет обнаружить в системе протонированные и гидроксокомплексы, а также определить их константы устойчивости. Этот метод вместо функции $F([L])$ использует новую функцию $F_0([H])$, которая связана с константами устойчивости последовательно образующихся протонированных или гидроксокомплексов. Вычисление функции $F_0([H])$ производится теми же способами, которые используются для вычисления функции $F([L])$ по методу Ледена, где

экспериментальные данные получают при переменной концентрации лиганда и постоянном значении pH исследуемой системы. В видоизменённом методе концентрация лиганда остаётся постоянной, а величина pH изменяется в широких пределах, зависящих от области существования исследуемых комплексов. Эти методы могут быть применены для обработки не только экспериментальных данных, полученных путем pH-потенциометрического титрования, но и окислительно-восстановительного титрования, полярографии и спектрофотометрии. Основным достоинством классического и модифицированного методов Ледена является то, что они могут быть применены для определения констант устойчивости как малоустойчивых, так и высокопрочных комплексов, образующихся в растворе.

К сожалению, описанный подход не позволяет учесть те осложнения, которые довольно часто сопровождают процессы образования гидроксокомплексов: димеризация, образование мостиковых μ-комплексов и т.д. Расчет констант устойчивости с использованием этих методов – процесс очень трудоемкий, занимающий много времени и сил. Поэтому в последнее время большое распространение получили методы математического моделирования равновесий в исследуемых системах с различными алгоритмами решения поставленных задач.

3.1.2. Математическое моделирование равновесий в растворах

При переходе от простых систем к сложным, включающим несколько компонентов, процедура точного расчета равновесных концентраций, а из них констант образования усложняется. Так если закон действующих масс и баланс по массе приложить к таким системам из нескольких компонентов, то обязательно получится сложная система нелинейных уравнений, решить которую можно, применяя итерационные методы расчета. Отсюда становится обязательным использование прикладной математики на этапах формирования моделей, планирования эксперимента, обработки данных, решения вопроса об адекватности, о наличии альтернатив. Поэтому в настоящее время старые методы

расчета заменены другими, в основу которых положен машинный расчет с применением методов наименьших квадратов. Метод математического моделирования позволяет построить математическую модель равновесного состава раствора, а также оценить величины констант образования всех комплексных (молекулярных) форм, существующих в растворе.

В настоящее время существуют различные программы для моделирования равновесий в растворах и обработки экспериментальных данных.

Так универсальная программа “RRSU” [81] предназначена для расчета равновесных составов гомогенных и гетерогенных растворов с произвольным числом и стехиометрией реакций. В ее основу положен метод Бринкли [82]. Для обработки данных потенциометрических измерений используются программы “PHMETR” [34], AUTOEQUIL [83], CLINP 2.1 [84] и NewDALSFEK (KCMSoft, 2000 [http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/]).

Для моделирования химических равновесий при проведении исследования мы использовали вычислительный комплекс NewDALSFEK. Программа впервые в отечественной литературе была описана в книге [85], в ней же приведены текст программы на языке Фортран, инструкция по подготовке данных, примеры использования.

Операции, которые выполняет программа:

- Шаг 1. *Программа MASTER.* Считывает управляющую переменную и определяет равновесия. Считывает начальные оценки параметров. Вызывает программу CYCLE.
- Шаг 2. *Программа CYCLE.* Считывает массивы параметров констант и устанавливает массивы уточняемых параметров. Для каждой серии экспериментальных ванных считывает аналитические концентрации и вызывает каждый раз CONCENTRATION-программу.
- Шаг 3. *Программа CONCENTRATION* на основании определения равновесия и текущих значений параметров, находит концентрации частиц и хранит их. Вызывает программу OBSERVABLE.

- Шаг 4. *Программа OBSERVABLE* считывает экспериментальные значения зависимых переменных для ванного эксперимента и запоминает их. Находит расчетные значения концентраций частиц. Вычисляет разности (ошибки) и, следовательно, накапливает суммы квадратов ошибок. Возвращает управление программе CYCLE.
- Шаг 5. *Программа CYCLE* вычисляет и запоминает элементы матрицы B. Дает приращение для K и вызывает программу CONCENTRATION.
- Шаг 6. *Программа CONCENTRATION* находит концентрации частиц на основании измененных значений констант равновесия. Вызывает программу OBSERVABLE.
- Шаг 7. *Программа OBSERVABLE* вычисляет изменения рассчитанных значений зависимых переменных от концентраций частиц. Возвращает управление к программе CYCLE.
- Шаг 8. *Программа CYCLE* после повторения цикла для каждого эксперимента вычисляет и нормализует BWB. Вызывает программу LEAST-SQUARE.
- Шаг 9. *Программа LEAST-SQUARE* Вычисляет собстственные векторы и собственные значения BWB. Вычисляет поправки к параметрам. Пересчитывает сумму квадра*тов ошибок, вызывая программу CONCENTRATION.*
- Шаг 10. *Программа CONCENTRACION* находит концентрации частиц, используя уточненные значения параметров. Вызывает программу OBSERVABLE.
- Шаг 11. *Программа OBSERVABLE* пересчитывает значения зависимых переменных, используя уточненные значения параметров. Пересчитывает разности и, следовательно, сумму квадратов ошибок. Возвращает управление программе LEAST-SQUARE.
- Шаг 12. *Программа LEAST-SQUARE* использует алгоритм Марквардта для решения вопроса, принять ли новые значения параметров либо следует внести новые поправки. Каждый раз при вычислении суммы квадратов

ошибок вызывает программу CONCENTRATION. Передает управление программе CYCLE.

- Шаг 13. *Программа CYCLE* устанавливает, существует ли сходимость. Если существует, то вызывает программу ERROR В противном случае начинает новую итерацию с шага 2, используя новые значения параметров.
- Шаг 14. *Программа ERROR* вычисляет стандартные отклонения значений параметров. Вычисляет коэффициенты корреляции параметров.
- *Остановка.*

3.2 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) является одним из наиболее распространенных методов физико-химических исследований и наиболее точных и экспрессных методов при определении микроколичеств ионов металлов [86]. Предварительная подготовка анализируемой пробы заключается в переводе пробы в раствор, распылении и подачи аэрозолей в пламя или печь. Растворитель испаряется, соли разлагаются, а металлы переходят в парообразное состояние, при котором они способны поглощать излучение той длины волны, которую могли бы сами излучать при более высоких температурах. [87].

Метод ААС основан на использовании ультрафиолетового или видимого излучения резонансной частоты и отличается высокой избирательностью и чувствительностью. Поглощение излучения вызывается переходом электронов с внешних орбиталей атомов на орбитали с более высокой энергией. Объектами, поглощающими излучение, являются газообразные атомы, а также некоторые органические вещества. Сущность определений методом ААС состоит в том, что через пламя, в котором распыляется анализируемый раствор пробы, происходит резонансное излучение от лампы с полым катодом. Это излучение попадает на входную щель монохроматора, причем из спектра выделяется только резонансная линия испытуемого элемента. Фотоэлектрическим методом измеряют

уменьшение интенсивности резонансной линии, происходящей вследствие поглощения её атомами определяемого элемента.

Атомизация, т.е. перевод анализируемой пробы в атомный пар, производится в аналитической ячейка (графитовой трубчатой печи) электротермического анализатора, нагреваемой электрическим током до температуры, необходимой для испарения пробы и атомизации определяемого элемента.

При испарении реальной пробы в аналитической ячейке, кроме атомов определяемого элемента, присутствуют газообразные компоненты (молекулы, частицы), которые могут поглощать или ослаблять резонансное излучение. Это неатомное или фоновое поглощение является источником систематической погрешности АА измерений. Для автоматической коррекции фонового поглощения в спектрометре использован обратный эффект Зеемана. Для этого графитовая печь располагается в продольном переменном магнитном поле. В такой конфигурации реализуется двухлучевой двухканальный алгоритм АА измерений.

Расчет концентраций производят с помощью уравнения, отражающего её зависимость от ослабления интенсивности излучения источника света, длины поглощающего слоя и коэффициента поглощения света в центре линии поглощения.

Для определения некоторых элементов методом ААС применяются химические модификаторы матрицы [88-93]. Их действие основано на изменении летучести различных компонентов пробы [94]. Несмотря на совершенствование аналитической аппаратуры, точное, правильное, воспроизводимое определение элементов в многокомпонентных сложных пробах остается актуальной аналитической задачей, поскольку до сих пор выбор условий определения элементов в них носит в большей степени эмпирический характер и сильно зависит от макрокомпонентной основы (матрицы) конкретного образца [89].

3.3. ИК спектроскопические методы.

Метод ИК спектроскопии используется для качественного и количественного анализа, а также для структурных исследований веществ разнообразной природы. Этот метод дает важную и ценную информацию о строении комплексонатов различных металлов и самих комплексонов [95, 96; 28] В литературе имеются многочисленные сведения о результатах ИК спектроскопических исследований таких комплексонов как НТА, ЭДТА и ряда других комплексонов [28, 29]. Данные о подобных исследованиях для КПЯК в литературе встречаются реже [18, 51]. Изменения, происходящие в ИК спектрах комплексов по сравнению со спектрами свободных лигандов, позволяют сделать выводы о способе координации центрального иона с лигандом и о характере связи.

При рассмотрении ИК спектров следует обратить особое внимание на полосы поглощения, которые несут важную информацию о строении комплексонов и твёрдых комплексонатов. Частоты $\nu^{C=O}$, ν_{as}^{C-O}, ν_s^{C-O} в спектрах комплексов и комплексонатов обладают большой специфичностью. Для COOH групп характерны интенсивные полосы поглощения в области 1700-1750 см$^{-1}$ ($\nu^{C=O}$); для COO^- групп 1570-1590 см$^{-1}$ (ν_{as}^{C-O}) и 1400-1420 см$^{-1}$ (ν_s^{C-O}). ИК спектроскопия является очень надёжным методом для обнаружения в молекулах COOH и COO^- групп.

По значению ν_{as}^{C-O} Сойер и Паульсен предложили оценивать характер связи Ме-О. По их данным, в случае преимущественно ионного характера связи Ме-О, значения ν_{as}^{C-O} лежат в области 1580-1610 см$^{-1}$, в случае ковалентного характера связи - в области >1625 см$^{-1}$. Если значения ν_{as}^{C-O} лежат в пределах 1610-1625 см$^{-1}$,то связи имеют частично ковалентный характер. Позднее было сделано предложение оценивать характер связей COO^--Ме по разности $\Delta\nu=\nu_{as}^{C-O} - \nu_s^{C-O}$: если $\Delta\nu>225$ см$^{-1}$, то связи преимущественно ковалентные, если $\Delta\nu<225$ см$^{-1}$, то связи преимущественно ионные. Однако установить характер связи Ме-О в комплексонатах лишь на основе ν_{as}^{C-O} и ν_s^{C-O} является сложной проблемой.

Полосам ν^{C-N} уделено мало внимания, что связано со сложностью их отнесения и с тем, что как неоднократно отмечалось в литературе [97], они не обладают большой характеристичностью и их положение зависит от строения углерод-водородного скелета, но они чувствительны к природе металла в соединениях одинакового стехиометрического состава. В работах Киршнера, Сойера, Григорьева исследовались ИК спектры НТА. Этими авторами к частотам ν^{C-N} были отнесены полосы 1050-1150 $см^{-1}$.

Частоты ν^{C-H} впервые стали рассматриваться в работах А.И. Григорьева и Л.И. Мартыненко и др. [97-98]. Однако область 2800-2900 $см^{-1}$, в которой находятся эти полосы, имеет очень сложный характер и подвергается расшифровке с большим трудом. Для правильного отнесения полос в этой области необходимо проводить дейтерирование изученных систем.

В табл. 3.1. приведены некоторые характеристические частоты поглощения в ИК спектрах ЭДДЯК и её комплексов с различными переходными металлами [99].

Таблица 3.1

ИК спектроскопические характеристики ЭДДЯК, а также её солей различных степеней протонизации ($см^{-1}$).

Соединение	$\nu^{C=O}$	ν_{as}^{C-O}	ν_{s}^{C-O}	ν^{C-N}
ЭДДЯК, H_4X	1730, 1715	1630, 1610	1420 - 1400	1070, 1040
K_4X	-	1590	1400	1085, 1050
$H_2CuX{\cdot}3H_2O$	1710	1610	1400	1115, 1090
$H_2NiX{\cdot}\ 9H_2O$	1710	1680 - 1570	1410	1115, 1085
$H_2ZnX{\cdot}\ 3H_2O$	-	1630, 1595	1400	1060, 1035
$H_2MnX{\cdot}\ 4H_2O$	-	1630, 1590	1400	1060, 1030

Несмотря на одинаковый стехиометрический состав, протонированные этилендиаминдисукцинаты существенным образом отличаются по своему строению. Так, в комплексах $H_2CuX{\cdot}3H_2O$, $H_2NiX{\cdot}9H_2O$ присутствуют протонированные карбоксильные группы, не координированные ионом Me^{2+}, о чем свидетельствует наличие в ИК спектрах полосы поглощения $\nu^{C=O}$ 1710 $см^{-1}$. Таким образом, было доказано наличие в этих комплексах бетаиновой структуры.

В спектре $H_2NiX{\cdot}9H_2O$ в облати ν_{as}^{C-O} проявляется широкая полоса 1680 – 1570 см$^{-1}$, поэтому сделан вывод о том, что в данном случае имеет место наложение двух полос поглощения $\nu^{C=O}$ и ν_{as}^{C-O}, принадлежащих координированнной COOH-группе и COO^{-}группе соответственно. Авторами [99] было выдвинуто предположение, что в $H_2NiX{\cdot}9H_2O$ одна COOH-группа не координирована ионом Ni^{2+} ($\nu^{C=O}$ = 1710 см$^{-1}$), другая – входит в координационную сферу Ni^{2+} ($\nu^{C=O}$ = 1680 см$^{-1}$), как это было показано рентгеноструктурно для моногидратов этилендиаминтетраацетатов никеля $H_2NiA{\cdot}H_2O$ [100] и меди $H_2CuA{\cdot}H_2O$ [101]. В ИК спекатрах $H_2ZnX{\cdot}\ 3H_2O$ и $H_2MnX{\cdot}\ 4H_2O$ не обнаружено п. п. при $\nu > 1700$ см$^{-1}$. В области ν_{as}^{C-O} в спектрах этих соединений имеется сложная полоса с максимумами 1630 и 1590 см$^{-1}$, которая была отнесена к поглощению координированных и свободных карбоксильных групп и тем самым было доказано отсутствие бетаиновой структуры в комплексах цинка и марганца с ЭДДЯК.

3.4. Термогравиметрические методы

В построении комплексонатов металлов как в твердом состоянии, так и в растворе, важную роль играет вода. Поэтому представляет интерес изучение термической устойчивости кристаллогидратов комплексонатов, позволяющее определить общее количество воды в них и в некоторых случаях выявить внутрисферную воду. В свою очередь, это позволяет даллее сделать предположения о дентатности комплексона и о координационном числе иона-комплексообразователя.

Хотя первые работы, посвященные изучению термических характеристик координационных соединений, появились более 50 лет назад, термогравиметрия и термография по-прежнему продолжают играть важную роль. Этим методам в химии комплексных соединений посвящены специальные монографии, например, [102], разделы монографий [29], а также большое количество ежегодно публикуемых статей, например [103-106].

Среди изученных лигандов заметную роль играют комплексоны. Изучение термической устойчивости комплексонатов металлов (в особенности их кристаллогидратов) позволило получить важную информацию о характере связей металл-лиганд в них, о дентатности лиганда, координационном числе иона металла в комплексонате и т.д. Систематическое исследование комплексонатов металлов с комплексонами типа ЭДТУК, НТУК и др. [103-105, 107] показали, что на первом этапе термического разложения, как правило, удаляется кристаллизационная вода, а затем начинается термическая деструкция лиганда. Иногда отщепление части молекул кристаллизационной воды происходит после начала разложения лиганда, что затрудняет изучение кристаллогидрата и заставляет проводить процесс нагревания в инертной атмосфере или в вакууме.

Важным вкладом в изучение строения комплексонатов металлов термическими методами явились введенные сначала Г. Шварценбахом, а затем В.И. Спицыным и Л.И. Мартыненко представления о различном поведении при нагревании внешнесферной и внутрисферной воды в составе кристаллогидратов [108]. Шварценбах пришел к выводу о том, что если комплексонат образует гидроксосоединения в кислой среде (pH<7), то он обязательно содержит молекулу воды, отщепляющуюся при высоких температурах (>150-200 °С), т.е. эта молекула (или несколько молекул) воды и должна обладать особыми свойствами. Такими комплексонатами, по Шварценбаху, являются соединения ЭДТУК с Cr(III) и Fe(III).

Термические свойства комплексонатов Fe(III) с ЭДТУК были изучены В.И. Спицыным и Л.И. Мартыненко с сотрудниками. Они показали, что вопреки прогнозам Шварценбаха вода, входящая в координационный полиэдр железа(III) в некоторых комплексонатах, хотя и титруется в слабокислой среде, однако при нагревании отщепляется вместе с внешнесферной водой. Для средних монокомплексонатов M[FeL] это явление было объяснено влиянием природы внешнесферного катиона M^+. Если в состав соли входит сильно поляризующий внешнесферный катион, то он нивелирует свойства всех типов молекул воды и не позволяет различить на кривых TG отщепление внешне- и внутрисферной воды.

Наоборот, наличие во внешней сфере катиона со слабым поляризующим действием способствует дифференциации свойств этих двух типов воды и, следовательно, их обнаружению.

Таким образом, термогравиметрическое исследование кристаллогидратов комплексонатов металлов в наиболее благоприятных случаях позволяет получить следующую информацию:

- определить общее содержание воды в кристаллогидрате;
- выявить «особо» связанную воду;
- сделать предположение о координационном числе металла-комплексообразователя в твердом комплексе и в растворе;
- сделать вывод о дентатности комплексона;
- провести сопоставление с результатами ИК спектроскопического изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4. Исследование комплексообразования КПЯК с элементами II-А и III-А подгруппы в водных растворах

Комплексообразование, как правило, протекает в водных растворах, поэтому определение основных параметров этого процесса являлось задачей для систем элемент – комплексон – вода, а именно состав и устойчивость образующихся комплексов.

4.1. Техника и методика эксперимента.

4.1.1. Синтез комплексонов

Комплексоны, производные янтарной кислоты, обладают высокой комплексообразующей способностью и не загрязняют окружающую среду, т.к. в условиях сбросов под действием солнечного света быстро разлагаются на составляющие аминокислоты [1, 4, 5]. Объектами исследования выбраны экологически безопасные комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК): этилендиаминдиянтарная кислота (ЭДДЯК) и гексаметилендиаминдиянтарная кислота (ГМДДЯК), так как в настоящее время они находят все большее применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства, например, как замедлители гидратации кальциевых вяжущих в технологии производства строительных материалов; применяются в рецептурах составов для растворения накипно-коррозионных отложений в процессах очистки внутренних полостей энергетического теплообменного оборудования; их используют для получения минерального комплекса из яичной скорлупы с повышенной биологической ценностью и биодоступностью. При создании комплексонов диаминного типа, производных дикарбоновых кислот, ставилась задача установить закономерности в процессах межмолекулярного взаимодействия в растворах, определить связи реакционной способности реагентов и устойчивости образующихся комплексов с их составом и условиями осуществления

химического взаимодействия свойств, образующихся комплексов. Кроме того, сопоставление свойств комплексонов–аналогов, производных как уксусной (КПУК), так и янтарной кислот, представляющих различные гомологические ряды, но имеющих аналогии строения (содержащих два атома азота, но содержащих различные заместители у этих атомов, а также имеющих разное количество метиленовых звеньев цепи) позволяет более объективно оценить физико-химические свойства синтезированных экологически безопасных комплексонов.

Планируемое исследование представляет научный интерес и практическую значимость, поскольку не только пополняет базу данных по физико-химическим свойствам комплексонов, но и дает информацию о наиболее перспективных комплексонах, используемых в различных областях сельского хозяйства и промышленности.

Синтез ЭДДЯК

232 г малеиновой кислоты растворяют в 1 л воды, к полученному раствору добавляют при перемешивании сначала 200 мл раствора NaOH (500 г/л), а затем 85.7 г 70% раствора основания этилендиамина. Реакционную массу нагревают в течение 16 часов на кипящей водяной бане (90 – 95°С). По окончании реакции раствор фильтруют, охлаждают до 3 – 5°С и подкисляют 6 М HCl до pH 2 – 2.5 Через 15 – 20 минут выпадает белый осадок, который отделяют на стеклянном фильтре и промывают холодной водой. С целью очистки продукт переосаждают, для чего его растворяют вместе со 100 г NaOH в 500 мл воды, охлаждают до 3 – 5 °С и подкисляют 6 н HCl до pH 2 – 2.5. Выпавший осадок сушат на воздухе при 100 – 110 °С. Выход продукта составил 55%.

Найдено, % С 40,95; Н 5,60; N 9,48.

Вычислено $C_8H_{11}NO_8$,% С 41,09; Н 5,53; N 9,55.

Синтез ГМДДЯК

Способ 1 [109].

В 200 мл воды растворили 100 г (1.02 моля) малеинового ангидрида. Полученный раствор смешали со 160 г 50%-ного раствора NaOH. Разогретый в процессе нейтрализации раствор смешали с 58 г (0.5 моля) 1,6-гександиамина и кипятили 48 ч с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь подкислили концентрированной соляной кислотой до pH 2.6 и выдержали несколько часов для формирования осадка белого цвета. Затем осадок отфильтровали и промыли дистиллированной водой. Выход 64.6%. Кристаллы белого цвета, т.пл. 250 °C, молекулярная масса 348 г•моль$^{-1}$, растворимость в воде 0.0573 г/100 мл (20 °C).

Найдено (%): C, 48.40; H, 5.66; N, 9.22.

Вычислено $C_{14}H_{24}N_2O_8$ (%): C, 42.57; H, 5.54; N, 9.31.

Способ 2 [110].

В 200 мл воды растворяют 100 г (1,02 моль) малеинового ангидрида. Полученный раствор смешивают с 96 г 50% раствора LiOH. В разогретый в процессе нейтрализации раствор добавляют 58 г (0,5 моль) 1,6-гександиамина и кипятят 48 часов с обратным холодильником. После охлаждения реакционную смесь подкисляют концентрированным раствором HBr до pH=2,6 и выдерживают в течение нескольких часов для формирования белого осадка. Затем осадок отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Выход 75 г (64,6% от теоретического).

Для очистки полученного продукта его растворяют в 10%-ном растворе LiOH и переосаждают подкислением до pH=2,6 раствором HBr. После прекращения выпадения осадка его отфильтровывают и смешивают с 200 мл

горячего ацетона. Нерастворившуюся часть осадка отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат при температуре не выше 120°С.

Наиболее перспективным является способ 2, так как даёт хороший выход и чистоту продукта, а при масштабной реализации он является наиболее экономически выгодным, так как позволяет использовать почти в 2 раза меньше гидроксида лития, получая больший выход продукта.

4.1.2. Рабочие растворы

Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Растворы всех комплексонов готовили с одинаковой концентрацией 0,05 М. Приготовление производили растворением соответствующих навесок в мерной колбе в день эксперимента для предотвращения нежелательных процессов внутренней молекулярной перестройки комплексона, которые могут происходить при стоянии растворов. Точную концентрацию приготовленных растворов определяли комплексонометрическим титрованием по нитрату меди известной концентрации, титруя его раствором комплексона в присутствии аммиачного буфера и мурексида как индикатора [38].

Бескарбонатный 0,05 М раствор NaOH готовили из 50% раствора NaOH растворением необходимого количества в предварительно прокипяченной воде с последующей стандартизацией путем титрования гидрофталата натрия, предварительно подготовленного. Концентрацию полученного раствора щёлочи устанавливали по сульфаминовой кислоте [111]. Для расширения рабочего диапазона pH использовали стандартный раствор азотной кислоты, приготовленный из концентрированной HNO_3 и стандартизированный по тетраборату натрия [112].

Для создания ионной силы использовали KNO_3 марки “ч.д.а.” или “х.ч” дважды перекристаллизованный из воды.

0,05 М раствор борной кислоты готовили по навеске сухой кислоты марки “х.ч.”. Раствор $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,05 М готовили растворением навески соли,

квалификации “ч.д.а.” в бидистиллированной воде. Концентрацию полученных растворов устанавливали комплексонометрическим методом [37]. Раствор Ga $(NO_3)_3$ 0,05 М готовили из сухой соли галлия марки “ч.д.а.” и бидистиллированной воды. Растворы 0,05 М нитратов элементов II-А подгруппы готовили растворением соответствующих азотнокислых солей марки “ч.д.а.” в бидистиллированной воде с последующим определением точной концентрации полученного раствора трилонометрическим титрованием [113].

Дозировку растворов производили при помощи калиброванных микробюреток на 5 мл с ценой деления 0,02 мл, а также с помощью калиброванных пипеток на 1,2,5,10,20,50 мл.

4.1.3. Методы исследования

<u>pH-потенциометрия</u>

Этот метод использовался для определения констант ступенчатой диссоциации комплексонов, а также констант устойчивости элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК.

Рабочие растворы для титрования готовили следующим образом: аликвоту раствора динатриевой соли комплексона помещали в мерную колбу на 100 мл, вводили необходимое количество 1М раствора KNO_3 (ч.д.а.) для поддержания постоянной ионной силы, для переведения комплексона в форму кислоты на каждый эквивалент комплексона добавляли шесть эквивалентов азотной кислоты. Верхний предел концентрации комплексона в исследуемом растворе ограничен растворимостью кислой его формы – в нашем случае концентрация комплексона составляла величину 0,05 М.

Протолитические равновесия КПЯК исследовали при 298К и значениях ионной силы I = 0,1; 0,4 и 0,6 моль/л (в качестве “фонового” электролита использован нитрат калия). Точный объем раствора динатриевой соли ЭДДЯК или ГМДДЯК с заданным значением ионной силы помещали в термостатированную потенциометрическую ячейку. Титрование проводили

стандартным раствором азотной кислоты для ГМДДЯК и раствором гидроксида натрия для ЭДДЯК. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из комбинированного pH-электрода ЭСЛК-01.7 «Аквилон». Потенциал электрода контролировали с помощью универсального pH-метра-милливольтметра pH-410 «Аквалон». Температуру потенциометрической ячейки поддерживали постоянной с точностью ±0.1ºС. Перед измерениями иономер калибровали по стандартным буферным растворам со значениями pH 1,65 и 9,18.

Математическая обработка pH-метрической кривой, усредненной из трех экспериментальных, была проведена с помощью специализированной программы расчета химических равновесий NewDALSFEK (KCMSoft, 2000)[http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/].

Изучение устойчивости комплексов элементов II-А и III-А подгруппы с комплексонами проводили на основе анализа кривых pH-потенциометрического титрования растворов, содержащих комплексон и нитрат соответствующего металла в мольном отношении 1:1 и 1:3.

Атомно-абсорбционная спектрометрия

Для определения состава синтезированных твердых комплексонатов металлов был использован метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-Z.ЭТА-1». Атомный пар генерируется при испарении аликвоты анализируемой пробы в графитовой печи электротермического атомизатора спектрометра.

Перед измерением спектрофотометр калибровали сериями растворов ГСО исследуемых металлов.

ИК-спектроскопия

Твердые комплексонаты исследованы методом ИК спектроскопии на FTIR спектрофотометре EQUINOX 55 фирмы Bruker и термического анализ на

дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F (производитель NETZSCH).

Для исследования твердых образцов смешивали тонко измельченный порошок комплексоната и оптически чистый KBr - предварительно просеянныйого через сито и высушенный при 120-130° С в течение 48 ч. Далее смесь прессуются под большим давлением (до 10 т/см^2) в прозрачные диски. Для одной пластинки диаметром 20 мм необходимо ориентировочно 72 мг КВг и 22-24 мг комплексоната.

Термогравиметрия

Термогравиметрическое исследование проведено на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449F. Температурный интервал - 25–550 °С, скорость нагрева - 5 град/мин в токе воздуха, в качестве держателей использовались керамические тигли.

4.2. Исследование процессов ступенчатой диссоциации комплексонов

Работа по исследованию процессов ступенчатой диссоциации комплексонов проводилась только со свежеприготовленными растворами, чтобы исключить нежелательную возможную циклизацию комплексонов.

Протолитические равновесия в растворах ГМДДЯК исследовали при 298К и значениях ионной силы I = 0,1; 0,4 и 0,6 моль/л. Вид кривой титрования ГМДДЯК представлен на рисунке 4.1 и на рисунке 4.2 концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в ГМДДЯК.

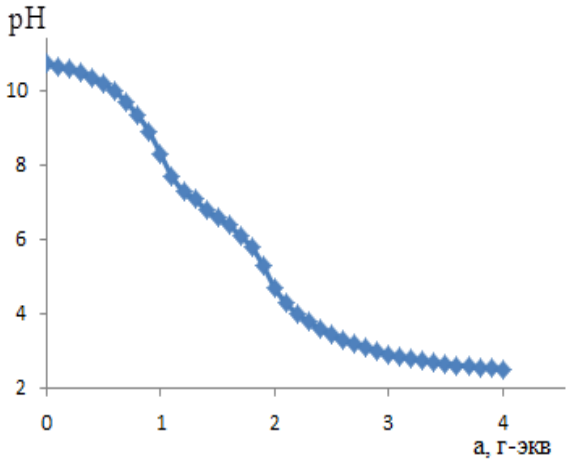


Рис. 4.1. Кривая потенциометрического титрования раствора ГМДДЯК, I=0,1; T = 298 K.

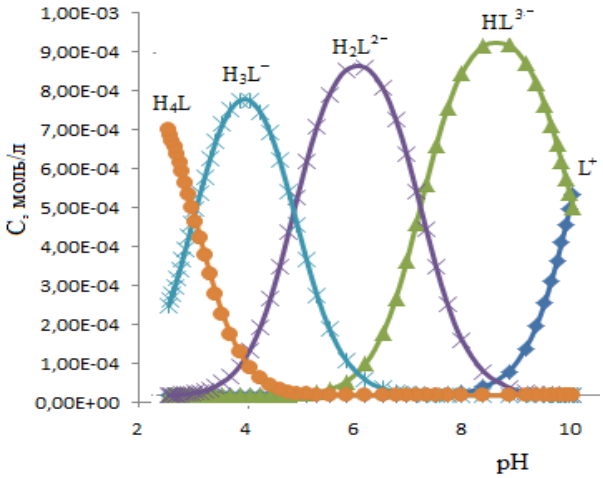


Рис. 4.2. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в ГМДДЯК (H_4L). C_L= C_M =0,001 М при I = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 K

Логарифмы констант устойчивости различных комплексных форм комплексонатов металлов были рассчитаны с помощью программы «New DALSFEK». Большую объективность имеют характеристики ионных равновесий, которые не зависят от природы и концентрации растворителя. Поэтому были вычислены термодинамические константы k_0 путем экстраполяции данных, полученных при фиксированных значениях ионной силы, на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [46]:

$$\lg k_c - \frac{\Delta Z^2 A_\gamma I^{1/2}}{1+1.16 I^{1/2}} = \lg k_0 + bI\,, \qquad (4.2.1)$$

где k_c и k_0 – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации соответственно при конечной и нулевой ионных силах; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных частиц, A_γ – постоянная теории Дебая–Хюккеля, равная 0,5108 [114] при 298.2 К; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и ряд других эффектов [46].

Результаты расчета термодинамических констант диссоциации синтезированной ГМДДЯК представлены в табл. 4.1. Была проведена

сравнительная характеристика констант ступенчатой диссоциации комплексонов производных уксусной кислоты (КПУК): этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), триметилендиаминтетрауксусной кислоты (ТМДТА), 1,4-бутилендиаминтетрауксусной кислоты (ДБАТА), пентаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ПМДТА) и 1,6-гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ГМДТА) с комплексонами, производными янтарной кислоты (КПЯК): ЭДДЯК и ГМДДЯК при различной ионной силе в среде KNO_3.

Таблица 4.1.

Логарифмы констант ступенчатой диссоциации комплексонов, T=298 K

Комплексон	pk	I			
		0	0,1	0,5	1,0
ЭДТА [115]	pk_1	2,23	2,02	1,92	1,90
	pk_2	3,17	2,77	2,52	2,45
	pk_3	6,80	6,20	6,17	6,22
	pk_4	11,05	10,21	9,93	9,89
ТМДТА [115]	pk_1	2,23	2,04	1,91	1,94
	pk_2	3,10	2,70	2,51	2,52
	pk_3	8,49	7,85	7,84	7,81
	pk_4	11,06	10,25	9,94	9,97
ДБАТА [55]	pk_1	2,26	2,05	2,08	2,10
	pk_2	3,09	2,67	2,58	2,57
	pk_3	9,70	9,07	8,96	8,93
	pk_4	11,44	10,60	10,31	10,24
ПМДТА [116]	pk_1		2,20		
	pk_2		2,70		
	pk_3		9,50		
	pk_4		10,45		
ГМДТА [115]	pk_1	2,35	2,14	2,11	2,11
	pk_2	3,13	2,72	2,55	2,53
	pk_3	10,33	9,72	9,59	9,61
	pk_4	11,57	10,74	10,43	10,41
ЭДДЯК [47]	pk_1	3,45	3,20	3,33	3,28
	pk_2	4,28	3,87	3,76	3,81
	pk_3	7,52	6,85	6,72	6,65
	pk_4	11,12	10,23	10,16	10,10
ГМДДЯК		0	0,1	0,4	0,6

	pk_1	3,30 ± 0,1	2,94 ±0,02	3,23±0,05	2,08 ± 0,03
	pk_2	4,08 ±0,02	3,88 ±0,03	5,08±0,05	4,11 ± 0,02
	pk_3	6,16 ±0,02	5,99 ±0,02	7,27±0,04	6,41 ± 0,03
	pk_4	10,34±0,16	10,25±0,01	10,19±0,02	9,94 ± 0,03

Анализируя результаты изучения процессов диссоциации ГМДДЯК можно отметить, что величины pk_1 и pk_2, соответствующие диссоциации карбоксильных групп практически не изменяются. Резкое увеличение pk_3 и pk_4 обусловлено наличием «бетаиновой» структуры в растворах комплексона.

Установлено закономерное изменение основности донорного атома азота, связанное с увеличением числа метиленовых групп в комплексонах, как для производных уксусной кислоты, так и для производных янтарной кислоты (табл. 4.1).

По зависимости изменения термодинамических параметров протолитических равновесий в растворах КПУК от строения центральных фрагментов комплексонов были выдвинуты предположения в работе [117]. Отрыв “бетаинового” протона от частицы H_2L^{2-} в ЭДТА происходит значительно легче, чем в ряду ТМДТА - ГМДТА. Это может быть объяснено возможностью образования “свернутой” конформации ЭДТА в результате сближения двух иминодиацетатных фрагментов комплексона и замыкания связей N–H···OOC глицинатного типа [118-121], приводящих к ослаблению связи N–H (более подробно причины изменения термодинамических характеристик соответствующих равновесий при переходе от ЭДТА к ТМДТА – ГМДТА рассмотрены в работах [122, 123]).

Увеличение длины углеводородной цепочки между атомами азота в молекулах ТМДТА – ГМДТА (у КПУК) и ЭДДЯК – ГМДДЯК (у КПЯК) препятствует сближению двух иминодиацетатных фрагментов комплексона, поэтому эти комплексоны образуют конформации только с “развернутым” типом строения центрального фрагмента [118-121]. Увеличение значений pk_3 и pk_4 диссоциации “бетаиновых” групп при переходе от ТМДТА к ГМДТА и от ЭДДЯК к ГМДДЯК может быть связано с повышением основности атомов азота в

результате увеличения электронодонорного индуктивного эффекта алифатической цепочки центрального фрагмента комплексона.

4.3 Исследование процессов комплексообразования металлов II-А подгруппы с ГМДДЯК

Изучение устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДДЯК проводили на основе анализа кривых pH-потенциометрического титрования растворов, содержащих комплексон и нитрат щелочноземельного металла в мольном отношении 1:1 и 1:3.

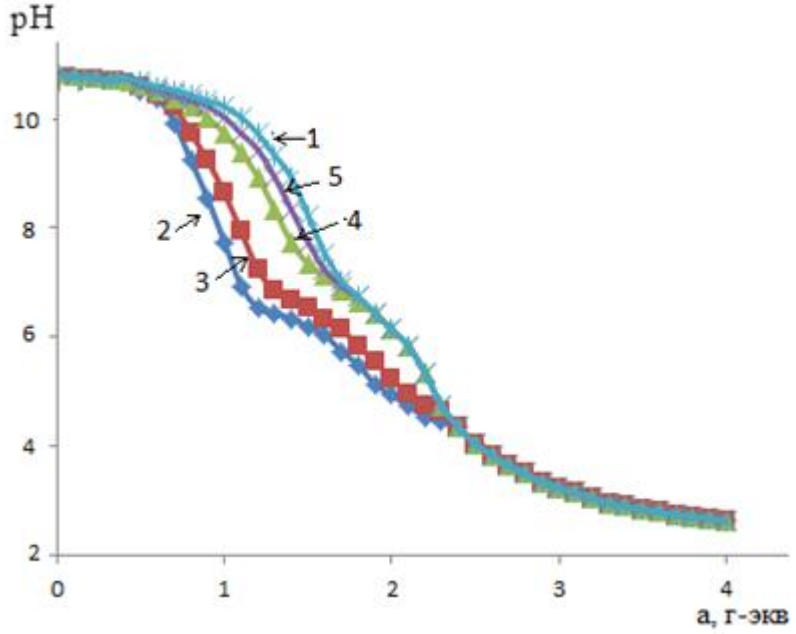


Рис. 4.3. Кривые потенциометрического титрования растворов: ГМДДЯК (1); ГМДДЯК с Mg^{2+} (2); с Ca^{2+} (3); с Sr^{2+} (4); с Ba^{2+} (5); $C_L = C_{Me}$ =0.001 М. I = 0,1. T = 298 K. a – количество эквивалентов кислоты, добавленных при титровании на 1 моль комплексона. На кривых титрования точки – эксперимент, линии – расчет.

В образовании комплексов с ионами ЩЗМ принимают участие лишь частицы HL^- и L^{2-}. Совпадение кривых титрования чистой ГМДДЯК и ее смесей с нитратами ЩЗМ при a < 0,5 указывает на отсутствие в рассматриваемых системах гидроксокомплексов.

В таблице 4.2 представлены и значения термодинамических констант устойчивости элементов II-А подгруппы с ГМДДЯК. Эти величины были получены экстраполяцией данных, рассчитанных при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [124]:

$$\lg K - A\cdot\Delta z^2\cdot I^{1/2}/(1+1{,}6I^{1/2}) = \lg K^0 + bI, \qquad (4.2.2)$$

где lg K и lg K^0 - соответственно логарифмы концентрационной и термодинамической констант устойчивости; Δz^2 – разность квадратов зарядов ионов; A – константа Дебая; I – ионная сила раствора; b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной среды вблизи ионов и другие эффекты [46].

Определение значимых комплексных форм ГМДДЯК с ионами щелочно-земельных металлов из общей выборки допустимых молекулярных форм, формируемой с учетом координационных возможностей ГМДДЯК и ионов металлов проводилось на основании вычислений соответствующих констант образования (рис 4.4 – 4.7).

Таблица 4.2.

Логарифмы констант образования ЩЗМ с ГМДДЯК в среде KNO_3, 298К

Металл	Комплекс	I			
		0	0,1	0,4	0,6
Mg^{2+}	*MY*	4,24±0,08	4,20±0,07	4,01±0,09	3,94±0,1
	MHY	5,02±0,17	4,84±0,1	4,66±0,2	4,19±0,14
Ca^{2+}	*MY*	3,98±0,05	4,04±0,08	3,86±0,09	3,64±0,1
	MHY	4,70±0,15	4,62±0,12	4,22±0,2	4,09±0,12
Sr^{2+}	*MY*	3,49±0,1	3,43±0,05	3,11±0,08	3,02±0,12
	MHY	4,27±0,16	4,21±0,14	3,96±0,13	3,85±0,2
Ba^{2+}	*MY*	2,89±0,1	2,78±0,09	2,47±0,11	2,23±0,1
	MHY	3,32 ±0,09	3,23±0,19	2,96±0,15	2,78±0,07

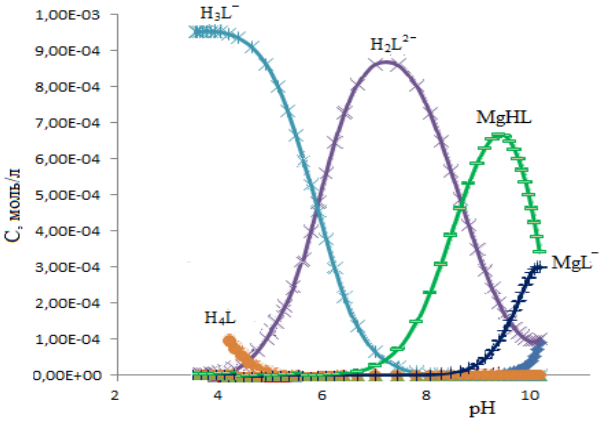


Рис. 4.4. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Mg^{2+} – ГМДДЯК(H_4L), C_L= C_M =0.001 М при I = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 К

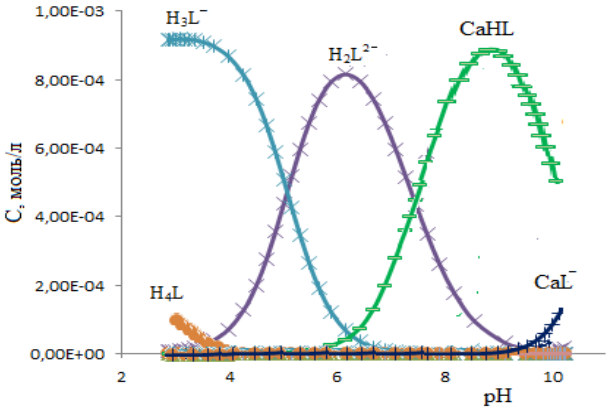


Рис. 4.5. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Ca^{2+} – ГМДДЯК(H_4L), C_L= C_M =0.001 М при I = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 К

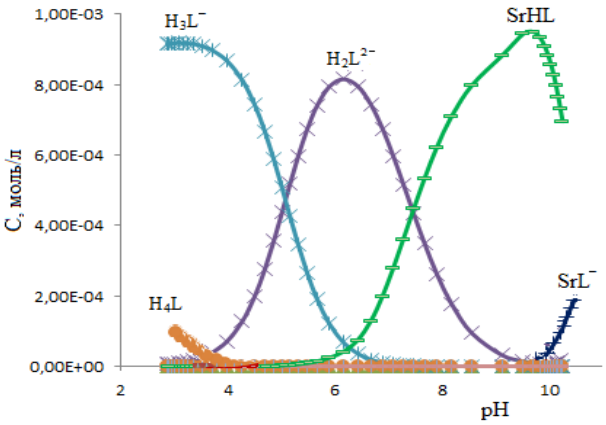


Рис. 4.6. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Sr^{2+} – ГМДДЯК(H_4L), C_L= C_M =0.001 М при I = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 К

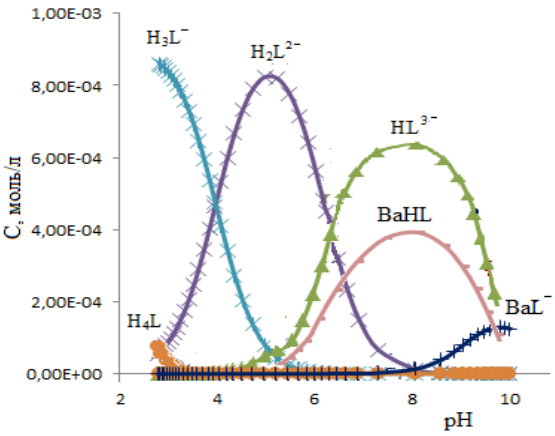


Рис. 4.7. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Ba^{2+} – ГМДДЯК(H_4L), C_L= C_M =0.001 М при I = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 К

Результаты расчетов свидетельствуют об образовании в растворе моноядерных комплексонатов MeL^{2-} и $MeHL^{-}$ (табл. 4.2). Попытка учета возможности образования биядерных комплексов характеризуется ухудшением описания системы ввиду нечувствительности расчетных параметров программы

расчета химических равновесий NewDALSFEK к этим формам. Это позволяет сделать вывод, что в условиях эксперимента биядерные комплексы H_4L не образуются. Подтверждением адекватности выбранной модели и отсутствия в ней неучтенных процессов является хорошая сходимость результатов обработки кривых титрования при различных соотношениях начальных концентраций лиганда и ионов металлов [125]. Известно, что устойчивость комплексов ионов металлов, имеющих одинаковый заряд, увеличивается с уменьшением ионного радиуса. Эта последовательность, иногда называемая естественным рядом устойчивости, обусловлена энергией стабилизации кристаллического поля (табл. 4.2).

В табл. 4.3 приведены сравнительные данные по устойчивости комплексов ЩЗМ с КПУК: этилендиаминтетрауксусной, триметилендиаминтетрауксусной, 1,4-бутилендиаминтетрауксусной, пентаметилендиаминтетрауксусной и гексаметилендиаминтетрауксусной кислот, а также с КПЯК: этилендиаминдиянтарной и гексаметилендиаминдиянтарной кислот при ионной силе I = 0,1 (KNO_3).

Таблица 4.3

Логарифмы констант устойчивости комплексов щелочноземельных элементов с комплексонами, 298 К.

Комплексон	Комплекс	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
ЭДТА	*MY* [126]	8,69	10,57	7,78 8,63 [28]	8,63 7,76 [28]
	MHY [28]	2,3	3,5	2,3	2,1
ТМДТА [28]	*MY*	6,66 [116] 6,02	7,12 [116]	5,17	4,24
	MHY	2,9	3,0	2,4	2,1
ДБАТА [28]	*MY*	6,23	5,05	4,42	3,77
	MHY	3,4	3,45	2,9	2,4
	M_2Y		2,0		
ПМДТА [28]	*MY*	5,2 [29]	4,62 [116]		

	MHY	3,6	3,6 [9]	2,7	2,4
	M_2Y		2,6		
ГМДТА [127]	*MY*	3,36	3,28	2,40	2,11
	MHY	4,21	4,15	3,57	2,80
	M_2Y	2,30	2,69	1,91	1,28
ЭДДЯК [55]	*MY*	5,95	4,44	3,00	2,35
	MHY	2,63	2,50	1,90	1,53
	M_2Y	2,19	2,01	1,19	1,05
ГМДДЯК	*MY*	4,20±0,07	4,04±0,08	3,43±0,05	2,78±0,09
	MHY	4,8±0,1	4,62±0,12	4,21±0,14	3,23±0,19

Из таблицы 4.3 следует, что устойчивость комплексов, образуемых ЩЗМ со всеми комплексонами, уменьшается в ряду Ca > Sr > Ba, что связано с увеличением размеров ионов соответствующих металлов. С другой стороны, с ростом количества метиленовых цепочек в представленном ряду комплексонов, наблюдается ослабление связи каждого лиганда с металлами. Наибольшей прочностью обладают пятичленные хелатные циклы (у ЭДТА), что согласуется с выводами других исследователей процессов комплексообразования [29, 128-130] основанными на положениях органической химии для простой одинарной связи. При наличии полуторных связей более устойчивыми становятся шестичленные циклы (бензол). Так, химические свойства циклопентана подобны свойствам парафина – это трудноокисляемые и малореакционноспособные соединения, тогда как циклогексан при повышенной температуре отщепляет три моль водорода и превращается в бензол с полуторными углерод-углеродными связями.

Основополагающие принципы органической химии [131] учитывают тот факт, что валентный угол (угол между связями) в ненапряженном фрагменте С–С–С составляет 109°, и кольца, в которых сохраняются примерно такие значения валентных углов, более стабильны, чем те, где углы сильно отклоняются от этого значения. Напряжение, возникающее в циклических

системах в результате искажения валентных углов, носит название байеровского – по имени немецкого химика А. Байера [132], впервые предложившего такое объяснение устойчивости насыщенных колец. Так, в трехчленных кольцах, где валентный угол составляет всего 60°, кольца сильно напряжены и легко разрываются; некоторые из их реакций напоминают реакции двойной связи C=C. Четырехчленные кольца также напряжены (валентный угол 90°), но не столь сильно. Пятичленные кольца почти плоски и их углы равны 108°; поэтому они ненапряжены и стабильны. В таких шестичленных кольцах, как циклогексан, атомы углерода не лежат в одной плоскости; такие циклы являются складчатыми, что уменьшает напряжение кольца. Пяти- и шестичленные кольца являются наиболее обычными. Большие кольца также способны снижать угловое напряжение путем образования складок, но в некоторых из них (от семи- до двенадцатичленных) атомы водорода на противоположных сторонах кольца сближаются настолько, что их отталкивание делает соединение менее стабильным (прелоговское напряжение, по имени швейцарского химика В. Прелога [133], открывшего этот эффект).

Константы устойчивости иона магния в комплексах элементов II-А подгруппы с КПУК не укладываются в одну закономерность со всеми представителями этого типа комплексонов. С ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$ у комплексонов в ряду ДБАТА – ГМДТА. А у комплексонов ЭДТА и ТМДТА устойчивость комплекса магния ниже, чем устойчивость с комплексом кальция. Это можно объяснить сочетанием минимального размера иона магния и слишком тесным соседством донорных групп ЭДТА и ТМДТА в результате которых возникает их взаимное отталкивание [134].

Потенциометрическое исследование координационных равновесий в водном растворе ЭДДЯК и их сравнение с соответствующими данными для ЭДТА показывает существенное уменьшение устойчивости этилендиаминдисукцинатных комплексов по сравнению с

этилендиаминтетраацетатными. Это может быть объяснено заменой двух пятичленных глицинатных металлоциклов в комплексах ЭДТА на шестичленные b-аланинатные циклы в комплексах ЭДДЯК [124].

В ряду КПЯК аномалий устойчивости комплексов ЩЗМ не наблюдается. С ростом ионного радиуса металлов прослеживается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$, что обусловлено энергией стабилизации кристаллического поля.

4.4. Исследование процессов комплексообразования металлов III-А подгруппы с ЭДДЯК и ГМДДЯК

Проводилось титрование растворов Me^{3+} и H_4L в исследуемых растворах в соотношении $c_M : c_L = 1 : 1$ и $1 : 3$. Совпадение кривых титрования в различных мольных соотношениях свидетельствует об отсутствии в системе билигандных комплексов.

Исследование процессов pH-потенциометрического титрования ионов Ga^{3+} с ЭДДЯК проводили щелочью, а ионов Al^{3+} и Ga^{3+} с ГМДДЯК кислотой, в связи с плохой растворимостью комплексона ГМДДЯК. Расчет проводили только при тех значениях pH, при которых соблюдается условие гомогенности растворов. Кривые нейтрализации растворов (рис. 4.8 - 4.9), содержащих Me^{3+} и исследуемый лиганд, находятся в области более низких значений pH, чем кривые титрования растворов, содержащих только H_4L, следовательно, в системах Me^{3+} – H_4L – H_2O протекают процессы комплексообразования. Расчеты концентрационных констант образования всех комплексных частиц проводили при различных значениях ионной силы. В таблице 4.4 представлены коцентрационные и термодинамические константы устойчивости КПЯК, последние были расчитаны в соответствии с уравнением (4.2.2), а также подтверждены графически путем экстраполяции данных при значениях разной ионной силы на нулевую.

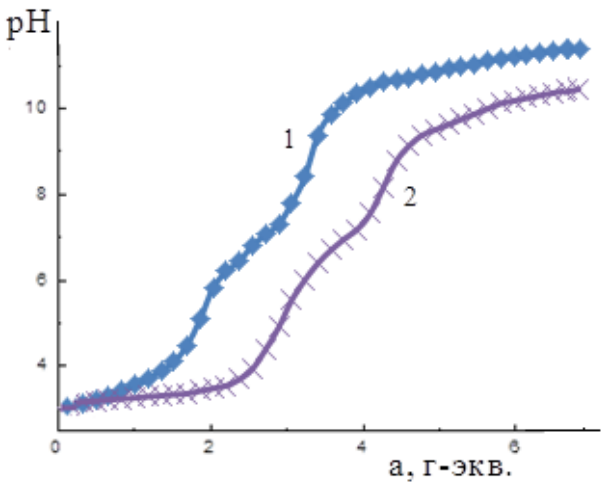


Рис. 4.8. Кривые потенциометрического титрования растворов: ЭДДЯК (1); ЭДДЯК с Ga^{3+} (2). I = 0,1; T = 298 K.

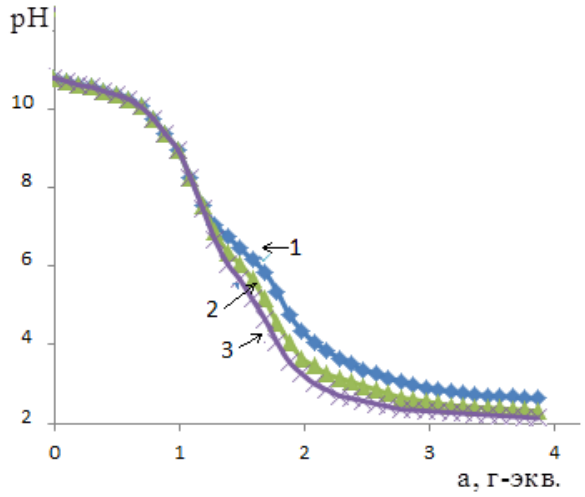


Рис. 4.9. Кривые потенциометрического титрования растворов ГМДДЯК (1), ГМДДЯК с Al^{3+} (2); с Ga^{3+} (3), I = 0,1. T = 298 K.

Таблица 4.4

Логарифмы констант устойчивости комплексов элементов III-A подгруппы с комплексонами (298 K)

Комплекс	*I*			
	0	0,1	0,5	1,0
ЭДДЯК				
Al^{3+} *MY* [61]	16,27	13,86	13,15	13,39
MHY [61]	3,68	3,48	3,78	3,94
Ga^{3+} *MY*	15,10 ± 0,2	14,95 ± 0,1	14,63 ± 0,06	14,28 ± 0,1
MHY	4,66 ± 0,15	4,80 ± 0,2	5,20 ± 0,07	5,47 ± 0,2
	0	0,1	0,4	0,6
ГМДДЯК				
Al^{3+} *MY*	13,78 ± 0,11	13,64 ± 0,13	13,03 ± 0,1	12,82 ± 0,2
MHY	3,99 ± 0,2	4,14 ± 0,2	4,42 ± 0,23	4,77 ± 0,19
Ga^{3+} *MY*	14,89 ± 0,1	14,79 ± 0,22	14,25 ± 0,06	14,11 ± 0,1
MHY	3,89 ± 0,18	4,02 ± 0,3	4,36 ± 0,07	4,63 ± 0,2

Из таблицы 4.4 следует, что с увеличением метиленовой цепи между атомами азота устойчивость комплексов металлов III-A подгруппы ослабевает.

Также как другие сильно поляризующие катионы с благородногазовой малодеформирующейся электронной оболочкой (например, Be^{2+}, Mg^{2+}) Al^{3+} в своих комплексных соединениях в большей мере тяготеет к образованию связей с «жестким» кислородом, чем с «мягким» азотом, поэтому устойчивость его комплексов с ЭДДЯК выше, чем с ГМДДЯК [135].

Как правило, для комплексных соединений с преимущественно ионной природой связи существует следующая зависимость: чем меньше радиус иона, тем прочнее комплекс. Увеличение радиус иона Me^{3+} в ряду Al^{3+} – Ga^{3+} должно сказываться на убывании прочности комплексов. Хотя, по полученным результатам исследований (табл. 4.4) такая зависимость не прослеживается. Увеличение устойчивости комплексонатов при переходе от алюминия к галлию, очевидно, связано с нарастанием поляризующего действия благодаря наличию сформированной оболочки d-электронов у галлия. Происходит деформация электронных оболочек центрального атома катиона и лиганда, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связей [136].

Протонированные комплексы являются ярко выраженными кислотами, их устойчивость существенно ниже, чем нормальных. Протонирование комплексонатов Me^{3+} скорее всего сопровождается снижением дентатности исследуемых лигандов по аналогии с комплексом Ga^{3+} с ЭДТА [137], где показано, что протонированная ацетатная ветвь не участвует в комплексообразовании, а ее место в октаэдре ближайшего окружения галлия (III) занимает молекула воды.

Диаграммы долевого распределения комплексных форм, которые образуются ионами исследованных металлов с КПЯК в зависимости от pH, были построены в результате расчетов констант устойчивости комплексов исследуемых комплексонов с металлами III-А подгруппы (рис. 4.10 – 4.12).

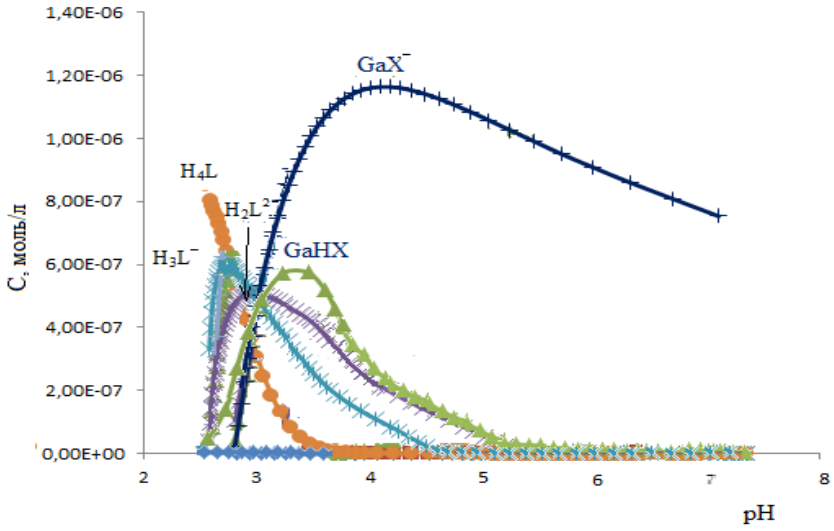


Рис. 4.10. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Ga^{3+} – ЭДДЯК, при I = 0,1 в среде KNO3 и T = 298 К.

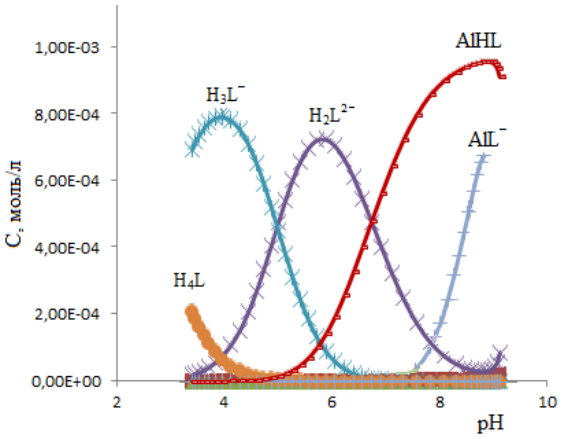


Рис. 4.11. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Al^{3+} – ГМДДЯК(H_4L), C_L= C_M =0.001 М при *I* = 0,1 в среде KNO_3 и T = 298 К.

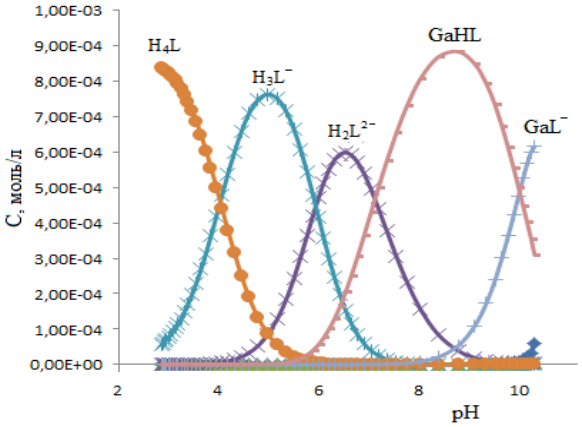


Рис. 4.12. Концентрационная диаграмма распределения значимых комплексных форм в системе Ga^{3+} – ГМДДЯК, при I = 0,1 в среде KNO3 и T = 298 К.

4.5. Исследование процессов комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты

Комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты проводили pH-потенциометрическим методом, титруя системы борная кислота – комплексон – вода при температуре 298 К при различной ионной силе раствора в среде KNO_3. Титрование проводили щелочью (NaOH) для комплексона ЭДДЯК, а для ГМДДЯК титрующим раствором была выбрана азотная кислота, т. к. труднорастворимый комплексон ГМДДЯК имел устойчивое состояние только в щелочной среде. Работа проводилась только со свежеприготовленными растворами, также дистиллированную воду кипятили в день эксперимента, чтобы избежать нежелательного образования CO_2, который приводит к неточностям в исследовании. Соотношение борная кислота – комплексон составляло 1:1. Полученные кривые титрования представлены на рисунках 4.13 и 4.14.

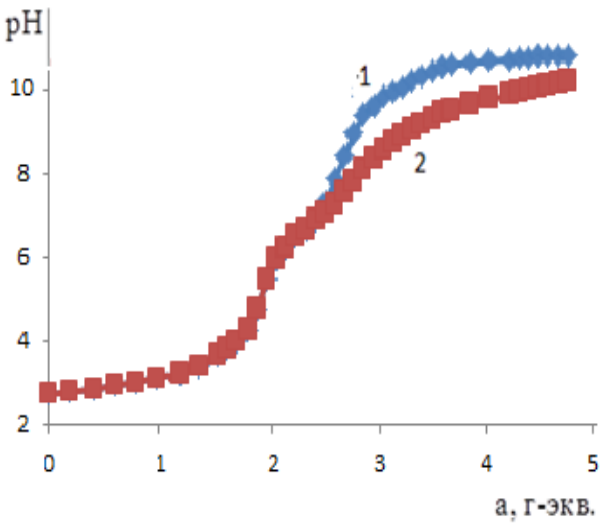


Рис. 4.13. Кривые титрования ЭДДЯК (1) и ЭДДЯК с $B(OH)_3$ (2).

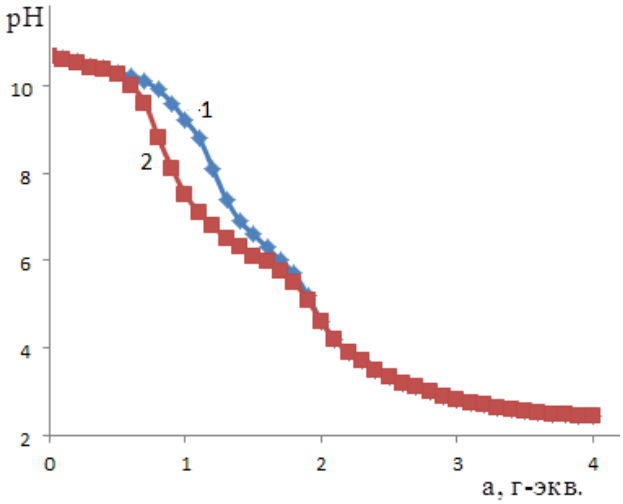


Рис. 4.14. Кривые титрования ГМДДЯК (1) и ГМДДЯК с $B(OH)_3$ (2).

По рисункам 4.13 и 4.14 можно заметить, что кривая титрования комплексоната, содержащего борную кислоту лежит немного ниже кривой титрования самого комплексона, для ЭДДЯК в области pH > 8, при a > 2,5, а для ГМДДЯК в области pH > 6, при a < 2. Такое различие кривых указывает на процесс комплексообразования в данной области.

Образование комплекса с борной кислотой предполагается за счет перехода атома бора в тетракоординационное состояние [138]. Таким образом, взаимодействие борной кислоты с комплексоном вполне реально вписывается в данную модель равновесий. Обнаруженные комплексные формы и значения логарифмов констант их устойчивости приведены в табл. 4.5.

.

Таблица 4.5

Логарифмы констант устойчивости КПЯК с бором в системах $B(OH)_3$ – КПЯК – H_2O при 298 К в среде KNO_3

ЭДДЯК				
Комплексная форма	I			
	0	0,1	0,4	0,6
$B(OH)_3L^{4-}$	3,83± 1,1	3,64± 0,1	2,77 ± 1,14	2,46 ± 0,2
$B(OH)_3HL^{3-}$	-	-	-	-
ГМДДЯК				
$B(OH)_3L^{4-}$	3,65± 0,1	3,56 ± 0,09	3,11± 0,08	2,97± 0,07
$B(OH)_3HL^{3-}$	12,50± 0,2	12,34 ± 0,1	11,76± 0,15	11,48± 0,17

Увеличение числа метиленовых звеньев углеводородной цепи между атомами азота в молекулах ЭДДЯК и ГМДДЯК вызывает уменьшение устойчивости борной кислоты с исследуемыми комплексонами (табл. 4.5).

Сравнение констант устойчивости этих комплексонатов показывает, что комплексы ГМДДЯК менее устойчивы по сравнению с комплексами ЭДДЯК. Это может быть объяснено ослаблением связи Me – N в результате увеличения размера хелатного цикла, образуемого алкилендиаминовым фрагментов комплексона [139].

В подтвержение верности подхода к расчету, полученные константы устойчивости были сопоставлены с литературными данными по образующимся комплексам бора с азозамещенными АШ-кислотами [140]. Одинаковый порядок результатов исследований говорит о том, что наш способ можно считать надежным.

По результатам расчета констант устойчивости были построены диаграммы долевого распределения комплексных форм в исследуемых системах, которые представлены на рис. 4.15. и 4.16.

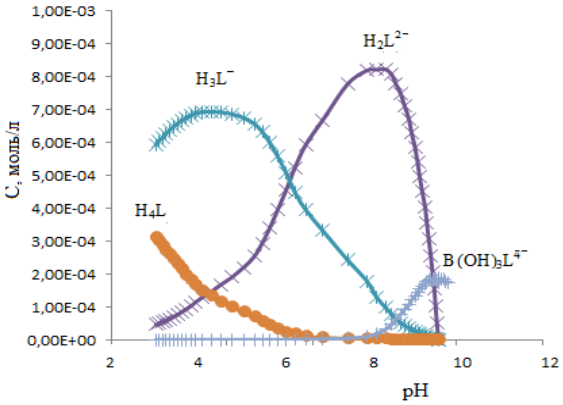


Рис. 4.15. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $B(OH)_3$ – ЭДДЯК – H_2O.

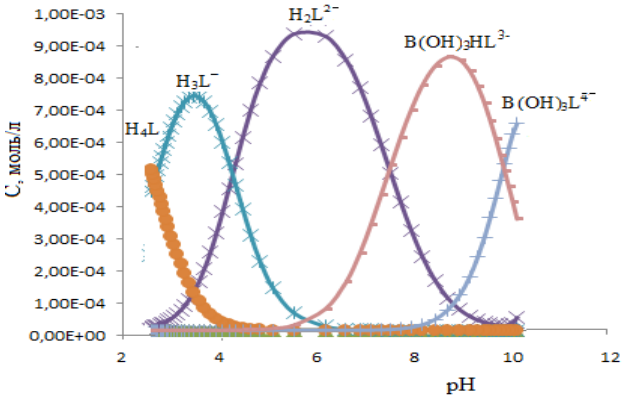


Рис. 4.16. Концентрационная диаграмма распределения комплексных форм в системе $B(OH)_3$ – ГМДДЯК – H_2O.

5. Синтез и изучение свойств твердых комплексов элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК

Изучение свойств комплексонов и комплексонатов металлов в твердом виде дополняет исследования их водных растворов. Важно знать строение, термическую устойчивость и другие характеристики соединения, ведь комплексоны находят разнообразное и большое применение в различных областях промышленности, науки и сельского хозяйства.

В синтезе комплексонов и их комплексонатов состав полученных соединений в значительной степени зависит от pH среды. Сложным этапом при получении твердых веществ является стадия их выделения и очистки.

Для изучения твердых ЭДДЯК и ГМДДЯК и их комплексов с элементами II-А и III-А подгруппы были применены методы атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК спектроскопия и термогравиметрия.

5.1. Синтез комплексонатов элементов II-А и III-А подгруппы с КПЯК

Выделение твердых комплексонатов из растворов усложняется тем, что в растворе одновременно присутствуют несколько различных форм комплексов (например, средних и протонированных). Поэтому необходимо контролировать pH растворов, которые обеспечивают максимальное содержание в растворе нужного комплекса. На всем этапе синтеза твердых комплексонатов важно строго поддерживать выбранную pH область, которую определяем из диаграмм долевого распределения различных комплексных форм в зависимости от pH, полученных ранее при pH-потенциометрическом титровании элементов II-А и III-А подгрупп с ЭДДЯК и ГМДДЯК.

Синтез средних комплексов проводили согласно работе [141], для этого необходимые растворы были получены взаимодействием стехиометрических количеств раствора ГМДДЯК (или ЭДДЯК) и основного нитрата металла при нагревании (70°) по реакции:

$$xMeNO_3 \cdot yMe(OH)_2 + (x + y)H_4L \rightarrow (x + y)MeL + xNO_2\uparrow + (x + 2y)H_2O$$

В случае алюминия вместо нитрата использовали хлорид. Полученные в результате реакции концентрировали до выделения кристаллов и упаривали на воздухе. Добавление метанола позволяет ускорить выделение осадков из растворов. Все полученные средние соли $MeL \cdot nH_2O$ хорошо растворимы в воде.

Комплексонаты магния образовывали прозрачный густой гель на дне, который засыхал на протяжении недели, затем его соскабливали и переводили в порошковое состояние; кальциевые комплексы формировались в желтоватый порошок в течении пары дней; комплексы стронция получались белой порошкообразной массой за 3 дня; комплексонаты бария за одни сутки выделились белым тальковым порошком. Воднолигандными растворами борной кислоты при стоянии сначала получается гомогенная вязкотекучая прозрачная масса, из которой со временем (от недели – для ЭДДЯК, до двух месяцев – для ГМДДЯК) образуются чешуйчатые кристаллы. Комплексонаты алюминия и галлия с ГМДДЯК создавали чуть желтоватые порошкообразные субстанции в

ходе одного дня. Комплексы галлия с ЭДДЯК за два дня кристаллизовались в виде белых ромбов, алюминиевые комплексы с ЭДДЯК составляли гомогенный твердый прозрачный слой на дне за сутки, который застывал за двое суток.

5.2 Атомно-абсорбционный спектрометрический анализ твердых комплексонатов

Для определения состава синтезированных твердых комплексонатов металлов был использован метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-Z.ЭТА-1», предназначенном для определения концентраций элементов в анализируемой пробе по селективному поглощению излучения резонансных спектральных линий определяемого элемента атомным паром анализируемой пробы.

Для снижения и устранения матричных помех, а также улучшения чувствительности определений, для некоторых исследуемых элементов требуется использование химических модификаторов. Так при измерении кальция и магния для установления нулевого значения абсорбции используют раствор $LaCl_3$ $6H_2O$ [142], тот модификатор практикуется и для стронция [143]. Для остальных элементов, а именно алюминия, галлия, бора и бария применяют Mg $(NO_3)_2$, который является универсальным модификатором [144].

Содержание определяемого элемента в анализируемой пробе комплексонатов металлов рассчитывают X, мг/кг, например, по формуле*

$$X = \frac{a \cdot V \cdot K \cdot 1000}{m} \qquad (5.1.1)$$

где a– концентрация элемента в испытуемом растворе, мг/л;

V – исходный объем испытуемого раствора, мл;

K – коэффициент разбавления, учитывающий разбавление в случае высокой концентрации элемента в измеряемом растворе;

1000 – коэффициент пересчета, г на кг;

* ГОСТ Р 55573-2013 Мясо и мясные продукты. Определение кальция атомно-абсорбционным и титриметрическим методами

m – навеска комплексоната маталла, г.

За окончательный результат принимали среднеарифметическое значение результатов трех параллельных измерений.

В табл. 5.1 представлены среднеарифметические результаты параллельных измерений концентраций элементов в растворах комплексонатов.

Таблица 5.1

Концентрации элементов II-A и III-A подгрупп в растворах КПЯК

Комплексон	Комплекс	С металла, мкг/л	Ошибка, %
ГМДДЯК	MgL	20,217	3,6
	CaL	22,122	1,8
	SrL	25,731	2,1
	BaL	33,717	3,1
	AlL	60,333	2,2
	GaL	46,964	1,1
	$B(OH)_3L$	4299,7	4,7
ЭДДЯК	$B(OH)_3X$	1148,3	3,5
	AlX	50,258	1,9
	GaX	41,826	2,5

В табл. 5.2 представлены результаты расчета концентраций элементов в комплексонатах соответствующих комплексонов с учётом разведения по формуле 5.1.1.

Таблица 5.2

Концентрации элементов II-A и III-A подгрупп в растворах КПЯК с учетом разведения

C(Mg), г/кг	C(Ca), г/кг	C(Sr), г/кг	C(Ba), г/кг	C(Al), г/кг	C(Ga), г/кг	$C(B(OH)_3)$, г/кг
ГМДДЯК						
64,52	105,37	201,87	283,3	74,8	136,4	126,13

ЭДДЯК						
				81,14	193,37	177,24

Расчёт состава синтезированных твердых комплексов проводили следующим образом:

$$\frac{C(Me)}{Ar(Me)} \div \frac{1000 - C(Me)}{Mr(\text{комплексона})}$$

Пример расчета состава комплекса магния с ГМДДЯК:

$$\frac{65{,}52}{24} \div \frac{934{,}48}{348} = 2{,}73 \div 2{,}69 \rightarrow 1 \div 1$$

Отсюда можно сделать вывод, что комплекс имеет состав MgL. Расчеты остальных анализируемых твердых веществ показали, что были синтезированы комплексы Ме-лиганд 1:1.

5.3 ИК-спектроскопическое изучение строения твердых комплексонатов

Ценным источником информации о строении комплексных соединений, а именно о симметрии координационной сферы, о прочности и характере связи металл – лиганд, о роде и степени изменений, претерпеваемых лигандом при его координации, служат ИК спектры поглощения комплексонов и комплексонатов их металлов. А также, благодаря им, предоставляется возможность доказать наличие или отсутствие бетаиновой структуры.

С применением метода ИК-спектроскопии возможно получить значимую информацию о строении комплексонатов различных металлов и самих комплексонов [145-148]. О характере связи и о способе координации центрального иона с лигандом позволяют сделать выводы изменения, происходящие в ИК спектрах комплексов по сравнению со спектрами свободных лигандов. Многие известные комплексоны, такие как ЭДТА, ИДУК и НТУК изучены ИК-спектроскопическим методом[149], в литературе также имеются и результаты исследований по комплексам ИДЯК и ЭДДЯК с некоторыми металлами III-А подгруппы, редкоземельными и частично с переходными

металлами [49, 149, 150]. Установлено, что во всех изученных комплексах ИДЯК ведет себя как тетрадентатный лиганд, образуя связь M – N, прямое доказательство этого получено методом РСА в [151-155]. Дентатность же ЭДДЯК в комплексах с различными металлами варьирует от 4 до 6.

Полосы поглощения несут важную информацию о строении комплексонов и твёрдых комплексонатов, поэтому на них следует обращать особое внимание при рассмотрении ИК спектров. Большой специфичностью в спектрах комплексонов и комплексонатов обладают частоты $\nu^{C=O}$, ν_{as}^{C-O}, ν_s^{C-O}. Интенсивные полосы поглощения для COOH групп характерны в области 1700-1750 см$^{-1}$ ($\nu^{C=O}$); для COO^- групп 1570-1590см$^{-1}$ (ν_{as}^{C-O}) и 1400-1420 см$^{-1}$ (ν_s^{C-O}). Для обнаружения в молекулах изучаемых соединений как групп COOH, так и COO^- групп ИК спектроскопия является очень надёжным методом [97].

Характер связи Me-O можно оценить по значению ν_{as}^{C-O}. Значения полос поглощения ν_{as}^{C-O} лежат в области 1580-1610 см$^{-1}$ в случае преимущественно ионного характера связи Me-O и в области >1625 см$^{-1}$ в случае ковалентного характера связи. Связи имеют частично ковалентный характер, если значения ν_{as}^{C-O} лежат в пределах 1610-1625 см$^{-1}$. Также по разности $\Delta\nu=\nu_{as}^{C-O} - \nu_s^{C-O}$ можно оценивать характер связей COO^{-}Me. Так если $\Delta\nu < 225$ см$^{-1}$, то связи преимущественно ионные, а если $\Delta\nu > 225$ см$^{-1}$ то связи преимущественно ковалентные.

В связи со сложностью соотнесения полос ν^{C-N}, не обладающих большой характеристичностью, им уделено мало внимания. Их положение зависит от строения углеродного скелета и они чувствительны к природе металла в соединениях одинакового стехиометрического состава. В работах Спицына В.И., Мартыненко Л.И., Григорьева и др. исследовались ИК спектры НТУК и ИДУК и к частотам ν^{C-N} были отнесены полосы 1050-1150 см$^{-1}$ [156-157]. Значение ν_{cp}^{C-N} (≈1100 см$^{-1}$) указывает на координацию атома азота ионом металла [158].

В работе проведены исследования ИК спектров ЭДДЯК и ГМДДЯК в форме кислот, солей натрия, а также их комплексов с Ga(III) для ЭДДЯК и Al(III),

Ga(III), $B(OH)_3$, Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II) для ГМДДЯК. Образцы для съемки ИК спектров готовили в виде таблеток, которые прессовали из смеси исследуемого вещества и KBr. Спектры снимали на FT-IR спектрофотометре EQUINOX 55 фирмы Bruker (Германия).

ИК спектры снимали в диапазоне 450 – 4500 $см^{-1}$, однако, прежде всего рассматривали область 450 – 1800 $см^{-1}$, поскольку именно в ней находятся полосы поглощения, принадлежащие группам C=O, C-O и C-N и являющиеся основным источником информации об исследуемых комплексах. С этой целью для всех изучаемых объектов дополнительно снимали спектры именно в этой области, что обеспечивало большую надежность измерений и точность определения положения полос.

Некоторые из снятых спектров показаны на рис. 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 и 5.6 остальные спектры даны в приложении (рис. П.1 – П.3). Характеристические частоты важнейших полос, полученные в результате расшифровки всех снятых спектров, представлены в табл. 5.3

Таблица 5.3

Важнейшие характеристические частоты ИК спектров ГМДДЯК (H_4L) и ЭДДЯК (H_4X), их натриевых солей и комплексов с металлами II-A и III-A подгруппы.

Соединение	$\nu^{C=O}$	ν_{as}^{C-O}	ν_s^{C-O}	$\Delta\nu^{C-O}$ (ν_{as}-ν_s)	ν_{as}^{C-N}	ν_s^{C-N}
H_4L	1709	1628 -1538	1406, 1370	> 225	1055	868
Na_4L		1574	1431	216	1000	809
$Na[AlL]\cdot 7H_2O$		1705, 1616	1385	> 225	1093	813
$Na[GaL]\cdot 2H_2O$		1713, 1638	1384	> 225	1036, 1109	824
$Na[MgL]\cdot 2H_2O$	1789	1658, 1579	1438, 1368	< 225	1024, 1094	836
$Na[CaL]\cdot 3H_2O$	1771	1660,1578	1387	< 225	1007, 1091	851
$Na[SrL]\cdot 2H_2O$	1769	1658, 1580	1441, 1381	< 225	1071	856
$Na[BaL]\cdot 2H_2O$	1754	1657, 1580	1451	< 225	1059, 1113	864
H_4X	1725	1633	1397	236	1075	887
Na_4X		1608	1394	214	1066	861
$Na[AlX]\cdot 5H_2O$		1635	1385	250	1050,	835

					1078	
$Na[GaX]\cdot 3H_2O$		1649	1385	264	1038, 1106	836

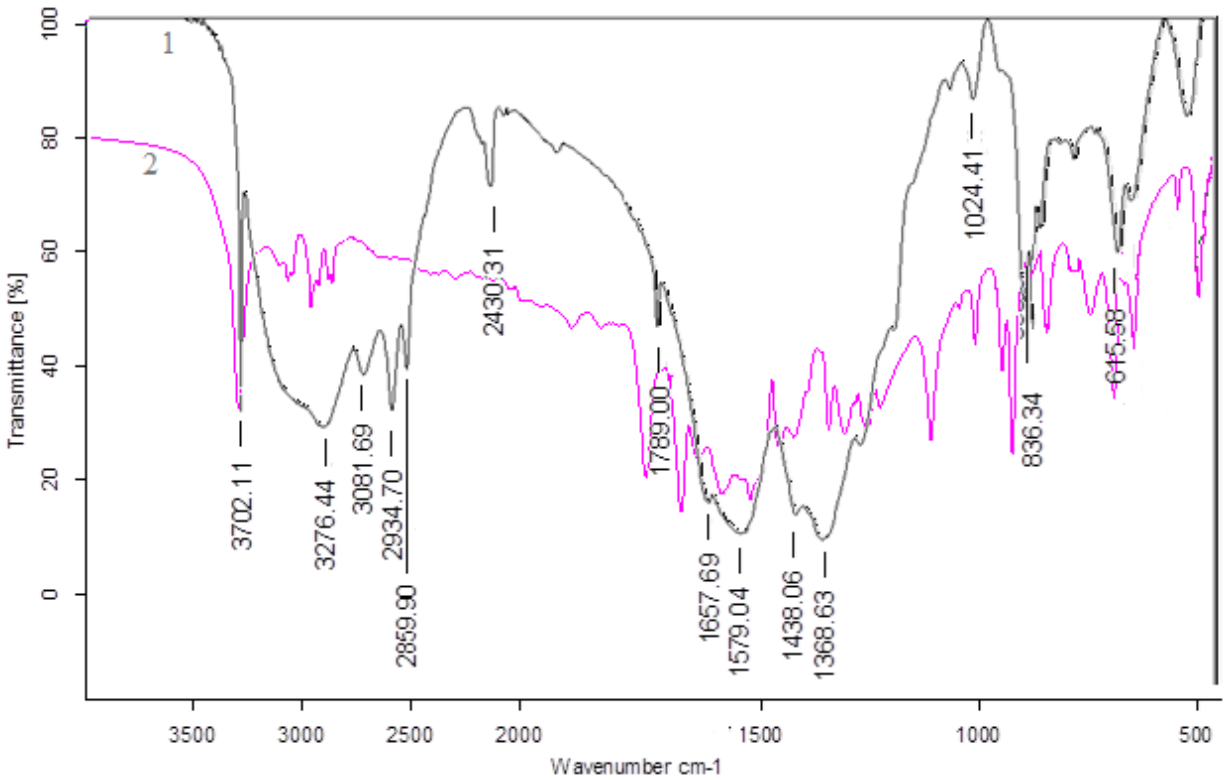


Рис. 5.1. ИК спектр комплекса ГМДДЯК с магнием (1) и ГМДДЯК (2).

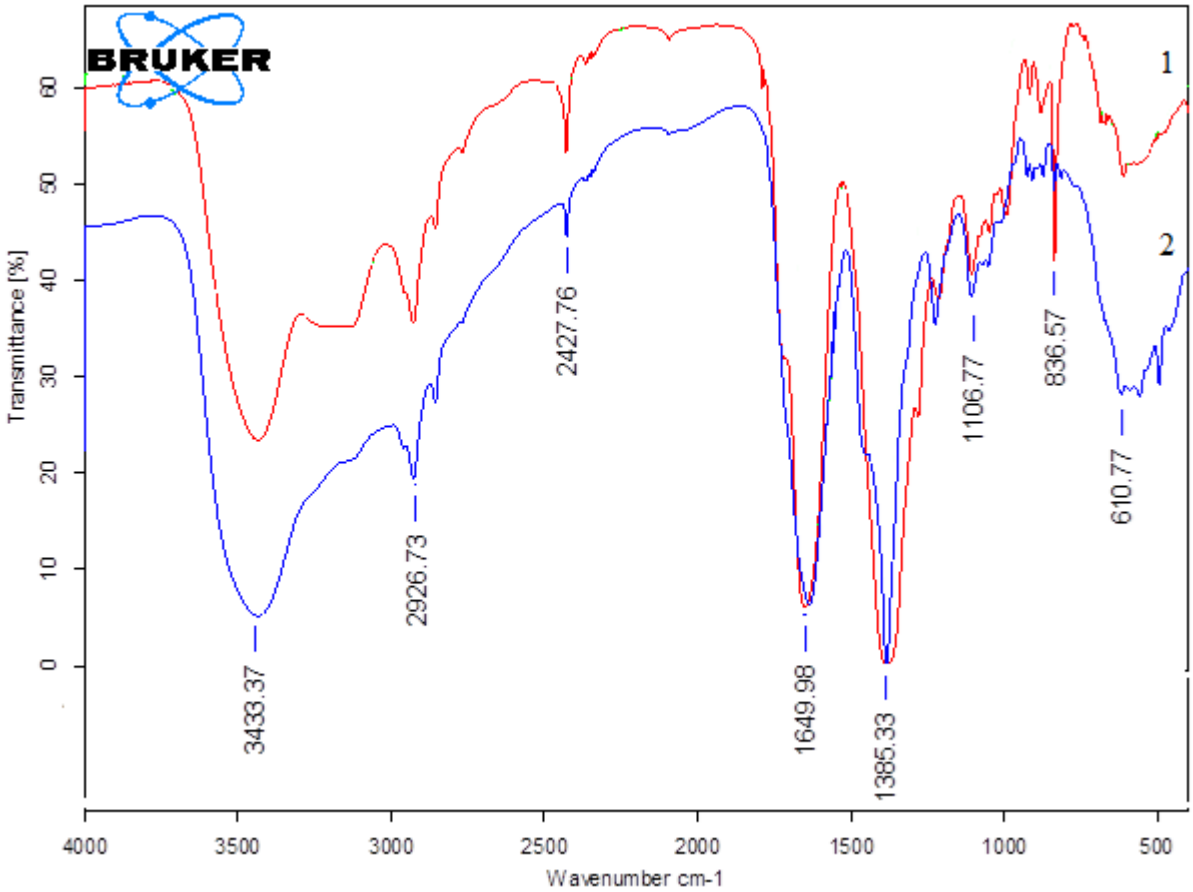


Рис. 5.2. ИК спектр комплекса ЭДДЯК с алюминием (2) и галлием (1).

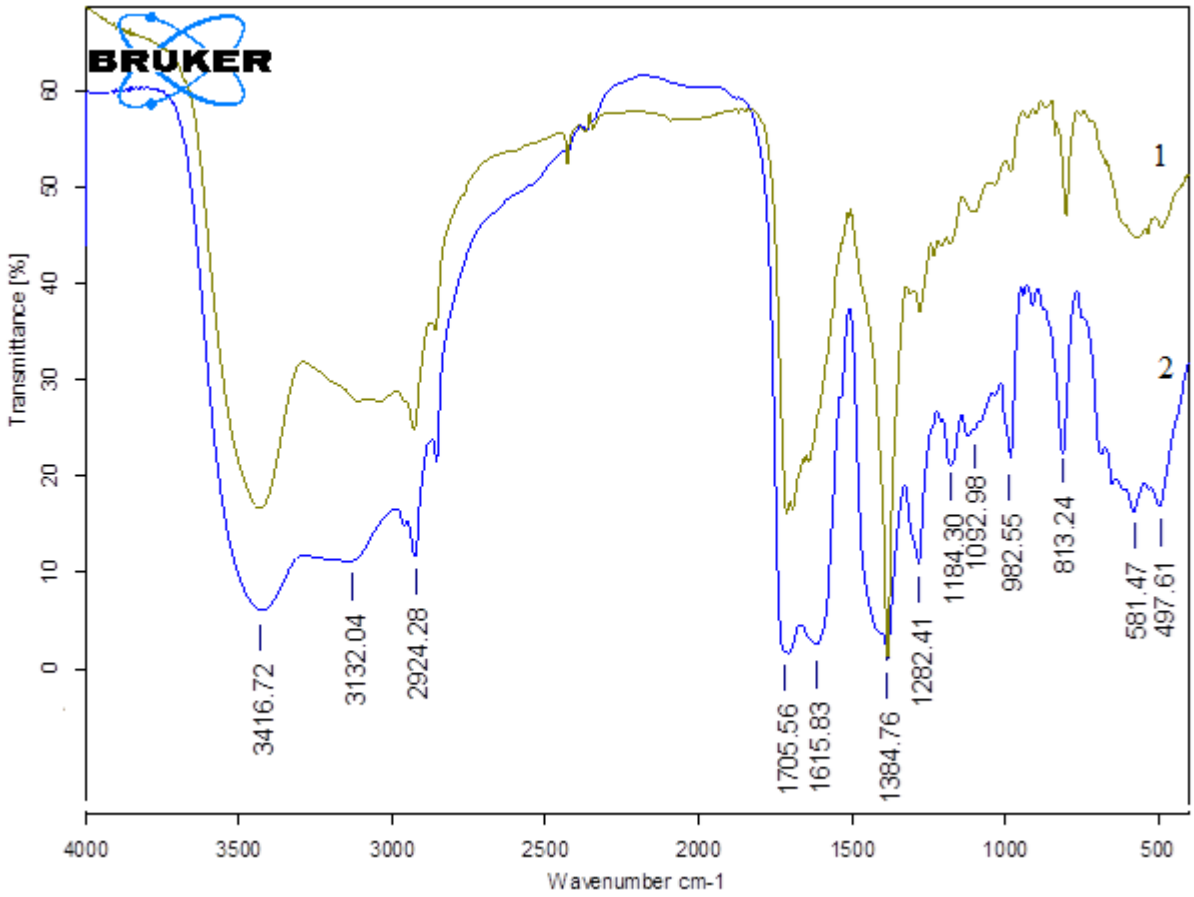


Рис. 5.3. ИК спектр комплекса ГМДДЯК с алюминием (2) и галлием (1).

При интерпретации ИК спектров изученных комплексов или самих комплексонов, а также их солей использовался эмпирический метод характеристических частот. При обсуждении характера связи в комплексонатах металлов на основе данных, полученных с помощью ИК спектров, исходили из соотношения положений тех или иных полос поглощения в спектре данного комплексоната в сравнении со спектрами свободного комплексона, как соединения с наиболее ковалентной связью, или спектрами его соли Na_4L, как соединения с наиболее ионной связью.

Как видно из табл. 5.3 и прилагаемых спектров, в ИК спектрах свободных КПЯК имеются не только полосы $\nu^{C=O}$, но и полосы валентных колебаний карбоксилатной группы COO^- (ν_{as}^{C-O} и ν_s^{C-O}). Это может иметь место лишь в том случае, если одна из карбоксильных групп –COOH отдает свой протон аминогруппе:

$$-COOH + -NH- \rightarrow -COO^- + -NH_2^+-$$

Таким образом, ЭДДЯК и ГМДДЯК имеют бетаиновую структуру не только в растворе, как это было показано выше (пункт 4.2), но и в твердом виде.

В спектрах тетранатриевых солей комплексонов полосы $\nu^{C=O}$ пропадают, что подтверждает отсутствие недиссоциированных фрагментов –COOH, что служит дополнительным доказательством наличия у твердых ЭДДЯК и ГМДДЯК бетаиновой структуры.

Представляет интерес оценка характера связей «металл-лиганд» в комплексных соединениях. Ранее на примере комплексов ЭДТА была выявлена следующая закономерность: чем выше частота ν_{as}^{C-O} в спектрах комплексов по сравнению с значением частоты этих колебаний в спектре тетракалиевой соли ЭДТА K_4A (1575 см$^{-1}$), тем более ковалентный характер имеет связь M – $O_{карб}$ в этих комплексах. Это правило было успешно использовано и при изучении других комплексонов [78]. Позднее было предложено оценивать характер связи M – $O_{карб}$ по другому параметру, по разности $\Delta\nu=\nu_{as}^{C-O} - \nu_{s}^{C-O}$. Если величина $\Delta\nu>225$ см$^{-1}$, то это указывает на преимущественно ковалентный характер связи, а если $\Delta\nu<225$ см$^{-1}$– на преимущественно ионный характер.

В комплексах магния(II), кальция(II), стронция(II) и бария(II) с ГМДДЯК связи Me – O носят преимущественно ионный характер, поскольку значения величины $\Delta\nu$ для них во всех случаях меньше 225 см$^{-1}$. Величина ионности связи возрастает в ряду Mg<Ca<Sr<Ba.

Как видно из табл. 5.2, для комплексов ЭДДЯК с металлами III-A группы по значению $\nu_{as}^{C-O} > 1625$ см$^{-1}$ определяем ковалентный характер связи Me-O. По разности $\Delta\nu=\nu_{as}^{C-O} - \nu_{s}^{C-O}$ видно, что в комплексах галлия связь Me-O носит более ковалентный характер, чем в комплексах алюминия, что хорошо согласуется с нарастанием устойчивости комплексов в ряду Al^{3+} – Ga^{3+} (глава 4). У комплексов ГМДДЯК с металлами III-A группы также как и комплексов ЭДДЯК $\Delta\nu > 225$ см$^{-1}$, указывает на преимущественно ковалентный характер связи. В целом же ковалентность связи Me – O в протонированных комплексах ЭДДЯК и ГМДДЯК возрастает в ряду Al^{3+} – Ga^{3+}.

На рис 5.2 и 5.3 у комплексонатов ЭДДЯК и ГМДДЯК с металлами III-А подгруппы видна широкая полоса валентных колебаний О-Н: 3500 – 2500 см$^{-1}$. Такая полоса характерна для карбоновых кислот с центром около 3450 см$^{-1}$, отвечающим за свободную группу О-Н. Пик полосы в области около 3000 см$^{-1}$ служит доказательством связанной полосы О-Н [159]. В отличие ИК спектров ЭДДЯК у ГМДДЯК и её комплексов с металлами III-А группы в области частот ν_{as}^{C-O} находится не одна, а две полосы. Так полоса $\nu^{C=O}$ 1709 см$^{-1}$ в спектрах не исчезает, а сливается с п. п. ≈ 1600 см$^{-1}$, давая одну широкую раздвоенную полосу с максимумами 1705 и 1616 см$^{-1}$ (для Na[AlL]·7H_2O) , а также 1713 и 1638 см $^{-1}$ (для Na[GaL]·2H_2O). Такую полосу можно отнести к области ν_{as}^{C-O}, которая свидетельствует об усилении координации ионизированных карбоксильных групп. Можно сделать вывод о наличии в этих комплексах как координированных, так и свободных групп. Более того, п. п. в области 1710 см$^{-1}$ свидетельствует о присутствии карбоксильных групп, не координированных ионом металла. [160]. Значение $\nu_{ср}^{C-N}$ (≈1100 см$^{-1}$) указывает на координацию атома азота ионом металла, следовательно, 2 карбоксильные группы связаны с атомом азота [161].

Таким образом, в средних комплексах ГМДДЯК, также как и ЭДДЯК функционирует как тетрадентатный лиганд – ион металла координирует атом азота, карбоксильную и две карбоксилатных группы. Более того, можно полагать, что такое сильное расщепление связано ещё и с более низкой симметрией комплексов ГМДДЯК по сравнению с комплексами ЭДДЯК.

В ИК-спектре исследуемых комплексонов, их тетранатриевых солей и комплексов ГМДДЯК и ЭДДЯК с металлами II-А и III-А подгруппы в интервале 1440 – 1370 см$^{-1}$ появляется полоса, относящаяся к валентным колебаниям связей С–О и тесно связанным с ними плоскостным деформационным колебаниям О–Н. Кроме того, у некоторых анализируемых образцов наблюдается дополнительный пик: 1406 см$^{-1}$ для H_4L, 1438см$^{-1}$ для Na[MgL]·2H_2O и 1441см$^{-1}$ Na[SrL]·2H_2O. По-видимому, его можно отнести к деформационным колебаниям группы CH_2, непосредственно связанной с карбоксилом. Такой дублет характерен для кислот с

длинной метиленовой цепью. Число полос зависит от количества углеродных атомов в цепи и может служить для оценки длины цепи. Считается, что в ряду С16 – С21 число полос возрастает на единицу при увеличении цепи на одну CH_2 группу. Поэтому эти полосы относят к деформационным колебаниям цепочки метиленовых групп. Положение и число полос изменяется при наличии разветвления или двойных связей, что также может давать информацию о строении молекулы [162].

ИК спектры кристаллогидратов средних комплексов ЩЗМ металлов с ГМДДЯК сходны между собой. Полоса слабой интенсивности $\nu^{C=O}$, которая лежит в интервале 1754 -1789 $см^{-1}$ (рис.5.1), т.е. она заметно смещена в область больших длин волн по сравнению с такой же полосой в спектре свободной ГМДДЯК (1709 $см^{-1}$). Следовательно, во всех этих комплексах существует бетаиновая структура. Также в комплексонатах ЩЗМ с ГМДДЯК не обнаружена п. п. 1100 $см^{-1}$, следовательно атома азота не координируется ионом металла. Прямым обнаружением в ИК спектрах средних комплексонатов полос, отвечающих за поглощение бетаиновой группы, может служить наличие полосы около 1580 $см^{-1}$, относящихся к деформационным колебаниям группы NH^+ [161]. Такая полоса существует у всех комплексов ЩЗМ с ГМДДЯК, т. е. протоны находятся не на карбоксильных группах, а на атомах азота лиганда и поэтому атомы азота участия в координации Me^{2+} не принимают [160], а значит доказано наличие бетаиновой структуры.

ИК спектроскопическое исследование дает нам прямое доказательство существования связи B – N в случае комплексов с борной кислотой. На рис.5.4, 5.5 и 5.6 прилагаются ИК спектры исследуемых комплексонов в сравнении с их комплексами с борной кислотой и индивидуальной борной кислотой. Характеристические частоты важнейших полос, полученные в результате расшифровки всех снятых спектров, представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Важнейшие характеристические частоты ИК спектров ГМДДЯК (H_4L) и ЭДДЯК (H_4X), их натриевых солей и комплексов с борной кислотой.

Соединение	$\nu^{C=O}$	ν_{as}^{C-O}	ν_s^{C-O}	$\Delta\nu^{C-O}$ (ν_{as}-ν_s)	ν_{as}^{C-N}	ν_s^{C-N}
H_4L	1709	1628 - 1538	1406, 1370	> 225	1055	868
Na_4L		1574	1431	216	1000	809
$Na[B(OH)_3L]\cdot 6H_2O$		1665, 1572	1433	< 225	1088	854
H_4X	1725	1633	1397	236	1075	887
Na_4X		1608	1394	214	1066	861
$Na[B(OH)_3X]\cdot 4H_2O$		1630	1384	236	1088	863

Сравнивая спектры комплексных соединений бора со спектрами исходных продуктов для комплексонов ЭДДЯК и ГМДДЯК (рис. 5.6 и 5.7) удалось обнаружить прямое доказательство существования связи B – N. Отсутствие полосы $\nu^{C=O}$ подтверждает на разрушение бетаиновой структуры в комплексе с борной кислотой. Более того, полоса поглощения ≈1100 см$^{-1}$ указывает на координацию атома азота ионом бора (для комплексонатов ЭДДЯК и ГМДДЯК с борной кислотой это п.п. 1088 см$^{-1}$ (рис. 5.9.)).

Полоса поглощения 1195 см $^{-1}$, которая имеется только в спектре индивидуальной борной кислоты и комплексах борной кислоты с ГМДДЯК и ЭДДЯК (1185 см $^{-1}$ и 1195 см $^{-1}$ соответственно), говорит о том, что атом бора находится в тетракоординированном состоянии, [163]. Процессы комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты протекают с образованием донорно-акцепторной связи между атомами азота и бора соответственно [63].

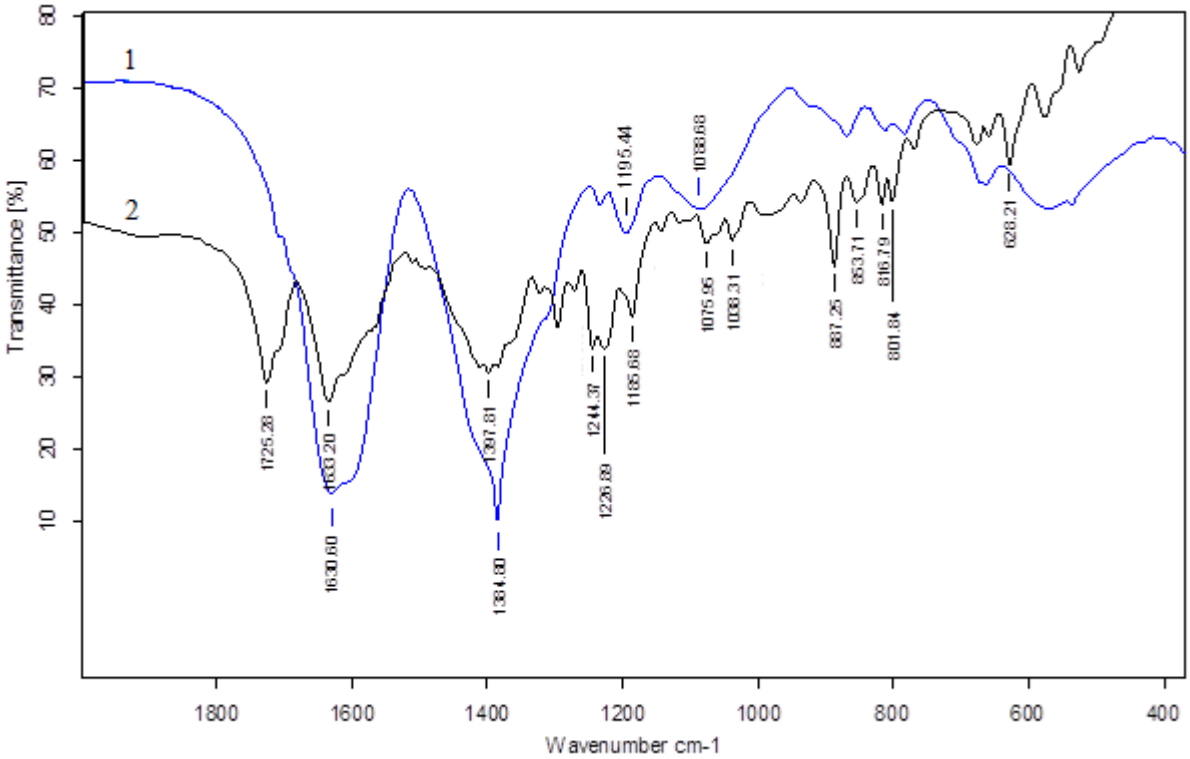


Рис. 5.4. ИК спектры комплекса борной кислоты с ЭДДЯК (1) и комплексона ЭДДЯК (2).

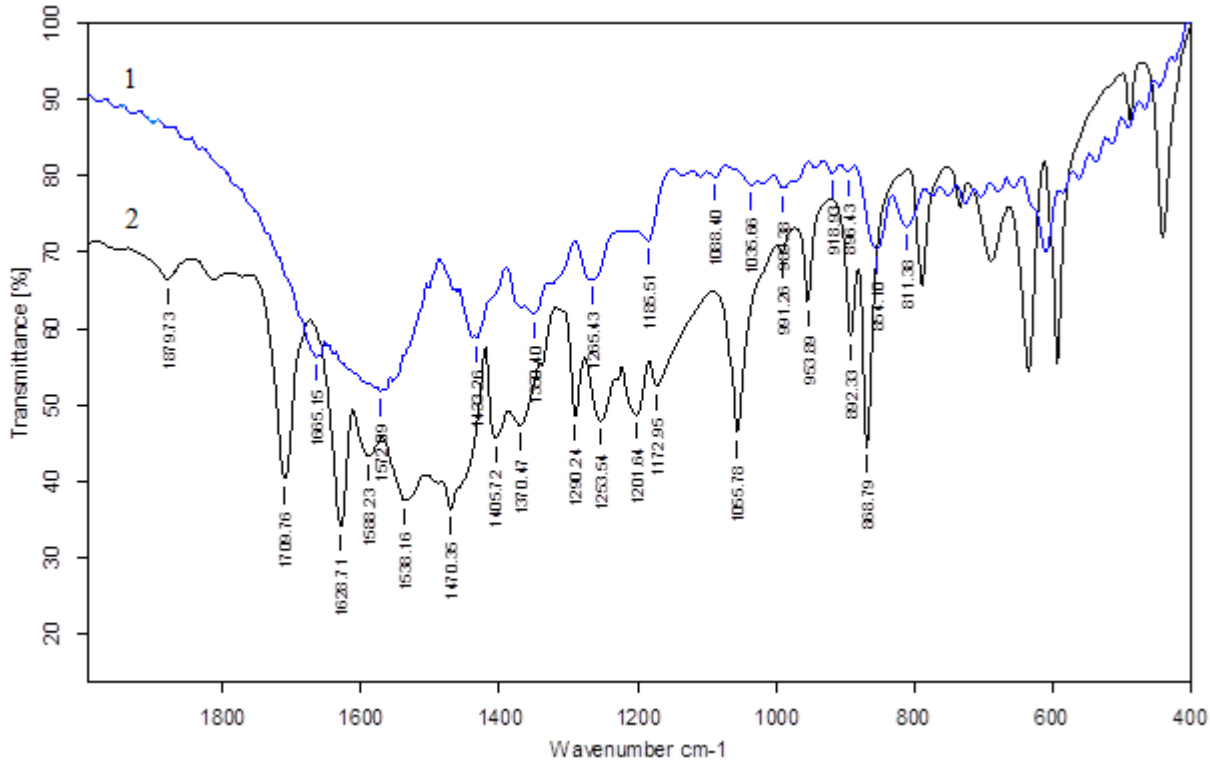


Рис.5.5. ИК спектры комплекса борной кислоты с ГМДДЯК (1) и комплексона ГМДДЯК (2).

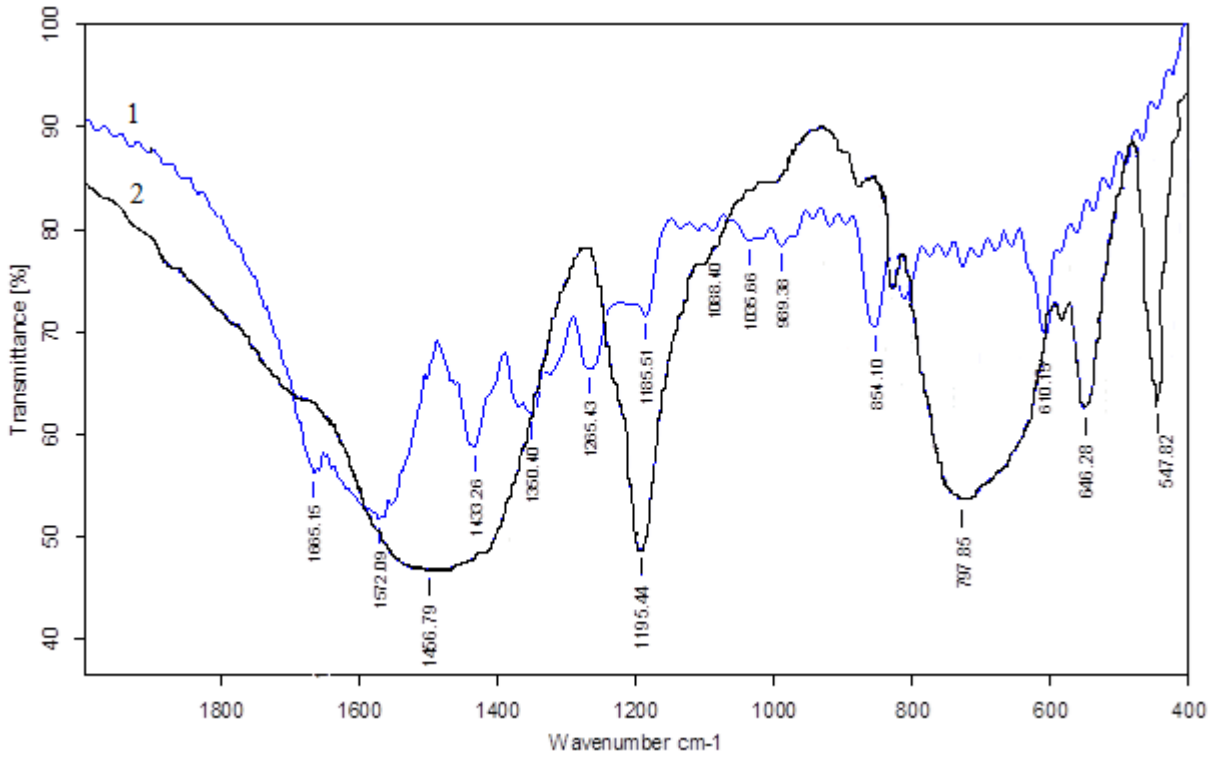


Рис.5.6. ИК спектры комплекса борной кислоты с ГМДДЯК (1) и индивидуальной борной кислоты (2).

5.4 Термогравиметрическое исследование твердых комплексонатов

Термогравиметрическое исследование проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F (производитель NETZSCH)*. Нагрев во всех случаях происходил в атмосфере воздуха.

Четкая дифференциация числа молекул внутри- и внешнесферной воды могла бы дать наиболее полезную информацию о строении комплексов, о дентатности лиганда и координационном числе иона металла. Временами это удается сделать по результатам изучения процессов дегидратации кристаллогидратов комплексных соединений, но в то же время в случае комплексов КПЯК в большинстве случаев такую информацию получить не удается, т.е. удаляющуюся на разных этапах нагревания воду не удается идентифицировать как однозначно внутрисферную или внешнесферную воду.

---

* За проведение термического анализа благодарим отделение физико-химического анализа ЦКП ТвГУ и его руководителя Рясенского С.С.

Например, комплексонат магния с ГМДДЯК Na[MgL]· $2H_2O$ имеет один широкий скачек на кривой ТГ в области температур дегидратации, сопровождающийся эндотермическим эффектом (рис 5.7). Тогда как дегидратация комплексоната кальция с ГМДДЯК Na[CaL]· $3H_2O$ (рис 5.8) протекает в 2 этапа, что указывает на различную прочность связи молекул воды с комплексом. Одна молекула воды испаряется позже, значит имеют более прочную связь в соединении. Можно полагать, что одна молекула воды находится во внешнесферном положении, а другая во внутренней сфере комплекса и связана с металлом координационно.

Результаты изучения термической устойчивости кристаллогидратов комплексонатов приведены в табл. 5.5 и на рис. 5.7, 5.8, 5.9, а также в П.4 - П.10.

Таблица 5.5

Термическая устойчивость комплексонатов элементов II-A и III-A подгруппы с КПЯК

Комплексонат	Стадии дегидратации, ^{0}C		Убыль массы, моль H_2O	Температура разложения ^{0}C
	1	2		
Na[MgL]·$2H_2O$	-	120	2	>315
Na[CaL]· $3H_2O$	102	136	2 +1	>325
Na[SrL]· $2H_2O$	-	112	2	>310
Na[BaL]·$2H_2O$	-	113	2	>330
Na[AlL]· $7H_2O$	104	172	4 + 3	>410
Na[GaL]· $2H_2O$	100	257	1 + 1	>440
Na[B(OH)$_3$L]·$6H_2O$	-	156	6	>355
Na[B(OH)$_3$X]·$4H_2O$	-	140	4	>350
Na[GaX]· $3H_2O$	103	240	2 + 1	>390
Na[AlX]·$5H_2O$	103	300	3 + 2	>370

Исходя из полученных данных, можно заключить, что наибольшей термической стабильностью из ЩЗМ обладает комплексонат бария с ГМДДЯК, у которого максимум дегидратации 113 °С и разлагается в одну стадию после 330 °С.

В металлах III-А группы можно заметить, что разложение комплексонатов с ГМДДЯК происходить при гораздо более высоких температурах, чем у комплексонатов с ЭДДЯК. Термическая стабильность возрастает в ряду Al – Ga, скорее всего это связано с увеличением радиусов ионов (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Атомные и ионные радиусы элементов

Название элемента	Символ атома	Атомный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм
Магний	Mg	0,160	Mg^{2+}	0,078
Кальций	Ca	0,197	Ca^{2+}	0,106
Стронций	Sr	0,215	Sr^{2+}	0,127
Барий	Ba	0,217	Ba^{2+}	0,143
Бор	B	0,097	B^{3+}	0,02
Алюминий	Al	0,143	Al^{3+}	0,057
Галлий	Ga	0,135	Ga^{3+}	0,062

Дегидратация комплексонатов Al(III) и Ga(III) с исследуемыми комплексонами протекает в 2 этапа, что указывает на различную прочность связи молекул воды с комплексом. Например, в комплексе $Na[GaL]\cdot 2H_2O$ одна молекула воды испаряется позже, значит имеет более прочную связь в соединении. То есть можно точно определить, что одна молекула воды в этом комплексе внешнесферная, а другая внутрисферная.

Комплексонаты борной кислоты с ЭДДЯК и ГМДДЯК имеют один широкий скачек на кривой ТГ в области температур дегидратации, сопровождающийся эндотермическим эффектом. В сравнении этих комплексов можно сделать вывод, что появление двух дополнительных молекул воды внутри сферы у ГМДДЯК свидетельствует о меньшей стабильности комплекса, чем у ЭДДЯК с борной кислотой. Возможно, это происходит за счет удаленности карбоксильных групп в комплексоне ГМДДЯК, так как имеется длинная метиленовая цепь между атомами азота.

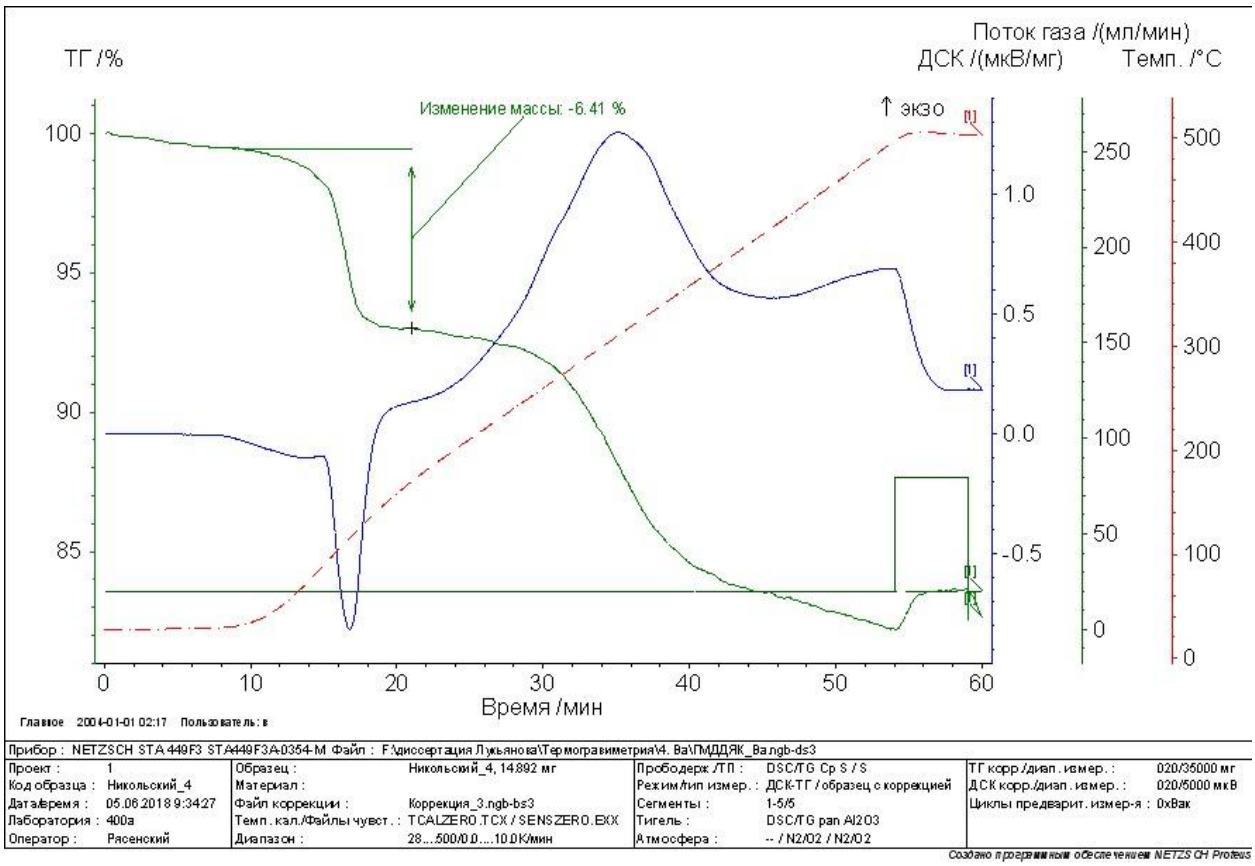


Рис 5.7. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с барием $Na[BaL]\cdot 2H_2O$

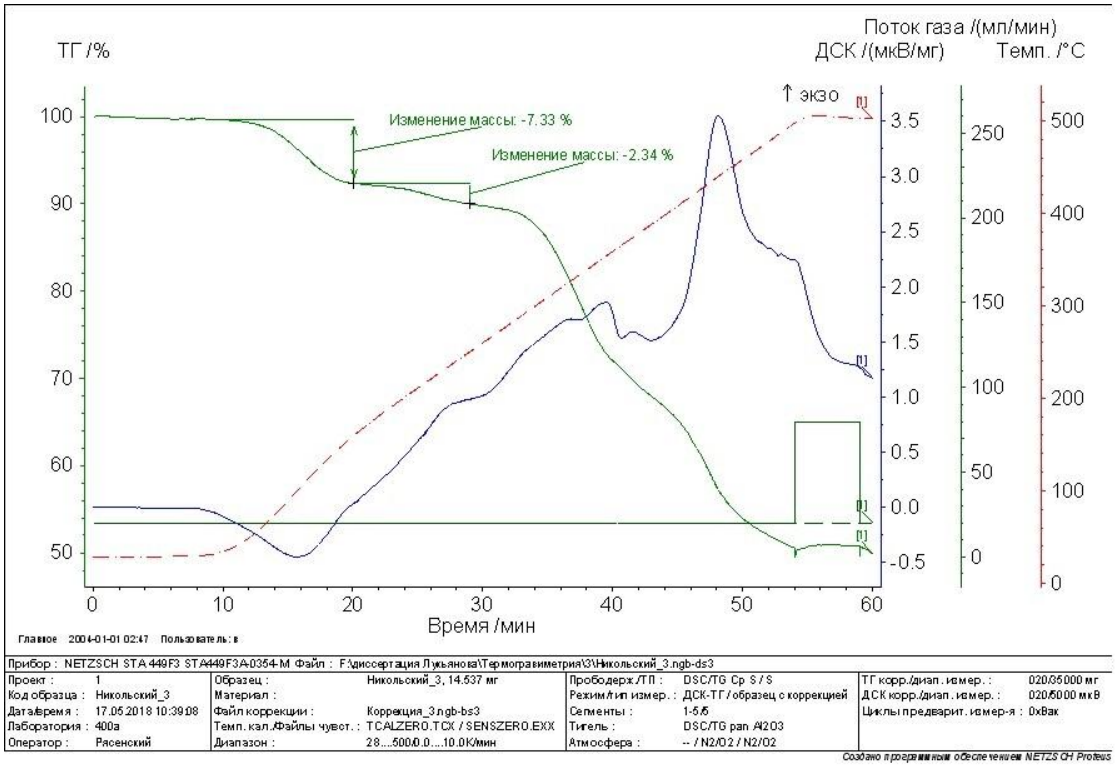


Рис.5.8. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с галлием $Na[GaL]\cdot 2H_2O$

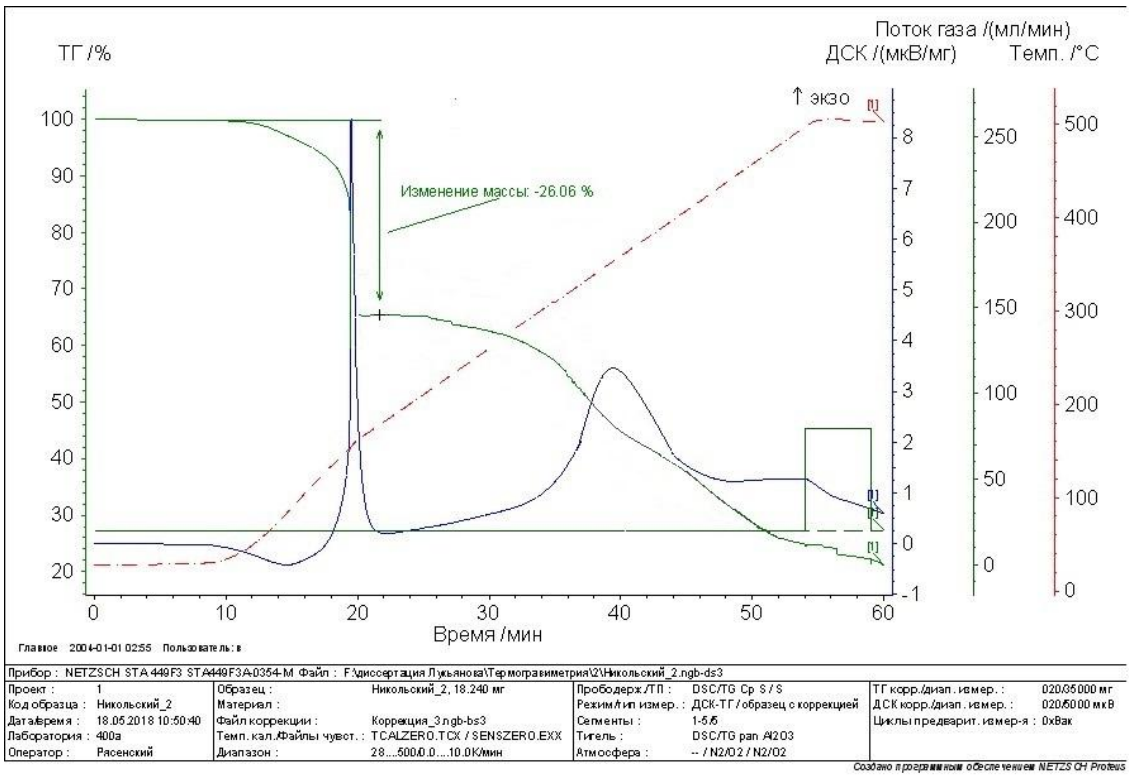


Рис 5.9. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с борной кислотой $Na[B(OH)_3L]\cdot 6H_2O$

Комплексный анализ полученных данных, а также сопоставление с информацией по структуре комплексов КПЯК с другими металлами, можно предположить, что дентатность ЭДДЯК и ГМДДЯК изменяется от 4 в комплексах с алюминием до 5 с галлием, а дентатность ГМДДЯК в комплексах с ЩЗМ равна двум. В пользу последнего можно привести работу [164], в которой по результатам исследования рентгеноструктурного исследования доказана бидентатность ЭДДЯК с катионом Ca^{2+}. На основании этого можно предположить следующее строение комплексов рис. 5.10. 3D-модели были построены с использованием программного обеспечения ACDLABS 12.0 [165] Алгоритм 3D оптимизации – версия молекулярного механизма с силовыми полями, первоначально основанными на CHARMM параметрах [166].

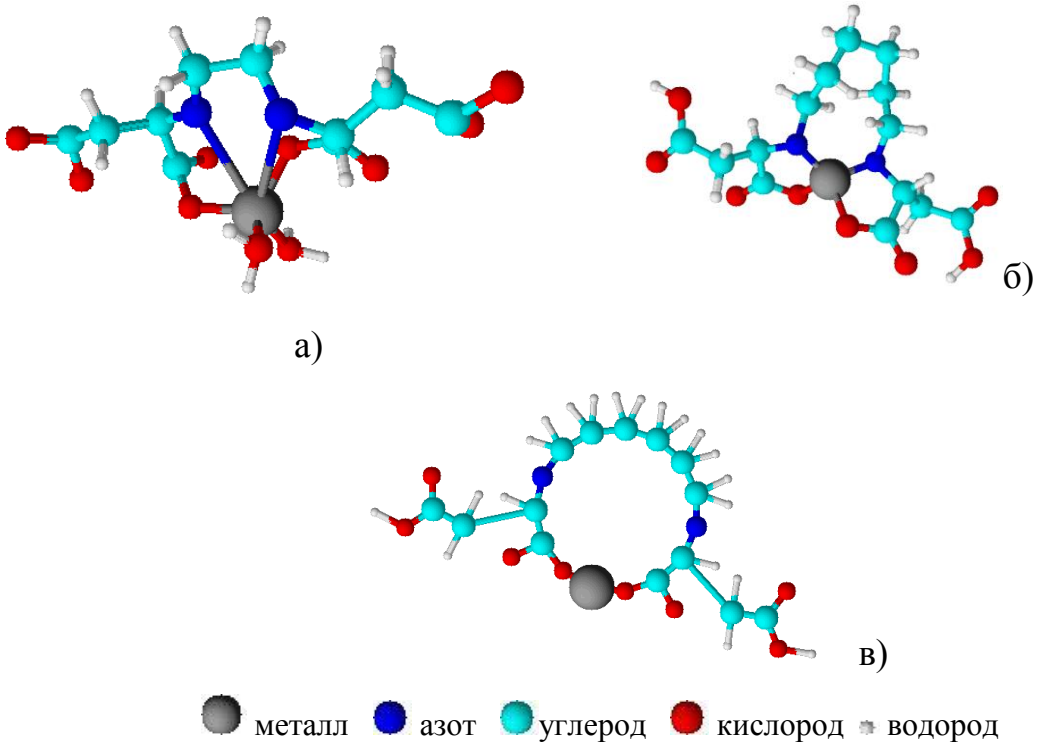


Рис. 5.10. Строение комплексонатов КПЯК с элементами II-А и III-А подгруппы: а) комплексонаты ЭДДЯК с алюминием и галлием, б) комплексонаты ГМДДЯК с алюминием и галлием, в) комплексонаты ГМДДЯК с магнием, кальцием, стронцием и барием.

5.5 Применение комплексонов, производных янтарной кислоты

Гексаметилендиаминдиянтарная и этилендиаминдиянтарная кислоты, как экологически безопасные комплексоны находят широкое применение, в частности в строительной, фармацевтической промышленности, в технологии химической очистки внутренних полостей теплообменного оборудования, в ювелирном деле. А также было доказано положительное влияние комплексона ЭДДЯК и бор-этилендиаминдисукцината (В-ЭДДЯК) на почвенную микрофлору и растительные организмы.

В рецептуры разработанных составов для растворения накипно-коррозионных отложений в процессах очистки внутренних полостей энергетического теплообменного оборудования (Способ растворения накипно-коррозионных отложений: пат. 252952 Рос. Федерация. № 2014153073/06; заявл.

26.12.2014; опубл. 20.07.2016, Бюл. № 21. 10 с.) включены только реагенты, не оказывающие негативного воздействия на природную среду, например, присутствие в составе экологически безопасной литиевой соли гексаметилендиаминдиянтарной кислоты (или этилендиаминдиянтарной кислоты [1]) решает проблему утилизации отработанного раствора после его нейтрализации, поскольку компоненты рецептуры подвергаются саморазложению на свету. Растворение накипно-коррозионных отложений на внутренних полостях энергетического теплообменного оборудования значительно уменьшает энергетические затраты в процессе эксплуатации теплообменного оборудования. Это объясняется тем, что накипь обладает низкой теплопроводностью, которая в 40 раз меньше теплопроводности стали, в следствие чего ухудшается тепловой режим поверхностей нагрева, что вызывает увеличение расхода топлива, перегрев и деформацию металла.

Кальциевые вяжущие (гипс, известь) относятся к быстро гасящимся воздушным вяжущим веществам. Очень перспективными для применения в качестве регуляторов времени схватывания кальциевых вяжущих являются комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты янтарной кислоты (такие как ГМДДЯК и ЭДДЯК). Предлагаемая технология позволяет более чем на порядок увеличить сроки «схватывания» кальциевых вяжущих, обеспечить надежную и тонкую регулировку этих сроков и при этом является экологически безопасной.

Для живого организма критерием пригодности комплексона, предназначающегося для введения в живой организм, служит максимально низкая комплексообразующая способность по отношению к кальцию – основе минеральной части костной ткани (чтобы не вымывался кальций из костей). Этому критерию полностью удовлетвояет гексаметилендиаминдиянтарная кислота. Являясь гексадентатным лигандом, он образует с ионами кальция комплекс невысокой устойчивости ($\lg K_{CaL} = 4{,}04 \pm 0{,}08$).

При получении биологически активного вещества, содержащего комплекс макро- и микроэлементов яичной скорлупы, комплекс образуется с помощью

этилендиаминдиянтарной кислоты, которая в живом организме распадается на усвояемые аминокислоты. Таким образом, минеральный комплекс (Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиянтарной кислоты: пат. 2543352 Рос. Федерация. № 014107741/15; заявл.28.02.2014; опубл. 27.02.2015, Бюл. № 6. 5 с.) с повышенной биологической ценностью и биодоступностью позволяет малым количеством действующего вещества (ЭДДЯК) обеспечить перевод микроэлементов яичной скорлупы в усвояемое живым организмом комплексное соединение.

Применение разработанного нами щадящего способа очистки поверхности предметов, изготовленных из благородных металлов (Способ очистки поверхности предметов, изготовленных из благородных металлов: пат. 2631229 Рос. Федерация. № 2016146982; заявл. 30.11.2016; опубл. 19.09.2017, Бюл. № 26. 6 с.) позволяет максимально сохранить структуру поверхности с применением более дешевых и экологически безопасных компонентов с минимальными энергозатратами, по сравнению с такими способами как механическое воздействие, ультразвуковая обработка, электролитическое или плазмохимическое травление которые требуют значительных энергетических затрат.

Результаты исследований влияния ЭДДЯК и В-ЭДДЯК показали существенную эффективность применения боратных комплексов по сравнению с традиционным борным микроудобрением H_3BO_3 в качестве стимуляторов биологической активности почвы и фотосинтетических процессов с целью получения оптимального урожая корнеплодов столовой свеклы [167]. Доказано, что ЭДДЯК оказывает выраженное антимикробное, а В-ЭДДЯК стимулирующее микрофлору действие. Обработка раствором В-ЭДДЯК вызвала увеличение массы листьев на 19% и на 37% – корнеплодов. Изучено влияние соединений бора на всхожесть, биомассу и пигментный состав проростков льна, пшеницы, каланхоэ перистое, а также на содержание питательных веществ в клубнях топинамбура[168]. Проращивание семян в растворе бор-этилендиаминдисукцината существенно увеличило уровень содержания

хлорофилла в проростках льна. Обработка борной кислотой и свободным лигандом ЭДДЯК также вызвала некоторое увеличение биологически активных веществ. По-видимому, в метаболические процессы растения включается не только бор, но и ЭДДЯК, как дополнительный источник органического углерода и аминного азота. Полученные данные показали, что боратный комплекс ЭДДЯК оказался для растения более эффективным удобрением, чем в отдельности борная кислота или ЭДДЯК. Применение В-ЭДДЯК значительно повышало уровень содержания хлорофилла в листьях и проростках пшеницы, сахаров и пектина в листьях каланхоэ, инулина и фруктозы в клубнях топинамбура. Некоторое прибавление биологически активных веществ вызвала также обработка борной кислотой и свободным лигандом. По-видимому, в метаболические процессы растения включается не только бор, но и комплексон, как дополнительный источник органического углерода. При этом в составе комплекса оба компонента испытуемого препарата оказываются для растений более доступными, чем каждый в отдельности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей фрагменты янтарной кислоты гексаметилендиамин-N,N'-диянтарная (ГМДДЯК) и этилендиамин-N,N'-диянтарная (ЭДДЯК) кислоты.

2. Методом pH-потенциометрического титрования определены концентрационные и термодинамические константы кислотной диссоциации ГМДДЯК. Подтверждено, что исследованные комплексоны в водном растворе имеют бетаиновую структуру.

3. По данным pH-потенциометрических измерений с использованием методов математического моделирования установлены состав и устойчивость комплексов Ga^{3+} и $B(OH)_3$ с ЭДДЯК, а также Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+} и $B(OH)_3$ с ГМДДЯК.

4. Установлено, что устойчивость комплексов с металлами III-А подгруппы возрастает с увеличением радиусов ионов в ряду Al^{3+} – Ga^{3+}, что объясняется нарастанием поляризующего действия сформированной оболочки d-электронов у галлия. В результате этого, происходит деформация электронных оболочек центрального атома катиона и лиганда, приводящая к их взаимопроникновению, что и вызывает упрочнение связей.

5. В ряду щелочно-земельных элементов с ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg K_{MgL} > \lg K_{CaL} > \lg K_{SrL} > \lg K_{BaL}$. Эта последовательность, иногда называемая естественным рядом устойчивости, обусловлена энергией стабилизации кристаллического поля.

6. Установлены закономерности в изменении устойчивости комплексов элементов II-А и III-А подгруппы в зависимости от длины метиленовой цепи между атомами азота изученных комплексонов. С ростом количества метиленовых групп в них наблюдается ослабление связи лигандов с изучаемыми элементами, что объясняется байеровским и прелоговским напряжениями.

7. Выделены в твердом виде комплексы элементов II-А и III-А подгрупп с изученными комплексонами.

8. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии установлен состав выделенных комплексонатов NaMeL.

9. Методом ИК спектроскопии изучено строение твердых комплексов элементов II-А и III-А подгрупп. Показано, что в комплексах алюминия и галлия с ЭДДЯК и ГМДДЯК существуют как координированные, так и свободные карбоксильные группы. Установлено, что при образовании комплексов ЩЗМ с ГМДДЯК бетаиновая структура комплексона не нарушается, то есть атом азота не координируется ионами этих металлов. В комплексах бора и металлов III-А подгруппы с ГМДДЯК доказано существование связи металлов с азотом.

10. Термогравиметрическим методом установлено число молекул внутри- и внешнесферной воды в выделенных твердых комплексах.

11. По результатам проведенных исследований сделано предположение, что ГМДДЯК в комплексах со ЩЗМ проявляет дентатность равную двум, а дентатность ЭДДЯК и ГМДДЯК в комплексах с алюминием равна четырем, а с галлием пяти. Построены предполагаемые структурные формулы исследуемых комплексонатов.

12. Показано практическое применение гексаметилендиаминдиянтарной и этилендиаминдиянтарной кислот в качестве высокоэффективных замедлителей гидратации кальциевых вяжущих. КПЯК использованы в запатентованных составах для растворения накипно-коррозионных отложений. Изученные комплексоны являются хорошим экологически чистым транспортным средством микроэлементов в растения и живой организм. В частности, ЭДДЯК применена нами для создания минерального комплекса на базе яичной скорлупы с повышенной биологической ценностью и биодоступностью.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КПЯК – комплексоны, производные янтарной кислоты

КПУК – комплексоны, поизводные уксусной килоты

H_nL – общее обозначение для комплексонов

ЭДДЯК, H_4X – этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота

ГМДДЯК, H_4L – гексаметилендиамин-N,N'-диянтарная кислота

ЭДТА, H_4A – этилендиаминтетрауксусная кислота

ТМДТА – триметилендиаминтетрауксусная кислота (1,3-Пропилендиамин-N,N,N,N’- тетрауксусна кислота)

ДБАТА – 1,4-Бутилендиамин-N,N,N,N’- тетрауксусна кислота (тетраметилендиамин-N,N,N,N’- тетрауксусна кислота)

ПМДТА – 1,5-Пентаметилендиамин-N,N,N,N’- тетрауксусна кислота

ГМДТА – 1,6,-Гекаметилендиамин-N,N,N,N’- тетрауксусна кислота

ЭДАП – этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовая кислота

ЭДТП – этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовая кислота

ЭДДГК – этилендиаминдиглутарова кислота

ЭДДМК – этилендиаминдималоновая кислота

НТА – нитрилтриуксусная кислота

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ В ПЕЧАТИ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 - Публикации в изданиях, индексируемых в системах цитирования Web of Science, Scopus:

- Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Синтез и некоторые свойства комплексонов, производных янтарной кислоты // Известия академии наук. Серия химическая, 2016, Т. 65, №9, С. 2206 – 2210.

2 - Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- Лукьянова Н.И., Никольский В.М. Потенциометрическое изучение комплексообразования металлов II А-подгруппы с ГМДДЯК // Вестник ТвГУ Серия «Химия»,2018, №2 С. 158 – 164.
- В.М. Никольский, Н.И. Лукьянова, Е.М. Гюльханданьян, Е.С. Логинова, А.И. Бреслер «Анализ спелости, кислотности пищевых продуктов и контроль содержания в них нитрат-ионов» // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2017, №3, С 23-28.
- Лукьянова Н.И., Никольский В. М. Замедление гидратации кальциевых вяжущих в технологии производства строительных материалов // Вестник ТвГУ Серия «Химия»,2016, №4 С. 19-28.
- А.А. Яковлев, Е.С. Логинова, В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева, Н.И. Лукьянова «Термодинамические константы диссоциации иминодиянтарной кислоты и изменение физико-химических характеристик, вяжущих» // Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т. 17, № 21, С. 141-142.

3 – Патенты:

- Пат. 2631229 Российская Федерация, МПК C 23 G 1/00, C 23 G 1/14. Способ очистки поверхности предметов, изготовленных из благородных металлов / Дремлева О.Ю., Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2016146982; заявл. 30.11.2016; опубл.

19.09.2017, Бюл. № 26. – 6 с.

- Пат. 2610207 Российская Федерация, МПК G 01 N 33/02. Способ определения электрофизических параметров и содержания ионов в ягодах, плодах и овощах / Веселова К.А., Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Сапрунова Т.В.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2015151431; заявл. 01.12.2015; опубл. 08.02.2017, Бюл. № 4. – 8 с: ил.
- Пат. 2592952 Российская Федерация, МПК F 28 G 9/00. Способ растворения накипно-коррозионных отложений» / Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Никольский В.М., Дремлева О.Ю.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2014153073/06; заявл. 26.12.2014; опубл. 20.07.2016, Бюл. № 21. – 10 с.
- Пат. 2577888 Российская Федерация, МПК C 05 B 7/00. Способ утилизации на аммофос отработанной фосфорной кислоты после антикоррозионной обработки черных металлов / Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Беляева Е.В.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет", ООО "Экологически безопасные комплексоны". - № 2014153067/13; заявл. 26.12.2014; опубл. 20.03.2016, Бюл. № 8. – 5 с.
- Пат. 2543352 Российская Федерация, МПК A 61 K 35/54, A 61 K 31/194, A 32 L 1/304, A 61 P 3/02. Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиянтарной кислоты / Копич Н.И., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Логинова Е.С.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2014107741/15; заявл.28.02.2014; опубл. 27.02.2015, Бюл. № 6. – 5 с.
- Пат. 163512 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/00. Электролитический ключ / Никольский В.М., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Веселова К.А.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2015156485/28; заявл. 29.12.2015; опубл. 20.07.2016, Бюл. № 20. – 2 с: ил.

- Пат. 151191 Российская Федерация, МПК C 01 F 11/04, C 01 F 11/46. Устройство для переработки фосфогипса / Никольский В.М., Логинова Е.С., Копич Н.И.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО "Тверской государственный университет". - № 2014137007/05; заявл. 12.09.2014; опубл. 27.03.2015, Бюл. № 9. – 2 с: ил.

4 – Публикации РИНЦ:

1. Лукьянова Н. И., Никольский В. М. Термодинамические константы диссоциации гексаметилендиаминдиянтарной кислоты / Тез. докл. Восьмой международной конференции "Химическая термодинамика и кинетика", г. Тверь, 28 мая – 1 июня 2018 г. – С. 211.

1. Лукьянова Н.И. Изучение физико-химичеких свойств гексаметилендиаминдиянтарной кислоты / Тез. докл. XVII Научной конференции аспирантов и студентов химико-технологического факультета, г. Тверь, 24 мая 2018 г. – С.16.

2. Лукьянова Н.И., Логинова Е.С., Никольский В.М. Приборное экспресс-определение электрофизических параметров и содержания ионов в годах, плодах и овощах / Тез. докл. XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 25–27 апреля 2018 года.

3. Лукьянова Н.И., Логинова Е.С., Никольский В.М. Контроль электрофизических параметров и содержания ионов в пищевой промышленности / Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» г. Севастополь, 11-15 сентября 2017 г. – С. 797-800.

4. N. Luk’yanova, E. Loginova and V. Nikol’skiy «Synthesis and acid-base characteristics of L-forms of N-(carboxymethyl)aspartic acid» 27th

International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry” October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia, P. 267.

5. N. Lukyanova, E. Loginova, A. Varlamova, S. Gridchin and V. Nikol’skiy “Express-analysis of nitrate content by indicator paper” 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination Chemistry” October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia, P. 286.

6. Лукьянова Н.И., Никольский В.М., Логинова Е.С. Фармацевтическая композиция на основе минерального комплекса этилендиаминдиянтарной кислоты / Сборник научных трудов по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95-летию Кубанского ГАУ «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства», г. Краснодар, 28-30 марта 2017 г. - С. 719 – 721.

7. Логинова Е.С., Никольский В.М., Лукьянова Н.И. Ингибитор коррозии черных металлов с применением экологически безопасных комплексонов / Тез. докл . IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 220-летию ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» «Химия и химическое образование XXI века», г. Санкт-Петербург, 27 – 31 марта 2017 г. С. 123.

8. Лукьянова Н.И. Контроль содержания нитратов в пищевых продуктах и анализ их спелости и кислотности / Тез. докл . IV Всероссийской научной конференции и школы молодых ученых (с международным участием) "Системы обеспечения техносферной безопасности", г. Таганрог, 11 – 15 сентября 2017 г., С. 80-82.

9. Лукьянова Н.И., Смирнова Т.И., Никольский В.М. Изучение биомассы зеленых растений спектрофотометрическим и потенциометрическим путем / Тез. докл. XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", г. Екатеринбург, 27-29 апреля 2016 г. – С. 146-147.

10. Лукьянова Н.И., Никольский В.М. Синтез комплексонов, производных янтарной кислоты, являющихся биологически активными и экологически безопасными / Тез. докл .V Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы химической науки и фармации", г.Чебоксары, 20-21 мая 2016 г. С. 64.

11. Лукьянова Н. И., Никольский В. М. Синтез биологически активных экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты Тез. докл. III Российской конференции "Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России", г. Москва, 8-9 июня 2016 г. – С. 111.

12. Лукьянова Н.И., Никольский В. М. Совершенствование технологии производства строительных материалов с помощью экологически безопасных комплексонов / Тез. докл .VI Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды", г. Чебоксары, 24-25 ноября 2016 г. - С. 21.

13. Лукьянова Н.И., Смирнова Т.И., Никольский В.М. Результаты потенциометрического анализа и спектрофотометрического изучения биомассы зеленых растений / Тез. докл. IX Всероссийской конференции с электрохимическим методам анализа с международным участием и Молодежной научной школой «ЭМА 2016» г. Екатеринбург – Леневка., 29 мая – 3 июня 2016г. – С. 123.

14. Лукьянова Н.И. Исследование процессов комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты / Тез. докл. XXIII региональных Каргинских чтений. Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» - Тверь, 2016. – С. 70.

15. Логинова Е.С., Никольский В.М., Лукьянова Н.И. Способ получения минерального комплекса / Тез. Докл. X Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", г. Саратов, 28 сентября 2016 г. – С. 52.

16. Лукьянова Н.И. Переработка фосфогипса / Тез. докл. Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» - Уфа, 24 – 27 мая 2015 г. – С. 253 – 255.

17. Логинова Е.С., Никольский В.М., Копич Н.И. Синтез и комплексообразующая способность нового комплексона гексаметилендиаминдиянтарной кислоты / Тез. докл. Второго междисциплинарного симпозиума и молодежного форума по медицинской, органической и биологической химии – Крым, п. Новый свет, 27-30 сентября 2015 г. – С. 122.

18. Никольский В.М., Лукьянова Н.И., Логинова Е.С., Яковлев А.А. Способ утилизации отходов фосфорной кислоты после антикоррозионной обработки черных металлов / Сборник трудов IV Международной научной экологической конференции – Краснодар, 2015. – С. 606-608.

19. Копич Н.И. Исследование процессов комплексообразования металлов 3А-подгруппы с экологически безопасными комплексонами физико-химическими методами / XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» - Москва, 2014 г.

20. Копич Н.И., Никольский В.М. Синтез биологически активных экологически безопасных комплексонов, производных янтарной кислоты / Всероссийская конференция с международным участием «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященная научному наследию М.Г. Кучерова – Санкт-Петербург, 2014 г. – С. 102.

21. Никольский В.М., Логинова Е.С., Бойкова С.А., Копич Н.И. Химические материалы нового типа - экологически чистые комплексоны // «ВУЗы – региональной экономике» Сборник докладов отчетной научно-практической конференции, Томск, 24-26 сентября 2014 г., - С. 35-36.

22. Копич Н. И., Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Физико-химическое исследование процессов комплексообразования металлов 3А-подгруппы с экологически безопасными косплексонами / Тез. докл. Третей всероссийской (с международным участием) научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» - Москва, 2014 г. С. 196.

23. Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Копич Н.И. Синтез и комплексообразующая способность нового комплексона гексаметилендиаминдиянтарной кислоты / Тез. докл. XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии - Казань, 2014. - С. 192.

24. Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Логинова Е.С., Лукьянова Н.И., Яковлев А.А. Биологически активные экокомплексонаты широкого спектра действия // Тезисы докладов Международной конференции «Чистая вода. Опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России, г. Москва, 16 декабря 2014 г., С. 50.

25. Копич Н.И. Процессы комплексообразования металлов 3А-подгруппы с экологически безопасными косплексонами / Тез. докл. XX региональных

Каргинских чтений. Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» - Тверь, 2014. – С. 41.

26. Копич Н.И. Исследование процессов комплексообразования металлов 3А-подгруппы с экологически безопасными косплексонами физико-химическими методами / Тез. докл. XIII научной конференции аспирантов и студентов химико-технологического факультета - Тверь, 2014. – С. 27.

27. Копич Н. И., Михайловская Т. В., Никольский В. М. Медицинские аспекты применения экологически безопасных комплексонов / Тез. докл. VIII Международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» - Иваново, 2014 г. – С. 265.

28. Копич Н. И. Использование биологически разлагаемых комплексонов в целях устранения социально-экологических проблем / Тез. докл. Евразийского экономического форума молодежи «Eurasia Green». Материалы международного конкурса научно-исследовательских проектов молодых ученых и студентов. – Екатеринбург, 2014. – С. 55-56.

29. Логинова Е.С., Никольский В.М., Михайловская Т.В., Копич Н.И., Смирнова Т.И. Экологически безопасные комплексоны в качестве стимуляторов роста растений. Сборник трудов по материалам международной научно-практической конференции / Проблемы товароснабжения населения / Том 4. М-во сел. хоз-ва Рос. Федерации, Твер. гос. с.-х. акад. - Тверь, 2014. - С. 92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Hyvonen. M. Orama, H. Saarinen, R. Aksela. Studies on biodegradable chelating ligands: complexation of iminodisuccinic acid (ISA) with Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions in aqueous solutions // Green Chemistry, 2003, 5, 410.

2. Э.Г. Дедюхина, Н.Н. Салмов, Т.И. Чистякова, И.Г. Минкевич, М.Б. Вайнштейн, Вода: химия и экология, 2008, 2, 31; B. Nowak, Environ. Sci. Technol, 2002, 36, 4009;.

3. T.P. Knepper, Trends Anal. Chem., 2003,22, 70.

4. Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Лукьянова Н.И. Синтез и некоторые свойства комплексонов, производных янтарной кислоты // Известия академии наук. Серия химическая, 2016, Т. 65, №9, С. 2206 – 2210.

5. Смирнова Т.И., Хижняк С.Д., Никольский В.М. др. Деградация комплексонов, производных янтарной кислоты, под действием УФ излучения // Журнал прикладной химии, 2017, Т. 90, № 4, С. 406 – 411.

6. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. СПб. Наука. 2008. С. 415.

7. Физиология растений (под ред. И.П. Ермакова). М. «Академия». 2007. С. 414 – 415.

8. Tandy S., Bosser T.K., Mueller R. at al. // Enviran Sei Technol. 2004. -V.38. № 3. -P.937.

9. Kos B., Lestan D. // Enviran Sei Technol. 2003. - V.37. № 3. - P.624.

10. Luo C, Shen Z, Li X, Baker AJ. Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Horn, Kowloon 2007 г.

11. Evangelou M W, Bauer U, Ebel M, Schaeffer A Institut für Biologie V, RWTH Aachen, Worringerweg 1, 52056 Aachen, Germany 2007 г.

12. Zhou DM, Chen HF, Cang L, Wang YJ.State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute ofSoil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China, 2007 г.

13. Quartacci MF, Irtelli B, Baker AJ, Navari-Izzo F. Dipartimento di Chimica e Biotecnologie Agrarie, Universitä di Pisa, Via del Borghetto 80, 56124 Pisa, Italy. 2007г.

14. Xiuyuan Xu and Neil R. Thomson Department of Civil and Environmental Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1 May 2007г.

15. L. Katata, V. Nagaraju and A.M. Crouch Department of Chemistry, University of Stellenbosch, Private Bag No. XI, Stellenbosch 7602, South Africa 2006г.

16. Кадмий: экологические аспекты. Всемирная организация здравоохранения, Женева, 1994.

17. Композиция для профилактики и лечения анемии сельскохозяйственных животных и птицы / И.П. Горелов и др. // Патент РФ №2282441. Опубл.27.08.2006. Бюл.№24.

18. Majer, I. Koselina ethylendiamin – N, N' - dijantarova a spektrofotometricke studium jej komplexov s t'azkymi kovmi / I. Majer, V. Springer, B. Kopecka // Chem. Zvesti.- 1966.- V.20.- №6.- P.414-422.

19. Pavelcik, F. Preparation and properties of the meso and rac forms of ethylendiamine- N,N’- disuccinic acid / F. Pavelcik, J. Majer // Chem. Zvesty. -1978.- V. 32.- №1.- P.37-41.

20. Коллеганов М.Ю., Колпакова И.Г., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., Назаров П.П., Спицин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. - №6. – С.1293.

21. Scarbrough, F.E. N,N’- ethylendiaminedisuccinic acid pentahydrate / F.E. Scarbrough, D. Voet //Acta Cristallorg.- 1976. - V.32.- №9.- P.2715-2117.

22. Kotoncek, M. Studium der struktur von kupfer (II)- komplexen einiger never komplexane / M. Kotoncek, I. Majer, I. Kratsmar-Smogrovic, V. Springer // Chem. Zvesti.- 1978.- V.32.- № 1.- P.27-36.

23. Springer, V. Preparation and study of solid complexes of the racemic etylendiamine-N,N'-disuccinic acid with iron (III) and cobalt (III) and bismmuth (III) ious / V. Springer, M. Kotoncek, I. Majer // Chem. Zvesti.- 1980.- V.34.- №2.-P.184-189.

24. Порай-Кошиц, М.А. Стереохимия комплексонатов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов / М.А. Порай-Кошиц, Т.Н. Полыванова // Координац. химия.- 1984.- Т.10.- В.6.- С.725-772.
25. Горелов И. П., Светогоров Ю.Е., Смирнова Т.И. и др. Синтез и исследование комплексонов, производных дикарбоновых кислот// I-е Всесоюзное совещание по химии и применению комплексонатов металлов: Тез. Докл.- М.,1978. С. 9
26. Школьникова, Л.М. Строение аминополикарбоновых и аминополифосфоновых комплексонов. Роль водородных связей. / Л.М. Школьникова, М.А. Порай-Кошиц, Н.М. Дятлова // Проблемы кристаллохимии. - М.:Наука.- 1986. - С.32-87.
27. Школьникова, Л.М. Внутримолекулярные водородные связи в комплексонах аминокарбоксильного ряда (по данным рентгеноструктурных исследований). / Л.М. Школьникова, М.А. Порай-Кошиц, Н.М. Дятлова // Журн. структурн. химии. - 1986. - Т.27.- №2. - С.138-160.
28. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417с.;
29. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
30. Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine/ Eds.M.Gielen, E.R.T.Tiekink. Weinheim. – 2005.
31. Горелов И.П., Самсонов А.П. Способ получения комплексонов – производных янтарной кислоты – Авт. свид. СССР № 455946. Бюлл. изобр. – 1975. № 1.
32. Горелов И.П., Самсонов А.П. и др. // Журн. общ. химии. – 1979. – Т.49. № 3. – С. 659.
33. Танчук Ю.В., Ральчук И.А.//Укр. хим. журнал. – 1976. – Т. 42. №4. – С. 390.
34. Pat. 3077487 USA (1963). Lower alkylene and lower alkylenephenylene-lower alkylene poliamine BisN,N'lower alkylene di and tri carboxylic acid esters, salts and chelates. RamseyW.M. et al.

35. Мухометзянов А.Г., Горелов И.П., Киреев Ю.Н. N,N'–бис(2–оксиэтил)–этилендиамин–N,N'диянтарная кислота в качестве комплексона для разделения редкоземельных элементов. – Авт. свид. СССР № 1182773. – 1983.

36. Moeller T., Moss F.A., Marshall R.H. //J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V.77. – P. 3182; Бобранский В. Количественный анализ органических соединений. М.: «Наука». – 1961. – 239с.

37. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд. Иностр. Литер. – 1960 – 580с.

38. Пршибил Р. Аналитическое применение ЭДТА и родственных соединений. – М.: Мир. – 1975. – 531 с.

39. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водных растворах.– М.: Издатинлит. – 1961. – 382с., Olin A.//Acta chem. Scand. – 1957. – V. 11 – P. 1445.

40. Majer, I. Potenciometricke a electroforeticke studium kyseliny etylendiamin-N,N’-dijantarovej a jej kovovych cheletov / I. Majer, V. Jokl, E. Dvorakova, M. Jurcova // Chem. zvesti.- 1968.- V. 22.- № 6.- P.415-422.

41. Горелов И. П. Комплексообразование щелочноземельных элементов с этилендиаминдиянтарной кислотой / И. П. Горелов, В. А. Бабич // Ж. неорг. химии.- 1971.- Т.16.- №4.- С.902-905.

42. Sunar, O.P. Complexes of palladium (II) with multidentante ligands / O.P. Sunar, C.P. Trivedi //J. Inorg. Nucl. Chem.- 1971.- V.33.- №11.- P.3990-3993..

43. Коллеганов, М.Ю. Влияние циклизации N,N’-этилендиаминдиянтарной кислоты на ее комплексообразующие свойства / М.Ю. Коллеганов, И.Г. Коллеганова, Н.Д. Митрофанова // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1983.- В.6.-С.1293-1299.

44. Васильев, В.П. Кислотно-основное равновесие в растворах этилендиаминдиянтарной кислоты / В.П. Васильев, Е.В. Козловский, С.Ф. Леденков // Ж. неорг. химии.- 1987.- Т.61.- №5.- С.1429-1430.

45. Васильев В.П., Козловский Е.П., Леденков С.Ф. Термохимия диссоциации этилендиаминдиянтарной кислоты в растворе. В сб.: Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново. ИХТИ. 1987. С.81-86.

46. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982. 264 с.

47. Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1628-1631.

48. Гридчин С.Н. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 369.

49. Горелов И.П. Дис. … докт.хим.наук – Калинин. 1979. – 389 с.

50. Козлов Ю. М., Бабич В. А., Горелов И. П., Журнал общей химии. 1982. Т. 52. № 3. с. 658-662.

51. Горелов И.П., Бабич Б.А. Комплексообразование щелочноземельных элементов с этилендиаминдиянтарной кислотой // Журн. неорган. химии.- 1971.- Т. XVI. № 4. С. 902-906.

52. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Наука, 1970.

53. Majer J., Iokl V., Dvorakova E. et al. //Chem. Zvesti. – 1968. – V.22. – P.415.

54. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Рогова О.В. //Журн. неорган. химии. – 1989. – Т.34, №2. – С.381.

55. Гридчин С.Н., Никольский В.М. Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 581-585.

56. Козлов Ю.М., Бабич В.А., Горелов И.П. // Журн. общей химии.- 1982.- Т. 52. № 3. С. 658 - 662.

57. Горелов И.П., Бабич В.А. // Журн. общей химии.- 1972.- Т. XLII (CIV). С. 434 - 439.

58. Биологическое и токсилогическое действие соединений на организм человека.: Учеб. Пособие / Т.И. Рыбкина. – Новомосковск, 1999. – 96 с.

59. Bhat T.R., Das Radha R., Shanker J. / Chem. – 1967. – V.5. – P. 324.

60. Колосова М.Х. Автореферат дис…. канд. хим. наук. – Томск, 1974.– 25 с.

61. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2012. № 14. С. 10-16.

62. Anderegg G Critical Survey of Stability Constants of NTA Complexes.// Pure Appl. Chem. – 1982. – №54. – P.2693.

63. Алекперов Э.Р., Резник А.М. Комплексы бора: синтез, применение. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 208 с.
64. Swami M., Mahajan K., Arya S. и др. // Коорд. Химия. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 378.
65. Котенева И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. // Химия растительного сырья. – 2011. - № 1. – С 21.
66. Алекперов Э.Р., Резник А.М. // Корд. химия. – 1993. – Т. 19, № 1. – С 5.
67. Скворцов В.Г., Молодкин А.К., Петрова О.В. и др. // Ж. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, №7. – С. 1964.
68. Скворцов В.Г., Молодкин А.К., Родионов Н.С. и др. // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, №5. – С. 1389.
69. Скворцов В.Г., Молодкин А.К., Родионов Н.С. и др. // Ж. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, №1. – С. 236.
70. Letsinger R.L., Remes N. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 11. – P. 2489.
71. Letsinger R.L., Skoog I. // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, № 11. – P. 2491.
72. Letsinger R.L., Nazy I.R. // J. Org. Chem. – 1958. – V. 23, № 7. – P. 914
73. Zimmer G., Ritter W. // Angew Chem. – 1962. – V. 74, № 2. – P. 217.
74. Дедков Ю.М., Лозинская Е.Ф. // Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45, №6. – С. 121.
75. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. –М.: Мир, 1965.– 437с.
76. Хартли Ф., Бёргес К., Олкок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ.- М.: Мир, 1983.- 360 с.; Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М: Мир, 1989.- 413с.
77. Schwarzenbach G., Gut R. Anderegg G. //Helv. chim. Acta. – 1954. – V.37. – P. 937.
78. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования.- М.: Мир, 1973. – 159с.
79. Leden J.//Z. phys. Chem. – 1941. – V. 188A. – P. 160.

80. Горелов И.П. Полярографическое определение констант устойчивости протонированных комплексов // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, №6 – С.1057-1061.

81. Горелов И.П., Никольский В.М., Самсонов А.П.// Тез. докл. XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. ч.I. – Минск. – 1990. – С. 85.

82. Никольский В.М., Горелов И.П.// Тез. докл. III международной конференции «Наукоемкие химические технологии». – Тверь. – 1995. – С. 184.

83. Moeller T., Moss F.A., Marshall R.H. //J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V.77. – P. 3182.

84. Горелов И.П., Абрамовская Н.Н., Рясенский С.С. Способ получения оксиэтилированных полиаминополикарбоновых кислот. – Авт. свид. СССР № 1299094. – 1985.

85. Хартли Ф., Бёргес К., Олкок Р.. Равновесия в растворах. – М.: Мир, 1980. – 360 с.

86. Головина Н.В., Доброхотов Д.А., Филиппова А.А. Выбор способов оптимизации условий для определения микропримесей бария в водных средах методом атомно-абсорбционной спектроскопии // SCIENCES OF EUROPE. CHEMICAL SCIENCES № 2 (2), 2016. С. 83-86.

87. Пилипенко А.Т. Пятницкий И.В. Аналитическая химия: в двух книгах: кн. 2 – М.: Химия, 1990. 481-846 с.

88. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.

89. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Перманентные химические модификаторы в практике электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического анализа (обзор) // Завод. лаборатория. 2012. Т. 78, № 2. С. 16–23.

90. 11. Acar O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc+Pd+NH4NO3 chemical modifier // Talanta. 2005. Vol. 65. P. 672–677.

91. 12. Cabon J.Y. Determination of Cd and Pb in seawater by grafite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier // Spectrochim. Acta. Pt B. 2002. Vol. 57. P. 513–524.
92. 13. Halliday M.C., Hougton C., Ottaway J.M. Direct determination of lead in polluted sea water by carbon –furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chim. Acta. 1980. Vol. 119. P. 67–74.
93. 14. Oliveira E.P., Santelli R.E., Cassella R.J. Combined use of Pd and HF as chemical modifiers for the determination of total chromium in produced waters from petroleum exploration by ET AAS // Microchem. J. 2008. Vol. 89. P. 116–122.
94. Полякова Н.В., Азарова Ю.А. Определение свинца в соленых водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией // Вестник ДВО РАН. 2015. № 4. С. 100-103.
95. Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine/ Eds.M.Gielen, E.R.T.Tiekink. Weinheim. – 2005.;
96. Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Методические аспекты курса неорганической химии/ М.: МГУ, 1983. – С.184.
97. Координационная химия редкоземельных элементов. /Под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. – М.: Изд. МГУ, 1979. – 259с.
98. Мартыненко Л.И., Печурова Н.И., Григорьев А.И. и др. ИК-спектроскопическое исследование ЭДТА и ее солей // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1970. – Т. 6. - С.1236-1243.
99. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. // Жур. неорган. Химии, Т. 37, Вып. 1, - 1992. – С. 78 – 85.
100. Smith G. S., Hoard J. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 3. P. 556.
101. Stephens F. S. // J. Chem. Soc. 1969A. № 11. P. 1723.
102. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов.- Новосибирск: Наука, 1982 – 132с.
103. Rosca I., Cailean A., Sutiman D. et al. Thermal stability of some aluminium chelate complexes // Termochim. Acta. - 1997. V. - 303. P.1-3.
104. Liu J., Hou Y., Gao S. et al. J. Therm. Anal. Cal.- 1999.- V. 58.- P. 323-330.

105. Materazzi S., Curini R., D'Ascenzo Thermoanalytical behaviour of histidine complexes with transition metal ions // Tetmochim. Acta. - 1996. V. - 275. – P. 93-108.
106. Лыткин А.И., Чернявская Н.В. и др. // Журн. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1005 – 1008.
107. Materazzi S., Vaska E. // Termochim. acta. – 2001. – V.373. – P.7.
108. Мартыненко Л.И., Печурова Н.И., Спицын В.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1970. – Т.12. – С.2659.
109. Loginova E.S., Nikolskii V.M., Tolkacheva L.N., Lukyanova N.I. synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2016, V. 65, No. 9, P. 2206 – 2210, DOI: 1066-5285/16/6509-2206.
110. Лукьянова Н. И., Никольский В. М. Потенциометрическое изучение комплексообразования металлов II А-подгруппы с ГМДДЯК // Вестник ТвГУ Серия «Химия»,2018, №2 С. 158 – 164.
111. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. – Л.: Химия. – 1973. – 145с.
112. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. 2. – Л.: Химия. – 1971. – 150с.
113. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. 2. – Л.: Химия. – 1971. – 330с.
114. Бейтс Р. РН. Теория и практика.- Л.: Химия, 1972. – С. 374.
115. Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 51.
116. Богдан Н. М. О выборе кальций-связывающих реагентов для растворения биоминеральных патологий // Проблеми еколгії та охорони природи техногенного регіону. – 2007. – № 7 – С. 174–182.
117. Гридчин С.Н., Пырэу Д.Ф. // Журн. физ. химии. 2011, Т. 85, № 4, С. 788.
118. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. // Журн. структур. химии. 1986. Т. 27. № 2. С. 138.

119. Гридчин С.Н., Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 23.
120. Гридчин С.Н., Базанов М.И. // Там же. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 85.
121. Novomesky P., Balgavy P. // Farm. Obz. 1981. V. 50. № 8. P. 397.
122. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 1.С. 48.
123. Гридчин С.Н., Пырэу Д.Ф. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 389.
124. Гридчин С.Н. и др. Константы устойчивости этилендиаминдисукцинатов кадмия, цинка и марганца (II) // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50. - Вып. 10. – С. 32-34.
125. Гридчин С.Н. Комплексообразование ионов магния и кальция с триметилдиамин-N,N,N',N'-тетрауксусній кислотой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 5. С. 807-810.
126. Гридчин С.Н., Тукумова Н.В., Литвиненко В.Э., Лыткин А.И., Никольский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50. Вып.10. С.32.
127. Горелов И. П., Колосова М. Х. Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14. № 10. С. 2687 – 2692.
128. Loginova E.S., Nikol'kii V.M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2017, V. 11, No. 4, P. 708–713, DOI: 10.1134/S1990793117040200.
129. Schwarzenbach G. // Helv. Chim. Acta, 1952, V. 35, P. 2344.
130. Желиговская Н. Н., Черняев И. И. Химия комплексных соединений, М.; Высшая школа, 1966, С. 80.
131. http://www.students.by/articles/54/1005478/print.htm.
132. Каррер П.N. Курс органической химии. Л.: Химическая литература, 1960. - С. 303.
133. Потапов В. М. Стереохимия. 2-е изд., - М.: Химия, 1988. - С. 317.
134. Sanchiz J., Esparza P., Domingeuz S. et al.//Inorg. chem. acta. – 1999. –V.291. – P.158.

135. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии. Вып. 2: Учеб. Пособие. – М. Изд-во Моск. Ун-та. 1988 – С. 61.
136. Глинка Л. Н. Общая химия. 30-е изд., испр. - М.: 2003. - С. 573.
137. Полынова Т.И., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – 1984. – Т.18. – С. 64.
138. Казакова Т.А. Взаимодействие борной кислоты с полиолами // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». 2012. № 1. С. 82-86.
139. Гридчин С.Н. Константы устойчивости комплексов гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты с ионами цинка, кадмия, кобальта(II) и никеля(II) // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 1. С. 122-123.
140. Дедков Ю.М., Лозинская Е.Ф. // Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45, №6. – С. 121.
141. Ковалева И.Б. с сотр. Синтез и исследование комплексонатов переходных металлов с иминодиянтарной кислотой // Известия Академии наук СССР. Серия химическая, 1988, №7, 1468-1472.
142. ГОСТ 33462-2015 Продукция соковая. Определение натрия, калия, кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
143. ГОСТ 23950-88 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации стронция.
144. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии (с Поправками).
145. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.- М.: Мир, 1966. – 411с.
146. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.- М.: Мир, 1965. – 437с.
147. Лоусон К. Инфракрасные спектры неорганических веществ.- М.: Мир, 1964. – 383с.
148. Храмов В.П. Комплексонаты РЗЭ. – Саратов. Изд.СГУ, 1974.–186с.
149. Муратова Н.М. Дисс…. канд. хим. наук.- М.: МГУ, 1979. – 158 с.

150. Толкачева Л.Н. Дисс…. канд. хим. наук.- Тверь. ТвГУ, 2012. – 120 с.
151. Школьникова Л.М., Гаспарян А.В., Порай–Кошиц М.А и др. // Докл. АН СССР. – 1985. – Т.283, №3.- С. 649.
152. Полынова Т.Н., Чукланова Е.Б., Порай–Кошиц М.А. // Докл. АН СССР – 1985. – Т.283, №3.- С. 673.
153. Гладких О.П., Полынова Т.Н., Порай–Кошиц М.А. и др. // Коорд. химия. – 1991. – Т.17, №6.- С. 777.
154. Позняк А.Л., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г. и др. // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т.43, №2. – С. 236.
155. Полынова Т.Н., Чукланова Е.Б., Порай–Кошиц М.А. // Коорд. химия. – 1988. – Т.14, №6. С. 844.
156. Григорьев А.И. //Докл. АН СССР. – 1966. – Т.171. – С.136.
157. Григорьев А.И., Пруткова Н.М., Митрофанова Н.Д. и др. //Докл. АН СССР. – 1965. – Т.161. – С.830.
158. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – №.7. – С.1472.
159. Тарасевич Б.Н., ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва 2012, С. 20.
160. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. // Жур. неорган. Химии, Т. 37, Вып. 1, - 1992. – С. 78 – 85.
161. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И., и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – №.7. – С.1471.
162. Е. И. Кнерельман, Р. С. Яруллин, Г. И. Давыдова и др. // Вестник Казанского технологического университета, Казань: КГТУ.- 2008.- № 6.- С. 68 – 78.
163. Тюрина С. В., Бурнашева Н. Н., Хатькова А. Н., Соловьева Т. Н. // Успехи совр. Естествознания. 2016. № 8. С. 61 – 66.
164. Ковалева И.Б., Митрофанова Н.Д., Мартыненко Л.И. и др. // Жур. неорган. Химии, Т. 35, № 6, - 1990. – С. 1503.
165. http://www.acdlabs.com/products/draw_nom/draw/chemsketch

166. Brooks B.R, Bruccoleri R.E., Olafson B.D., ets. CHARMM: программа для макромолекулярной энергии, минимизации и динамических вычислений // J. Comput. Chem. – 1983. - №4. – P. 187-217.
167. Т.И. Смирнова, О.В. Смирнова // Вестник ТвГУ Серия «Химия». - 2015. - № 3. - С. 40–46.
168. Т.И. Смирнова, Е.Д. Малахаев, В.М. Никольский и др. // Вестник ТвГУ Серия «Химия». - 2014. - № 3. - С. 18–24.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Пример расчета по программе NewDALSFEK

Система ГМДДЯК – галлий, *I* = 0,1.

```
H+L+Ga
 Components number - 3
 Total chemical species number - 11
  Response number - 1
          lgK     lnk      ***A***
  1  C   0.000   0.000  1.000  0.000  0.000  H
  2  C   0.000   0.000  0.000  1.000  0.000  L
  3  C   0.000   0.000  0.000  0.000  1.000  Ga
  4  C -13.860 -31.914 -1.000  0.000  0.000  OH
  5  V  10.050  23.141  1.000  1.000  0.000  HL
  6  V   6.110  14.069  2.000  1.000  0.000  H2L
  7  V   4.600  10.592  3.000  1.000  0.000  H3L
  8  V   2.270   9.832  4.000  1.000  0.000  H4L
  9  V  13.670  31.476  0.000  1.000  1.000  GaL
 10  V   3.320   7.645  1.000  1.000  1.000  GaHL
 11  V   8.700 -20.032 -1.000  0.000  0.000  GaOH

Titrant concentration, mol/l    0.051495
Init volume of system, l  0.0500
Quantity of each component molecules, which was added by a titrant
 1: 0.9; 2: 0.0; 3: 0.9;
Init concentration of system components, mol
   0.000000    0.001000    0.001000
  #     Vt,l Total concentrations
  1     0.0000  0.000E+0000  1.000E-0003  1.000E-0003
  2     0.0001  8.839E-0005  9.980E-0004  1.086E-0003
  3     0.0002  1.764E-0004  9.960E-0004  1.172E-0003
  4     0.0003  2.641E-0004  9.940E-0004  1.258E-0003
  5     0.0004  3.515E-0004  9.921E-0004  1.344E-0003
  6     0.0005  4.385E-0004  9.901E-0004  1.429E-0003
  7     0.0006  5.251E-0004  9.881E-0004  1.513E-0003
  8     0.0007  6.114E-0004  9.862E-0004  1.598E-0003
  9     0.0008  6.974E-0004  9.843E-0004  1.682E-0003
 10     0.0009  7.830E-0004  9.823E-0004  1.765E-0003
 11     0.0010  8.683E-0004  9.804E-0004  1.849E-0003
 12     0.0011  9.533E-0004  9.785E-0004  1.932E-0003
 13     0.0012  1.038E-0003  9.766E-0004  2.015E-0003
 14     0.0013  1.122E-0003  9.747E-0004  2.097E-0003
 15     0.0014  1.206E-0003  9.728E-0004  2.179E-0003
 16     0.0015  1.290E-0003  9.709E-0004  2.261E-0003
```

17	0.0016	1.373E-0003	9.690E-0004	2.342E-0003
18	0.0017	1.456E-0003	9.671E-0004	2.423E-0003
19	0.0018	1.539E-0003	9.653E-0004	2.504E-0003
20	0.0019	1.621E-0003	9.634E-0004	2.585E-0003
21	0.0020	1.703E-0003	9.615E-0004	2.665E-0003
22	0.0021	1.785E-0003	9.597E-0004	2.745E-0003
23	0.0022	1.866E-0003	9.579E-0004	2.824E-0003
24	0.0023	1.948E-0003	9.560E-0004	2.904E-0003
25	0.0024	2.028E-0003	9.542E-0004	2.983E-0003
26	0.0025	2.109E-0003	9.524E-0004	3.061E-0003
27	0.0026	2.189E-0003	9.506E-0004	3.140E-0003
28	0.0027	2.269E-0003	9.488E-0004	3.218E-0003
29	0.0028	2.348E-0003	9.470E-0004	3.295E-0003
30	0.0029	2.428E-0003	9.452E-0004	3.373E-0003
31	0.0030	2.507E-0003	9.434E-0004	3.450E-0003
32	0.0031	2.585E-0003	9.416E-0004	3.527E-0003
33	0.0032	2.664E-0003	9.398E-0004	3.604E-0003
34	0.0033	2.742E-0003	9.381E-0004	3.680E-0003
35	0.0034	2.820E-0003	9.363E-0004	3.756E-0003
36	0.0035	2.897E-0003	9.346E-0004	3.832E-0003
37	0.0036	2.974E-0003	9.328E-0004	3.907E-0003
38	0.0037	3.051E-0003	9.311E-0004	3.982E-0003
39	0.0038	3.128E-0003	9.294E-0004	4.057E-0003
40	0.0039	3.204E-0003	9.276E-0004	4.132E-0003
41	0.0040	3.280E-0003	9.259E-0004	4.206E-0003
42	0.0041	3.356E-0003	9.242E-0004	4.280E-0003
43	0.0042	3.432E-0003	9.225E-0004	4.354E-0003
44	0.0043	3.507E-0003	9.208E-0004	4.428E-0003
45	0.0044	3.582E-0003	9.191E-0004	4.501E-0003
46	0.0045	3.657E-0003	9.174E-0004	4.574E-0003
47	0.0046	3.731E-0003	9.158E-0004	4.647E-0003
48	0.0047	3.805E-0003	9.141E-0004	4.719E-0003
49	0.0048	3.879E-0003	9.124E-0004	4.791E-0003
50	0.0049	3.953E-0003	9.107E-0004	4.863E-0003
51	0.0050	4.026E-0003	9.091E-0004	4.935E-0003
52	0.0051	4.099E-0003	9.074E-0004	5.006E-0003
53	0.0052	4.172E-0003	9.058E-0004	5.078E-0003
54	0.0053	4.244E-0003	9.042E-0004	5.149E-0003
55	0.0054	4.317E-0003	9.025E-0004	5.219E-0003
56	0.0055	4.389E-0003	9.009E-0004	5.290E-0003
57	0.0056	4.460E-0003	8.993E-0004	5.360E-0003
58	0.0057	4.532E-0003	8.977E-0004	5.430E-0003
59	0.0058	4.603E-0003	8.961E-0004	5.499E-0003
60	0.0059	4.674E-0003	8.945E-0004	5.569E-0003

Responses parameters:

#1 name : pH
response : p(H)
Responses

#	1
1	10.44999981
2	10.36999989
3	10.25000000
4	10.11999989
5	10.02000046
6	9.89999962
7	9.80000019
8	9.64999962
9	9.52000046
10	9.39999962
11	9.21000004
12	9.02999973
13	8.85999966
14	8.52999973
15	8.14000034
16	7.50000000
17	7.21999979
18	7.09999990
19	6.96000004
20	6.82999992
21	6.69999981
22	6.65999985
23	6.53999996
24	6.46000004
25	6.36999989
26	6.30000019
27	6.21000004
28	6.07999992
29	5.98999977
30	5.84999990
31	5.75000000
32	5.63999987
33	5.51999998
34	5.34999990
35	5.17999983
36	5.00000000
37	4.80000019
38	4.57000017
39	4.38000011
40	4.23999977
41	4.11000013

42 3.97000003
43 3.88000011
44 3.77999997
45 3.70000005
46 3.60999990
47 3.54999995
48 3.49000001
49 3.42000008
50 3.35999990
51 3.30999994
52 3.25999999
53 3.20000005
54 3.17000008
55 3.13000011
56 3.09999990
57 3.06999993
58 3.03999996
59 3.00999999
60 2.98000002

Start:
SSQER= 8.91128906250000E+0002
lgK(HL)= 10.05000
lgK(H2L)= 6.11000
lgK(H3L)= 4.60000
lgK(H4L)= 2.27000
lgK(GaL)= 13.67000
lgK(GaHL)= 3.32000
lgK(GaOH)= 8.70000
Calculated responses
1
1 10.29093456
2 10.24339485
3 10.19153690
4 10.13438416
5 10.07059479
6 9.99824524
7 9.91442394
8 9.81440163
9 9.68967342
10 9.52235889
11 9.26264286
12 8.60378170
13 4.21196079
14 3.83094907

15	3.63178873
16	3.49621296
17	3.39339972
18	3.31061935
19	3.24136829
20	3.18187094
21	3.12974072
22	3.08337235
23	3.04163337
24	3.00369573
25	2.96893573
26	2.93687105
27	2.90712142
28	2.87938213
29	2.85340452
30	2.82898355
31	2.80594802
32	2.78415346
33	2.76347685
34	2.74381232
35	2.72506881
36	2.70716643
37	2.69003606
38	2.67361593
39	2.65785193
40	2.64269567
41	2.62810373
42	2.61403751
43	2.60046220
44	2.58734632
45	2.57466078
46	2.56238008
47	2.55048037
48	2.53893948
49	2.52773809
50	2.51685762
51	2.50628138
52	2.49599338
53	2.48597956
54	2.47622633
55	2.46672153
56	2.45745349
57	2.44841146
58	2.43958521
59	2.43096542

60 2.42254329
SSQER= 3.22622039794922E+0002
Scanning procedure.
Scanning along eigen vectors has resulted in:
lgK(HL)= 15.57101
lgK(H2L)= 16.53332
lgK(H3L)= 4.60000
lgK(H4L)= 2.27000
lgK(GaL)= 7.57582
lgK(GaHL)= 3.32000
lgK(GaOH)= 13.52327
Calculated responses

#	1
1	10.32891750
2	10.27156162
3	10.20914936
4	10.14060879
5	10.06452560
6	9.97895527
7	9.88109016
8	9.76659489
9	9.62817574
10	9.45217991
11	9.21004105
12	8.85054970
13	8.42870140
14	8.11593437
15	7.89021730
16	7.70765400
17	7.54608488
18	7.39280319
19	7.23814440
20	7.07167101
21	6.87716627
22	6.61802816
23	6.14654016
24	4.43735170
25	3.91987371
26	3.68982100
27	3.54059339
28	3.43007946
29	3.34235191
30	3.26965117
31	3.20760989
32	3.15352464

33 3.10560560
34 3.06260586
35 3.02362251
36 2.98797989
37 2.95516038
38 2.92475724
39 2.89644599
40 2.86996365
41 2.84509349
42 2.82165551
43 2.79949760
44 2.77849126
45 2.75852656
46 2.73950791
47 2.72135258
48 2.70398808
49 2.68735123
50 2.67138577
51 2.65604115
52 2.64127326
53 2.62704206
54 2.61331129
55 2.60004878
56 2.58722496
57 2.57481337
58 2.56278896
59 2.55113029
60 2.53981638
SSQER= 1.00316184997559E+0002
Scanning procedure.
Scanning along eigen vectors has resulted in:
lgK(HL)= 13.70742
lgK(H2L)= 21.11370
lgK(H3L)= 21.53749
lgK(H4L)= 4.27000
lgK(GaL)= 6.15717
lgK(GaHL)= 3.32000
lgK(GaOH)= 13.71668
Calculated responses
1
1 10.31493092
2 10.26021957
3 10.20067024
4 10.13523865
5 10.06252861

6	9.98058891
7	9.88655853
8	9.77593803
9	9.64098549
10	9.46662045
11	9.21820736
12	8.81330872
13	8.30865002
14	7.97518063
15	7.75170040
16	7.57904434
17	7.43323803
18	7.30292320
19	7.18186188
20	7.06627989
21	6.95378542
22	6.84287167
23	6.73264694
24	6.62260962
25	6.51240873
26	6.40158033
27	6.28930235
28	6.17416430
29	6.05390453
30	5.92494154
31	5.78136110
32	5.61239481
33	5.39500046
34	5.06624651
35	4.48210621
36	3.99648547
37	3.74466825
38	3.58355284
39	3.46592116
40	3.37350035
41	3.29748178
42	3.23297286
43	3.17698050
44	3.12754226
45	3.08330488
46	3.04329228
47	3.00677991
48	2.97321534
49	2.94216633
50	2.91329002

51 2.88630795
52 2.86099315
53 2.83715630
54 2.81463861
55 2.79330587
56 2.77304339
57 2.75375175
58 2.73534536
59 2.71774912
60 2.70089722
SSQER= 1.15611467361450E+0001
Scanning procedure.
Scanning along eigen vectors has resulted in:
lgK(HL)= 12.67370
lgK(H2L)= 19.91426
lgK(H3L)= 26.01134
lgK(H4L)= 26.41902
lgK(GaL)= 5.04032
lgK(GaHL)= 3.32000
lgK(GaOH)= 13.66040
Calculated responses

#	1
1	10.31893539
2	10.26393223
3	10.20406628
4	10.13829136
5	10.06520844
6	9.98286915
7	9.88842106
8	9.77738667
9	9.64208794
10	9.46765137
11	9.22038364
12	8.82350254
13	8.33371449
14	8.00258064
15	7.77743006
16	7.60171270
17	7.45174074
18	7.31603098
19	7.18810368
20	7.06392241
21	6.94092751
22	6.81770182
23	6.69386482

24 6.56987762
25 6.44658661
26 6.32461357
27 6.20389414
28 6.08352804
29 5.96183395
30 5.83641624
31 5.70417356
32 5.56135798
33 5.40417290
34 5.23111010
35 5.04751062
36 4.86636066
37 4.69909859
38 4.54878950
39 4.41308260
40 4.28840351
41 4.17169189
42 4.06079149
43 3.95446348
44 3.85231876
45 3.75467873
46 3.66230536
47 3.57603502
48 3.49644494
49 3.42369223
50 3.35754418
51 3.29750896
52 3.24297428
53 3.19330502
54 3.14790320
55 3.10623074
56 3.06781936
57 3.03226495
58 2.99922299
59 2.96840048
60 2.93954682
SSQER= 1.27993524074554E+0000
Scanning procedure.
Scanning along eigen vectors has resulted in:
lgK(HL)= 12.64214
lgK(H2L)= 19.91558
lgK(H3L)= 25.88292
lgK(H4L)= 30.02387
lgK(GaL)= 5.01634

lgK(GaHL)= 13.30877
lgK(GaOH)= 13.67108
Calculated responses

#	1
1	10.36983967
2	10.30321217
3	10.22947598
4	10.14921379
5	10.06204224
6	9.96678734
7	9.86132526
8	9.74200153
9	9.60237503
10	9.43038177
11	9.20187187
12	8.87542439
13	8.47056770
14	8.12347794
15	7.85580492
16	7.63813972
17	7.45161867
18	7.28594542
19	7.13521385
20	6.99582386
21	6.86543846
22	6.74240065
23	6.62537813
24	6.51314354
25	6.40444517
26	6.29792976
27	6.19208336
28	6.08515787
29	5.97506475
30	5.85919952
31	5.73421478
32	5.59581757
33	5.43910646
34	5.26111126
35	5.06741524
36	4.87509108
37	4.69952488
38	4.54418755
39	4.40567446
40	4.27953339
41	4.16219997

42 4.05125284
43 3.94530392
44 3.84386039
45 3.74714136
46 3.65579510
47 3.57054925
48 3.49189734
49 3.41995263
50 3.35447240
51 3.29497623
52 3.24087143
53 3.19154429
54 3.14641500
55 3.10496163
56 3.06672716
57 3.03131723
58 2.99839425
59 2.96767068
60 2.93889928
SSQER= 7.61604130268097E-0001
Using responses:
pH
Number of iteration = 307
Sum of deviations squares = 2.61604130268097E-0002
Degrees of freedom = 53
Residual variance = 1.43698891624808E-0002
1 eigenvalue of Hesse matrix is < 1E-10 =-2.66840210361832E-0007
Correlation matrix

1.000	0.424	0.233	-0.009	0.590	-0.677	0.000
0.424	1.000	0.322	-0.004	0.250	-0.287	0.000
0.233	0.322	1.000	-0.002	0.137	-0.158	0.000
-0.009	-0.004	-0.002	1.000	0.000	0.015	0.000
0.590	0.250	0.137	0.000	1.000	-0.086	0.000
-0.677	-0.287	-0.158	0.015	-0.086	1.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

New parameters values are
lgK(HL)= 10.25167+- 3.03E-0002
lgK(H2L)= 16.24900+- 3.16E-0002
lgK(H3L)= 20.12895+- 4.57E-0002
lgK(H4L)= 23.06720+- 7.49E-0002
lgK(GaL)= 4.021094+- 8.49E-0002
lgK(GaHL)= 14.79635+- 6.05E-0002
lgK(GaOH)= 15.13948+- 2.24E+0000
The candidates for an outlet from model are

Equilibrium concentrations of species

	H	L	Ga	OH	HL	H2L	H3L	H4L	GaL	GaHL	GaOH
1	4.262E-0011	5.811E-0005	6.509E-0005	3.239E-0004	1.775E-0095	6.980E-0006	3.202E-0010	1.822E-0016	6.080E-0004	3.269E-0004	1.702E-0005
2	4.968E-0011	2.991E-0005	1.232E-0004	2.779E-0004	1.064E-0095	4.880E-0006	2.609E-0010	1.730E-0016	5.921E-0004	3.711E-0004	1.460E-0005
3	5.886E-0011	1.757E-0005	1.980E-0004	2.345E-0004	7.408E-0096	4.024E-0006	2.549E-0010	2.003E-0016	5.592E-0004	4.152E-0004	1.232E-0005
4	7.079E-0011	1.151E-0005	2.795E-0004	1.950E-0004	5.838E-0096	3.814E-0006	2.906E-0010	2.746E-0016	5.170E-0004	4.617E-0004	1.025E-0005
5	8.652E-0011	8.021E-0006	3.635E-0004	1.596E-0004	4.972E-0096	3.970E-0006	3.696E-0010	4.269E-0016	4.686E-0004	5.115E-0004	8.383E-0006
6	1.077E-0010	5.760E-0006	4.487E-0004	1.281E-0004	4.446E-0096	4.419E-0006	5.123E-0010	7.368E-0016	4.154E-0004	5.645E-0004	6.733E-0006
7	1.373E-0010	4.170E-0006	5.345E-0004	1.005E-0004	4.102E-0096	5.198E-0006	7.681E-0010	1.408E-0015	3.582E-0004	6.205E-0004	5.282E-0006
8	1.807E-0010	2.984E-0006	6.209E-0004	7.639E-0005	3.864E-0096	6.444E-0006	1.253E-0009	3.023E-0015	2.978E-0004	6.789E-0004	4.014E-0006
9	2.492E-0010	2.065E-0006	7.080E-0004	5.539E-0005	3.687E-0096	8.480E-0006	2.274E-0009	7.567E-0015	2.350E-0004	7.387E-0004	2.910E-0006
10	3.703E-0010	1.334E-0006	7.965E-0004	3.727E-0005	3.540E-0096	1.210E-0005	4.822E-0009	2.384E-0014	1.708E-0004	7.981E-0004	1.958E-0006
11	6.270E-0010	7.543E-0007	8.887E-0004	2.202E-0005	3.388E-0096	1.960E-0005	1.323E-0008	1.107E-0013	1.078E-0004	8.523E-0004	1.157E-0006
12	1.331E-0009	3.310E-0007	9.925E-0004	1.037E-0005	3.156E-0096	3.877E-0005	5.553E-0008	9.867E-0013	5.280E-0005	8.865E-0004	5.449E-0007
13	3.387E-0009	1.127E-0007	1.124E-0003	4.075E-0006	2.736E-0096	8.552E-0005	3.118E-0007	1.410E-0011	2.037E-0005	8.703E-0004	2.141E-0007
14	7.539E-0009	4.139E-0008	1.279E-0003	1.831E-0006	2.236E-0096	1.555E-0004	1.262E-0006	1.270E-0010	8.510E-0006	8.093E-0004	9.621E-0008
15	1.397E-0008	1.797E-0008	1.441E-0003	9.884E-0007	1.798E-0096	2.317E-0004	3.483E-0006	6.493E-0010	4.163E-0006	7.334E-0004	5.193E-0008
16	2.305E-0008	8.726E-0009	1.604E-0003	5.988E-0007	1.441E-0096	3.066E-0004	7.608E-0006	2.342E-0009	2.250E-0006	6.544E-0004	3.146E-0008
17	3.542E-0008	4.546E-0009	1.765E-0003	3.897E-0007	1.154E-0096	3.771E-0004	1.437E-0005	6.797E-0009	1.290E-0006	5.762E-0004	2.048E-0008
18	5.186E-0008	2.479E-0009	1.922E-0003	2.662E-0007	9.210E-0097	4.408E-0004	2.460E-0005	1.704E-0008	7.656E-0007	5.009E-0004	1.398E-0008
19	7.337E-0008	1.393E-0009	2.074E-0003	1.881E-0007	7.322E-0097	4.958E-0004	3.915E-0005	3.835E-0008	4.643E-0007	4.298E-0004	9.885E-0009
20	1.011E-0007	7.992E-0010	2.220E-0003	1.365E-0007	5.790E-0097	5.403E-0004	5.880E-0005	7.938E-0008	2.852E-0007	3.639E-0004	7.173E-0009
21	1.365E-0007	4.652E-0010	2.361E-0003	1.011E-0007	4.549E-0097	5.731E-0004	8.419E-0005	1.534E-0007	1.765E-0007	3.040E-0004	5.314E-0009

22 1.812E-0007 2.734E-0010 2.494E-0003 7.620E-0008 3.548E-0097 5.932E-0004 1.157E-0004 2.797E-0007 1.096E-0007 2.505E-0004 4.004E-0009
23 2.371E-0007 1.615E-0010 2.621E-0003 5.821E-0008 2.744E-0097 6.005E-0004 1.533E-0004 4.852E-0007 6.804E-0008 2.035E-0004 3.059E-0009
24 3.070E-0007 9.555E-0011 2.741E-0003 4.496E-0008 2.102E-0097 5.954E-0004 1.967E-0004 8.063E-0007 4.209E-0008 1.630E-0004 2.363E-0009
25 3.942E-0007 5.633E-0011 2.854E-0003 3.502E-0008 1.591E-0097 5.788E-0004 2.456E-0004 1.292E-0006 2.584E-0008 1.285E-0004 1.840E-0009
26 5.037E-0007 3.289E-0011 2.962E-0003 2.740E-0008 1.187E-0097 5.518E-0004 2.991E-0004 2.011E-0006 1.566E-0008 9.950E-0005 1.440E-0009
27 6.426E-0007 1.888E-0011 3.064E-0003 2.148E-0008 8.693E-0098 5.156E-0004 3.566E-0004 3.059E-0006 9.300E-0009 7.539E-0005 1.129E-0009
28 8.219E-0007 1.056E-0011 3.162E-0003 1.680E-0008 6.216E-0098 4.715E-0004 4.171E-0004 4.576E-0006 5.366E-0009 5.563E-0005 8.825E-0010
29 1.059E-0006 5.677E-0012 3.256E-0003 1.304E-0008 4.307E-0098 4.209E-0004 4.796E-0004 6.780E-0006 2.971E-0009 3.969E-0005 6.850E-0010
30 1.383E-0006 2.888E-0012 3.346E-0003 9.985E-0009 2.861E-0098 3.650E-0004 5.431E-0004 1.002E-0005 1.553E-0009 2.709E-0005 5.246E-0010
31 1.843E-0006 1.359E-0012 3.433E-0003 7.488E-0009 1.795E-0098 3.053E-0004 6.057E-0004 1.491E-0005 7.498E-0010 1.744E-0005 3.935E-0010
32 2.535E-0006 5.736E-0013 3.517E-0003 5.445E-0009 1.042E-0098 2.437E-0004 6.650E-0004 2.251E-0005 3.242E-0010 1.037E-0005 2.861E-0010
33 3.637E-0006 2.094E-0013 3.598E-0003 3.796E-0009 5.455E-0099 1.831E-0004 7.165E-0004 3.478E-0005 1.211E-0010 5.555E-0006 1.994E-0010
34 5.479E-0006 6.432E-0014 3.677E-0003 2.519E-0009 2.525E-0099 1.277E-0004 7.527E-0004 5.506E-0005 3.801E-0011 2.628E-0006 1.324E-0010
35 8.559E-0006 1.714E-0014 3.755E-0003 1.613E-0009 1.051E-0099 8.302E-0005 7.648E-0004 8.739E-0005 1.034E-0011 1.117E-0006 8.474E-0011
36 1.333E-0005 4.443E-0015 3.831E-0003 1.036E-0009 4.243E-0100 5.219E-0005 7.487E-0004 1.332E-0004 2.736E-0012 4.601E-0007 5.441E-0011
37 1.997E-0005 1.253E-0015 3.907E-0003 6.912E-0010 1.793E-0100 3.304E-0005 7.102E-0004 1.894E-0004 7.868E-0013 1.982E-0007 3.632E-0011
38 2.856E-0005 3.972E-0016 3.982E-0003 4.833E-0010 8.128E-0101 2.142E-0005 6.585E-0004 2.511E-0004 2.542E-0013 9.161E-0008 2.539E-0011
39 3.929E-0005 1.391E-0016 4.057E-0003 3.513E-0010 3.915E-0101 1.419E-0005 6.003E-0004 3.149E-0004 9.069E-0014 4.495E-0008 1.846E-0011
40 5.254E-0005 5.230E-0017 4.132E-0003 2.628E-0010 1.969E-0101 9.544E-0006 5.396E-0004 3.785E-0004 3.474E-0014 2.302E-0008 1.381E-0011
41 6.883E-0005 2.065E-0017 4.206E-0003 2.005E-0010 1.018E-0101 6.468E-0006 4.792E-0004 4.403E-0004 1.396E-0014 1.212E-0008 1.054E-0011
42 8.887E-0005 8.424E-0018 4.280E-0003 1.553E-0010 5.364E-0102 4.399E-0006 4.207E-0004 4.991E-0004 5.796E-0015 6.498E-0009 8.162E-0012
43 1.134E-0004 3.523E-0018 4.354E-0003 1.217E-0010 2.862E-0102 2.996E-0006 3.657E-0004 5.538E-0004 2.465E-0015 3.528E-0009 6.395E-0012

44 1.433E-0004 1.508E-0018 4.428E-0003 9.635E-0011 1.547E-0102 2.046E-0006 3.154E-0004 6.033E-0004 1.073E-0015 1.939E-0009 5.063E-0012
45 1.790E-0004 6.634E-0019 4.501E-0003 7.712E-0011 8.507E-0103 1.405E-0006 2.707E-0004 6.470E-0004 4.799E-0016 1.084E-0009 4.052E-0012
46 2.209E-0004 3.025E-0019 4.574E-0003 6.249E-0011 4.788E-0103 9.761E-0007 2.321E-0004 6.844E-0004 2.224E-0016 6.199E-0010 3.283E-0012
47 2.688E-0004 1.443E-0019 4.647E-0003 5.135E-0011 2.779E-0103 6.893E-0007 1.994E-0004 7.156E-0004 1.078E-0016 3.654E-0010 2.698E-0012
48 3.222E-0004 7.242E-0020 4.719E-0003 4.284E-0011 1.672E-0103 4.970E-0007 1.723E-0004 7.412E-0004 5.493E-0017 2.233E-0010 2.251E-0012
49 3.802E-0004 3.837E-0020 4.791E-0003 3.630E-0011 1.045E-0103 3.668E-0007 1.501E-0004 7.619E-0004 2.955E-0017 1.418E-0010 1.908E-0012
50 4.421E-0004 2.145E-0020 4.863E-0003 3.122E-0011 6.795E-0104 2.772E-0007 1.319E-0004 7.786E-0004 1.677E-0017 9.353E-0011 1.641E-0012
51 5.070E-0004 1.261E-0020 4.935E-0003 2.723E-0011 4.582E-0104 2.144E-0007 1.170E-0004 7.919E-0004 1.001E-0017 6.400E-0011 1.431E-0012
52 5.743E-0004 7.767E-0021 5.006E-0003 2.404E-0011 3.196E-0104 1.694E-0007 1.047E-0004 8.026E-0004 6.250E-0018 4.528E-0011 1.263E-0012
53 6.434E-0004 4.984E-0021 5.078E-0003 2.146E-0011 2.297E-0104 1.364E-0007 9.445E-0005 8.112E-0004 4.068E-0018 3.302E-0011 1.127E-0012
54 7.138E-0004 3.317E-0021 5.149E-0003 1.934E-0011 1.697E-0104 1.118E-0007 8.586E-0005 8.182E-0004 2.745E-0018 2.472E-0011 1.016E-0012
55 7.853E-0004 2.280E-0021 5.219E-0003 1.758E-0011 1.283E-0104 9.298E-0008 7.858E-0005 8.239E-0004 1.913E-0018 1.895E-0011 9.236E-0013
56 8.576E-0004 1.612E-0021 5.290E-0003 1.610E-0011 9.907E-0105 7.840E-0008 7.236E-0005 8.285E-0004 1.371E-0018 1.483E-0011 8.458E-0013
57 9.304E-0004 1.169E-0021 5.360E-0003 1.484E-0011 7.792E-0105 6.691E-0008 6.700E-0005 8.322E-0004 1.007E-0018 1.182E-0011 7.795E-0013
58 1.004E-0003 8.664E-0022 5.430E-0003 1.375E-0011 6.230E-0105 5.771E-0008 6.234E-0005 8.353E-0004 7.561E-0019 9.574E-0012 7.226E-0013
59 1.077E-0003 6.548E-0022 5.499E-0003 1.281E-0011 5.054E-0105 5.024E-0008 5.825E-0005 8.378E-0004 5.788E-0019 7.866E-0012 6.733E-0013
60 1.151E-0003 5.036E-0022 5.569E-0003 1.199E-0011 4.153E-0105 4.411E-0008 5.465E-0005 8.398E-0004 4.507E-0019 6.545E

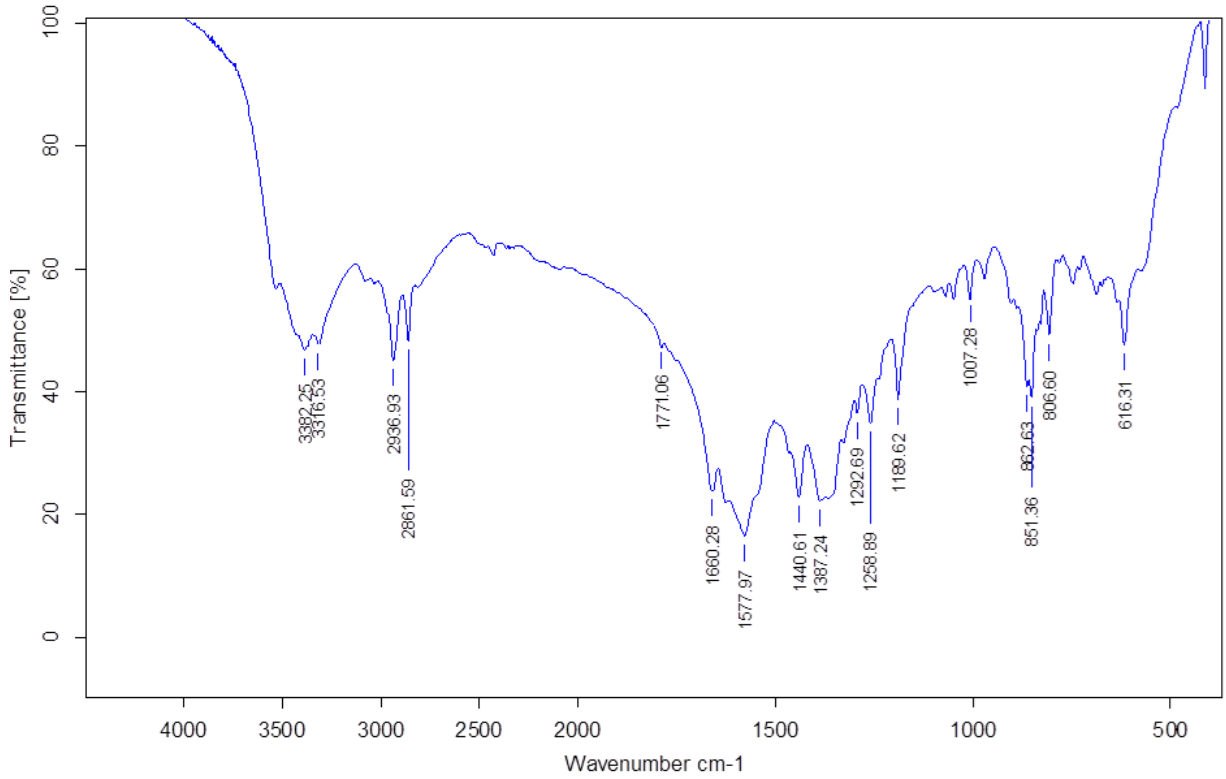


Рис. П.1. ИК спектр комплекса ГМДДЯК с кальцием

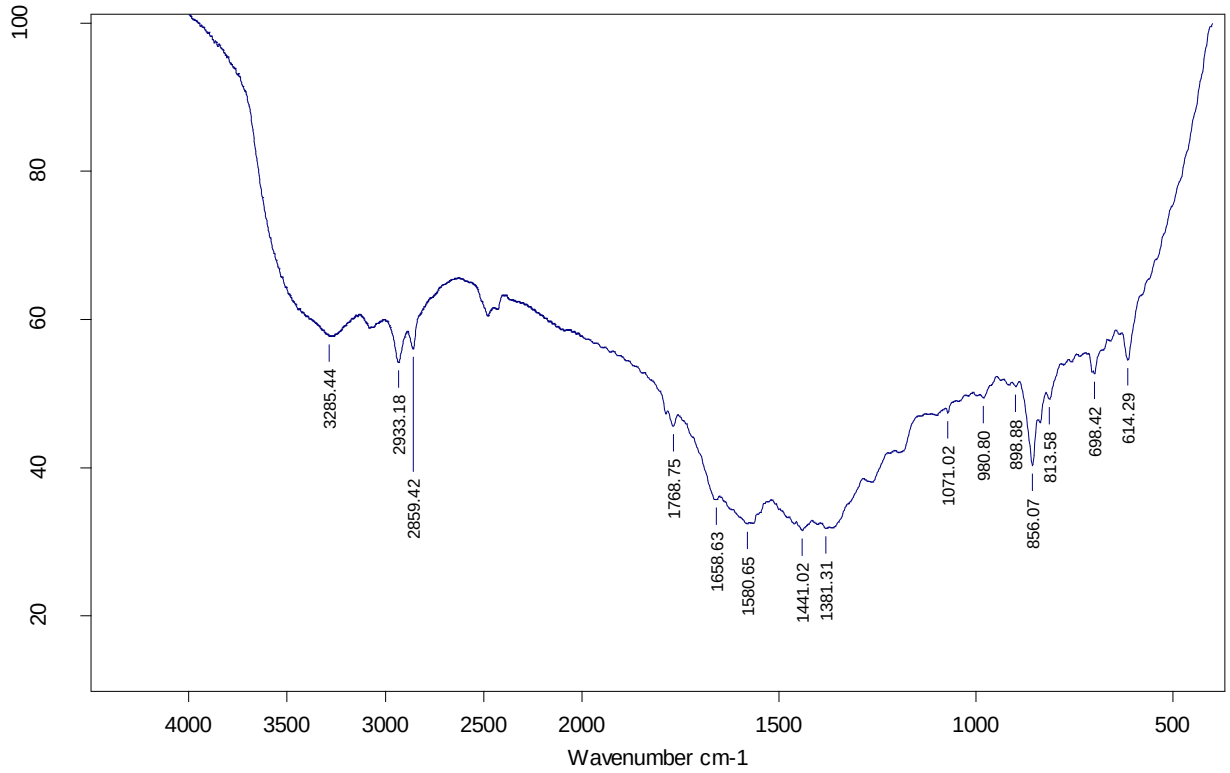


Рис. П.2. ИК спектр комплекса ГМДДЯК с стронцием

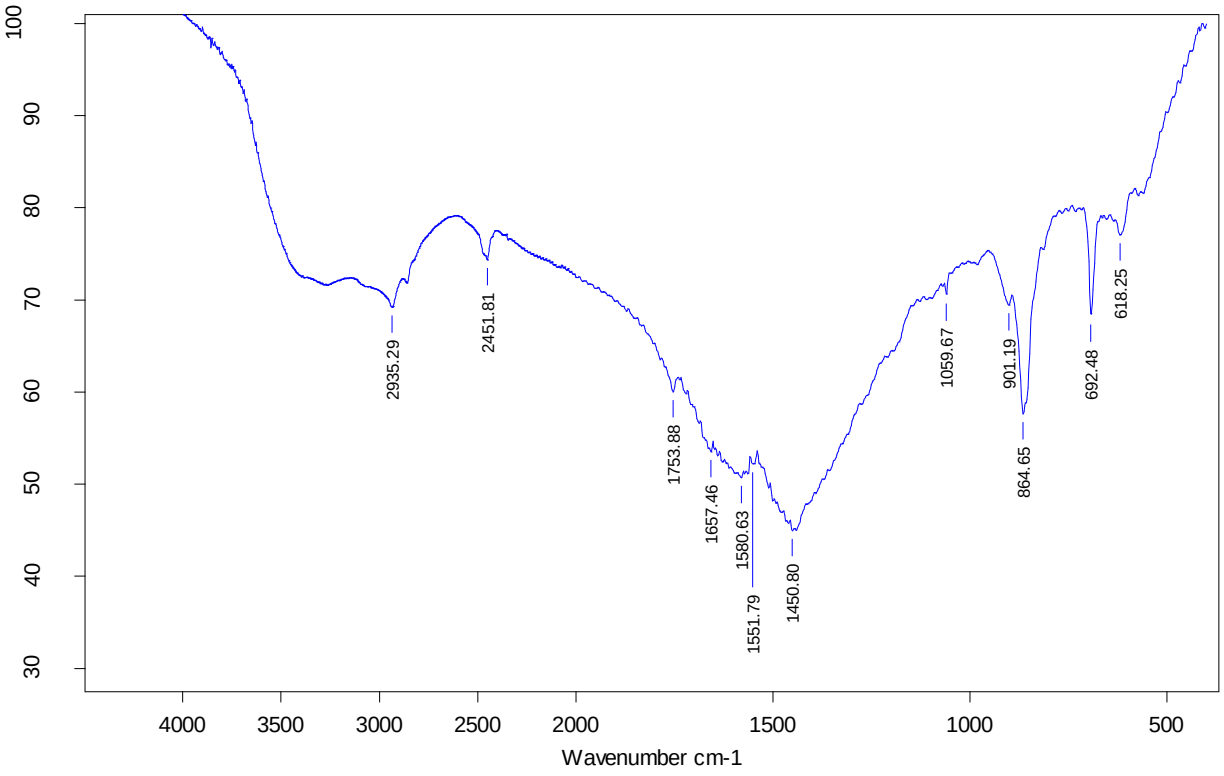
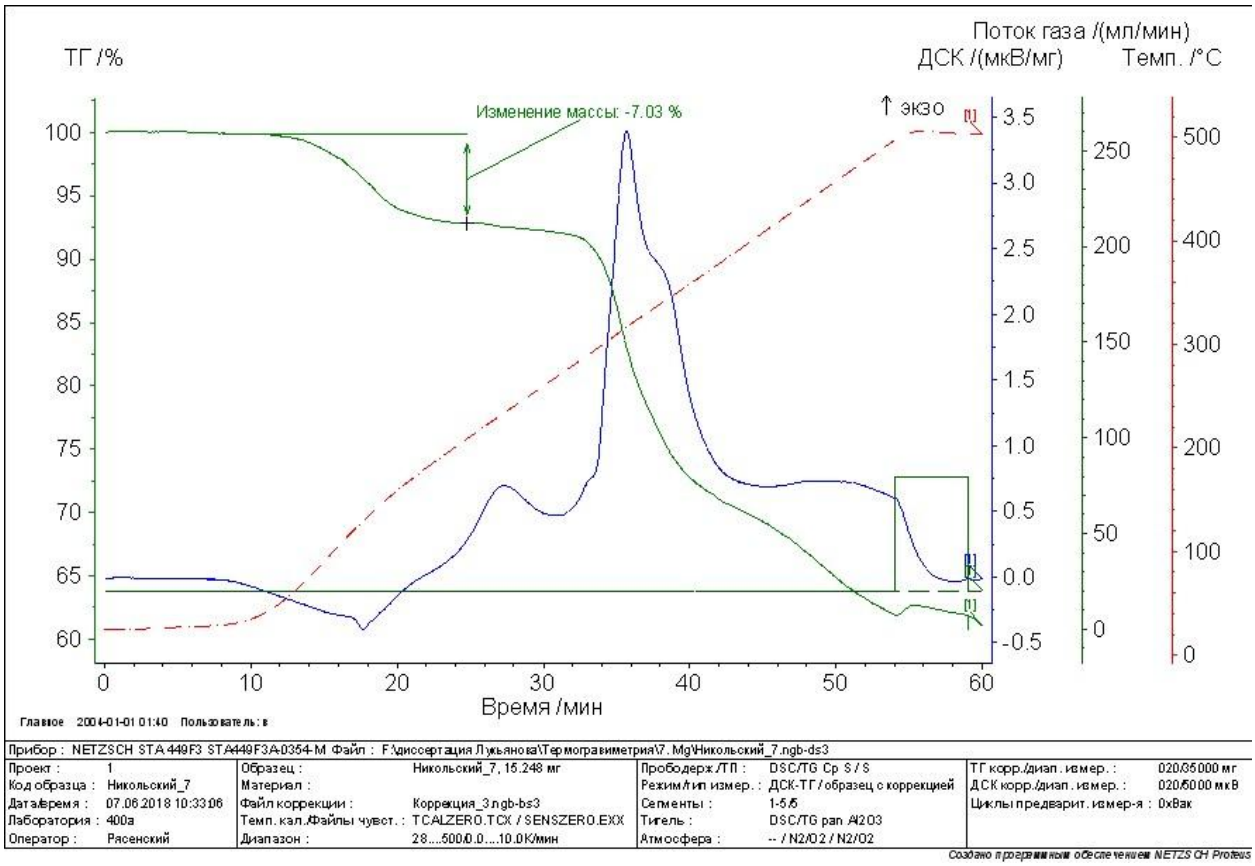
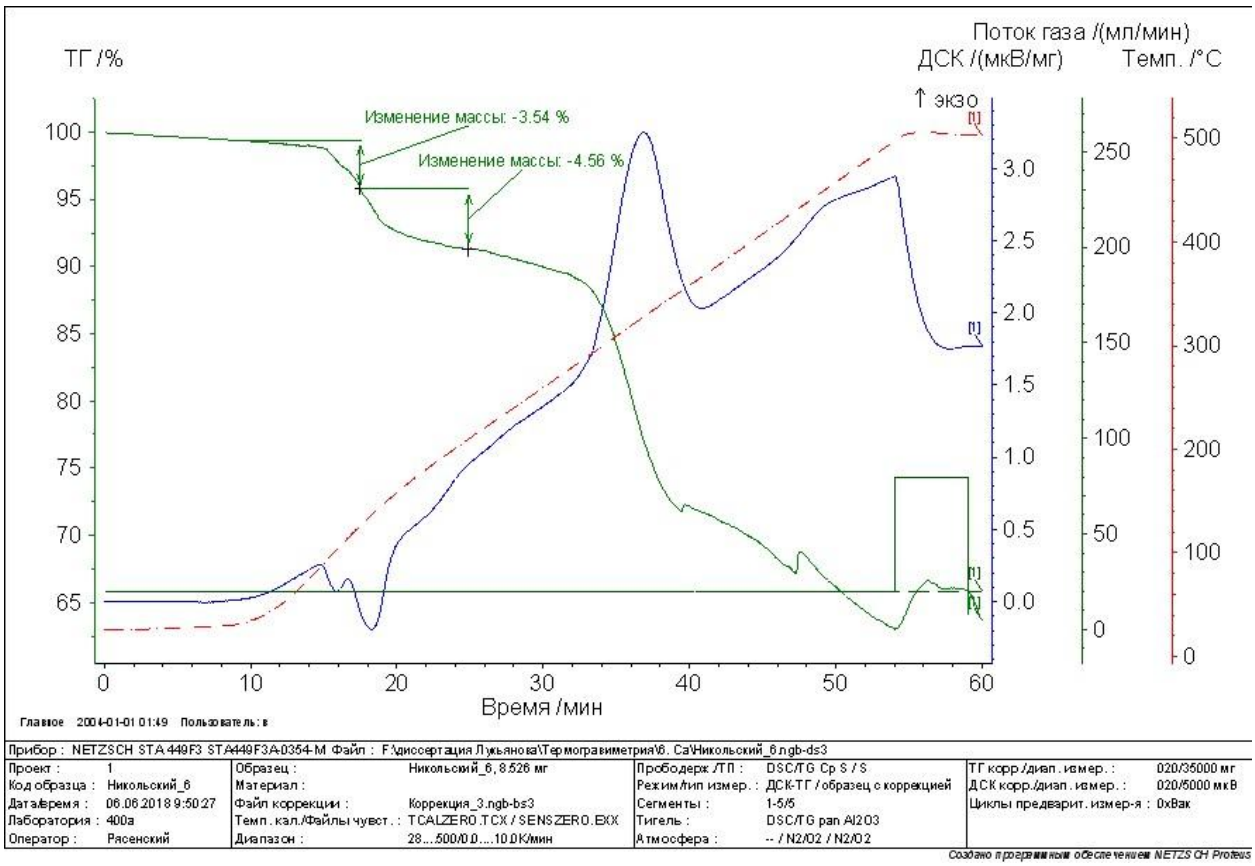


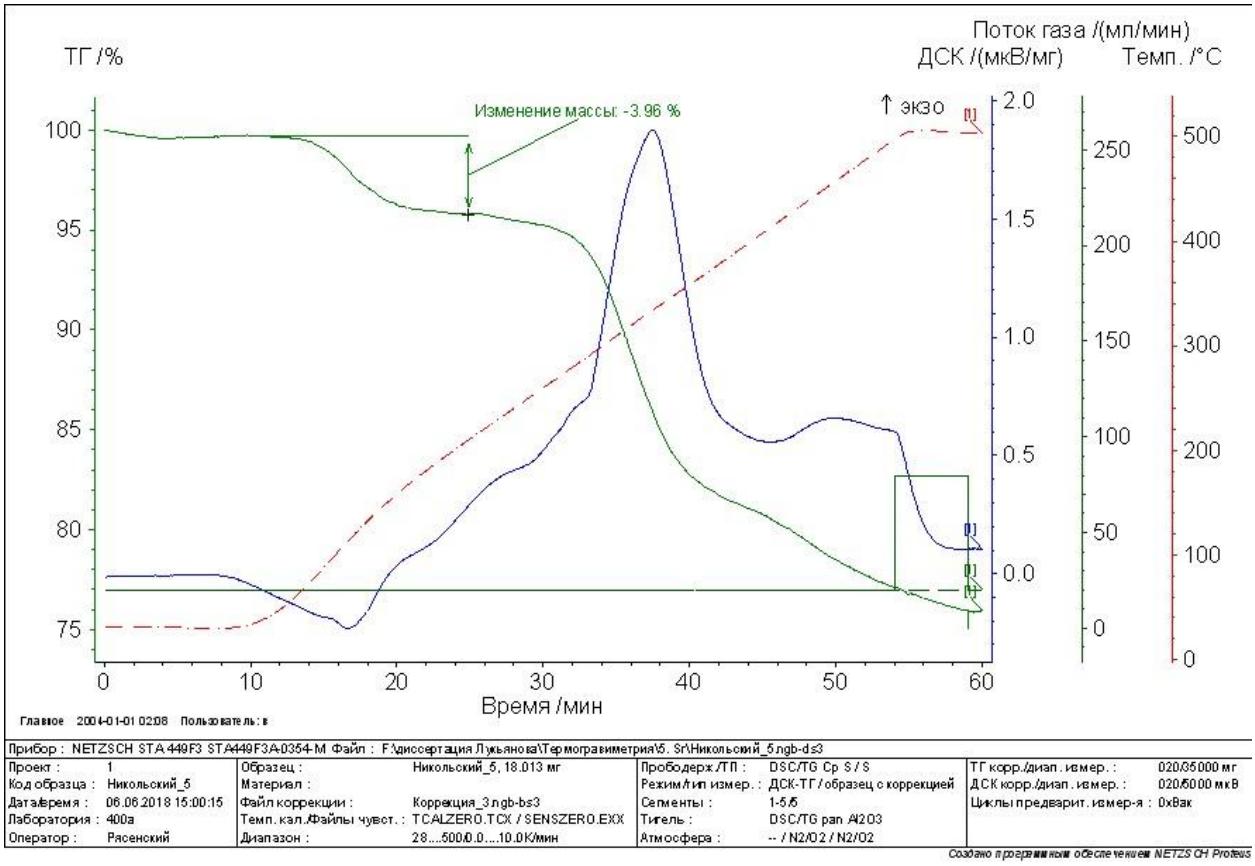
Рис. П.3. ИК спектр комплекса ГМДДЯК с барием



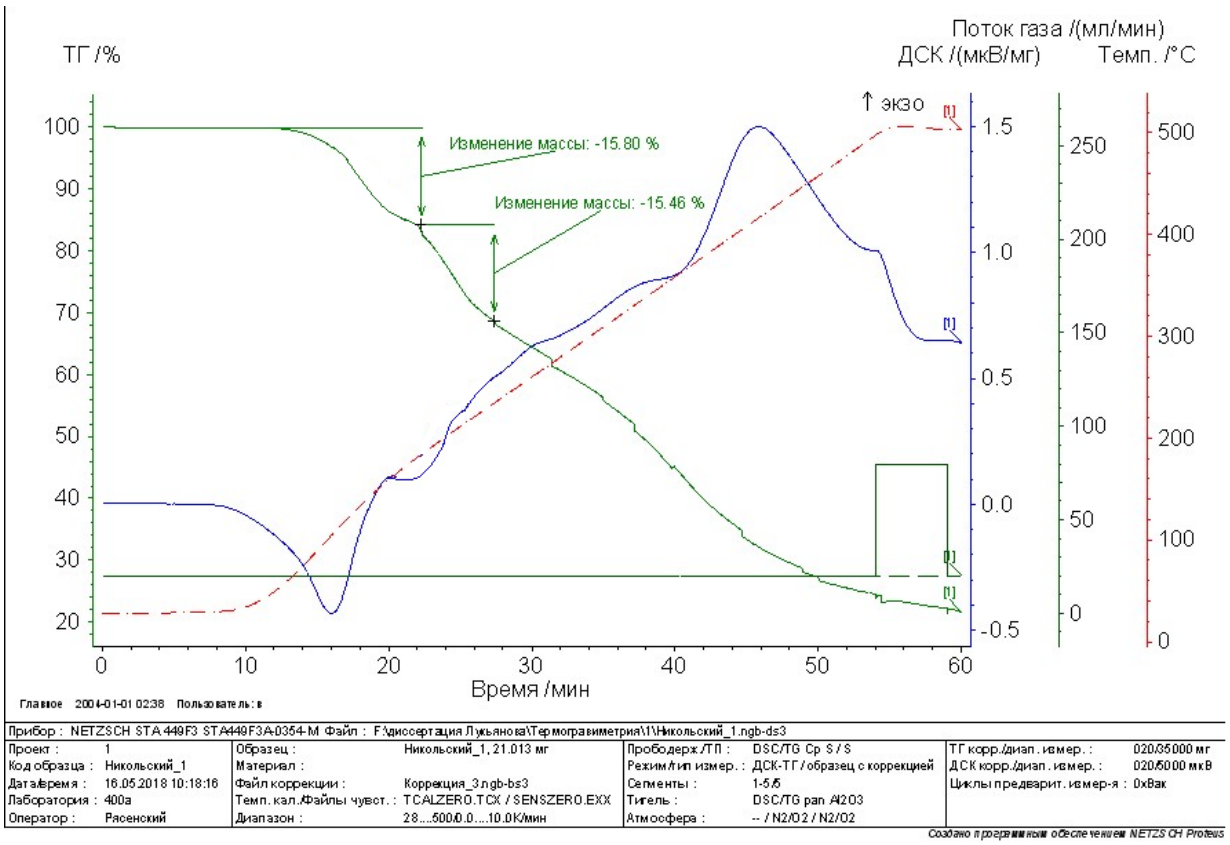
П 4. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с магнием $Na[MgL]\cdot H_2O$



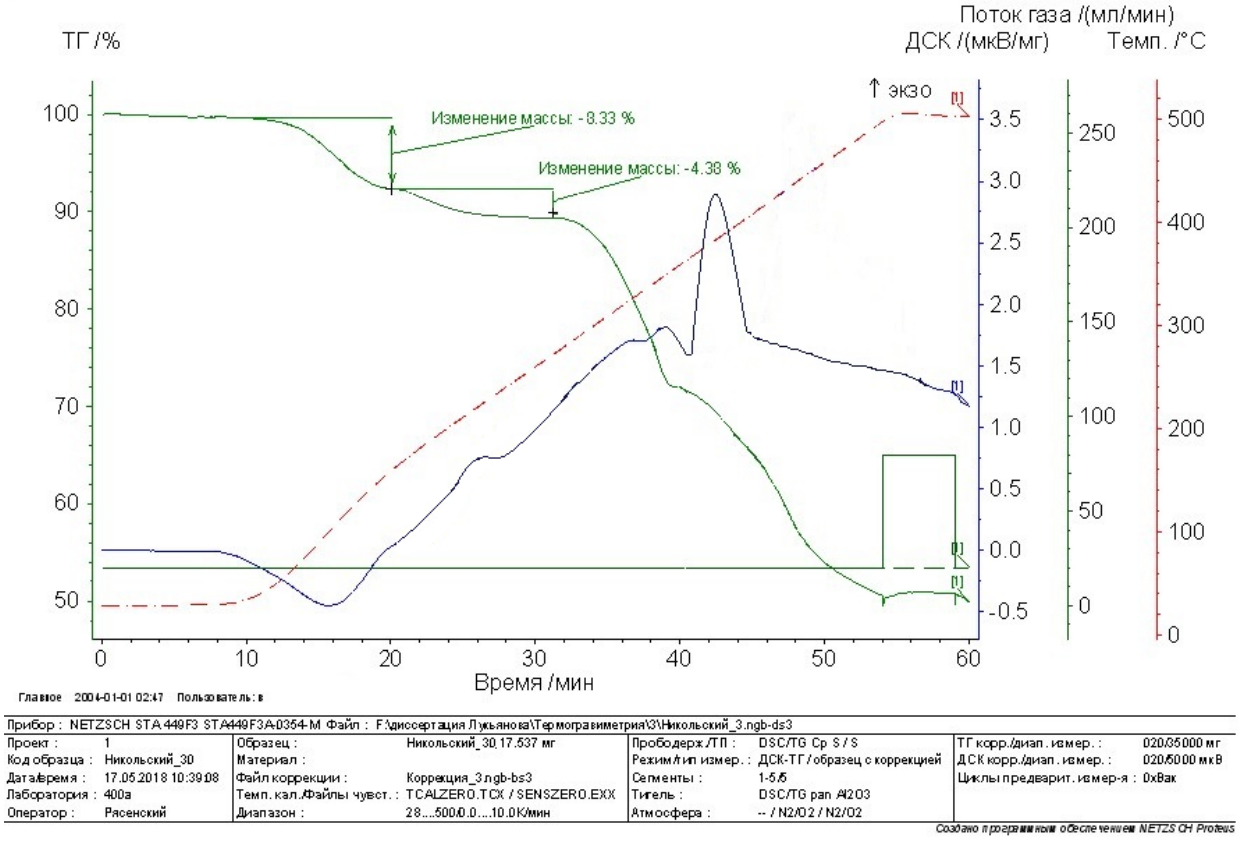
П 5. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с кальцием $Na[CaL]\cdot 2H_2O$



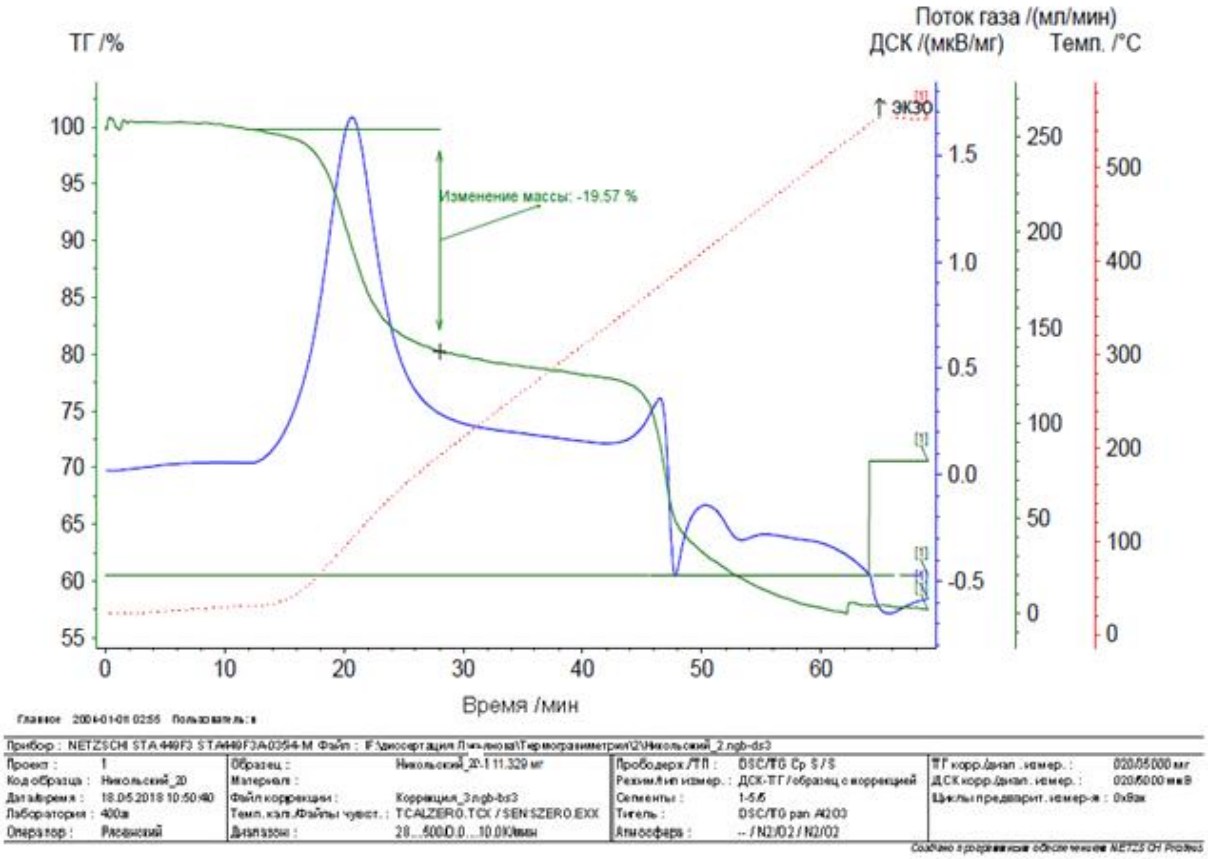
П 6. Термический анализ комплекса ГМДДЯК со стронцием $Na[SrL]\cdot H_2O$



П 7. Термический анализ комплекса ГМДДЯК с алюминием $Na[AlL]\cdot 7H_2O$



П 8. Термический анализ комплекса ЭДДЯК с галлием $Na[GaX]\cdot 3\ H_2O$



П 9. Термический анализ комплекса ЭДДЯК с борной кислотой

$Na[B(OH)_3X]\cdot 4H_2O$