

На правах рукописи



Лукьянова Наталья Ивановна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ II-A И III-A ПОДГРУПП
С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ
И ЕЁ ГОМОЛОГАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТВЕРЬ – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный университет» на кафедре неорганической и аналитической химии

Научный руководитель –

Никольский Виктор Михайлович, доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Стрижов Николай Константинович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет», Институт пищевой и перерабатывающей промышленности, профессор кафедры стандартизации, метрологии и управления качеством

Чурсанов Юрий Валентинович, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», доцент кафедры химии химико-технологического факультета

Ведущая организация –

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «27» декабря 2018 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент



Феофанова М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. 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.

Установлено, что ЭДТА и ее соединения накапливаются в мировом океане в угрожающих количествах, т.к. практически не поддаются разложению и поэтому считаются опасными антропогенными загрязнителями окружающей среды.

Изучение комплексонов, в состав которых входят фрагменты янтарной кислоты при донорных атомах азота в качестве кислотных заместителей, таких как этилендиаминдиантарная кислота (ЭДДЯК) и гексаметилендиаминдиантарная кислота (ГМДДЯК), 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 и не нарушают экологического равновесия в природе.

Степень разработанности темы исследования. Комплексоны, производные янтарной кислоты (КПЯК) диаминного типа на сегодняшний день недостаточно изучены. Нами синтезирована и запатентована в качестве комплексона в 2014 году гексаметилендиаминдиантарная кислота, но её физико-химические свойства до настоящего времени практически не изучены. В литературе имеются более обширные данные об этилендиаминдиантарной кислоте и её комплексах со щелочноземельными металлами (ЩЗМ) и частично с элементами III-A подгруппы, являющимися сильными комплексообразователями, тогда как системные сведения по устойчивости комплексов как с ЭДДЯК, так и с ГМДДЯК с элементами III-A подгруппы практически отсутствуют, что делает тему данного исследования актуальной.

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-A и III-A подгруппы.

Для достижения цели были поставлены следующие взаимосвязанные задачи:

- синтез представителей комплексонов, производных янтарной кислоты;
- потенциометрическое исследование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах с привлечением методов математического моделирования, определение связи реакционной способности лигандов и устойчивости образующихся комплексов с их составом и условиями осуществления химического взаимодействия, свойств образующихся комплексов;
- синтез твердых комплексонатов элементов II-A и III-A-подгруппы с исследуемыми комплексонами;
- изучение методом атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК спектроскопии и термогравиметрии полученных твердых комплексонатов;
- исследование вопросов практического применения новых комплексонов в промышленности и сельском хозяйстве.

Методы исследований. Комплексообразование в водных растворах элементов II-A и III-A подгруппы с КПЯК исследовано методом рН-потенциометрического титрования. Математическая обработка рН-метрических кривых, усредненных из трех экспериментальных, была проведена с помощью специализированной программы расчета химических равновесий NewDALSFЕК (KCMSOft, 2000) (<http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/>).

Твердые комплексонаты исследованы методами ИК спектроскопии на FTIR спектрофотометре EQUINOX 55 фирмы Bruker и термического анализа 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.

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 комплексонов металлов II-A и III-A подгруппы с КПЯК.

Научная новизна результатов исследования. По данным потенциометрических измерений с применением современных методов компьютерного моделирования исследовано комплексообразование в водных растворах элементов II-A и III-A 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 комплексоны ГМДДЯК со ЩЗМ, бором, алюминием, галлием, а также комплекс ЭДДЯК с галлием и бором. С целью получения данных о строении синтезированных твердых комплексов проведено их исследование методами атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установленные концентрационные и термодинамические константы кислотно-основных равновесий ЭДДЯК и ГМДДЯК, а также константы устойчивости комплексов элементов II-A и III-A подгруппы в водном растворе пополняют базу справочных данных. Полученные величины констант устойчивости комплексов II-A и III-A элементов с КПЯК диаминового 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; 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.

Апробация работы. 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 непердельных 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.

Личный вклад автора. Автором работы самостоятельно синтезированы комплексоны – этилендиаминдиантарная кислота и гексаметилендиаминдиантарная кислота. Изучена устойчивость комплексов ЭДДЯК и ГМДДЯК в водном растворе с элементами II-A и III-A 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.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, иллюстрирована 35 рисунками, 19 таблицами. Состоит из введения, обзора литературы (3 главы), экспериментальной части и обсуждения результатов (2 главы), заключения, списка литературы, включающего 168 библиографическую ссылку. Диссертация имеет приложение объемом 20 страниц.

Содержание работы

В первой главе представлены и обсуждены литературные данные, посвященные синтезу и изучению комплексообразующей способности комплексонов, производных янтарной кислоты. Обоснована целесообразность исследования процессов комплексообразования этилендиамин- N,N' -диянтарной (H_4X) и гексаметилендиамин- N,N' -диянтарной (H_4L) кислот.

Во второй главе рассмотрены комплексообразующие свойства элементов II-A и III-A подгруппы с комплексоном моноаминного и диаминного типов.

В третьей главе дан обзор основных методов изучения комплексообразования в растворах и строения твердых комплексов, используемых в настоящей работе, а именно рН-потенциометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК спектроскопии и термогравиметрии. Обоснован выбор использованных методов для изучения комплексообразования элементов II-A и III-A подгруппы с КПЯК.

В четвертой главе описан синтез ЭДДЯК и ГМДДЯК, а также рассмотрены методики и результаты изучения комплексообразования в растворах.

Методом рН-потенциометрии были получены уточненные данные по концентрационным и термодинамическим константам диссоциации ГМДДЯК (табл.1). Эти данные были использованы для дальнейших расчетов. Была проведена сравнительная характеристика констант ступенчатой диссоциации комплексонов производных уксусной кислоты (КПУК) и комплексонов, производных янтарной кислоты при ионной силе 0,1(табл.2).

Таблица 1

Отрицательные логарифмы концентрационных и термодинамических ступенчатых констант кислотной диссоциации ГМДДЯК, 298 К.

pK_i	$I=0$	$I=0,1$	$I=0,4$	$I=0,6$
pK_1	$3,30 \pm 0,1$	$2,94 \pm 0,02$	$3,23 \pm 0,05$	$2,08 \pm 0,03$
pK_2	$4,08 \pm 0,02$	$3,88 \pm 0,03$	$5,08 \pm 0,05$	$4,11 \pm 0,02$
pK_3	$6,16 \pm 0,02$	$5,99 \pm 0,02$	$7,27 \pm 0,04$	$6,41 \pm 0,03$
pK_4	$10,34 \pm 0,16$	$10,25 \pm 0,01$	$10,19 \pm 0,02$	$9,94 \pm 0,03$

Таблица 2

Логарифмы констант ступенчатой диссоциации комплексонов, $I=0,1$; $T=298$ К.

pK	Комплексоны, производные уксусной кислоты					Комплексоны, производные янтарной кислоты	
	ЭДТА[1]	ТМДТА[1]	ДБАТА[2]	ПМДТА[3]	ГМДТА[1]	ЭДДЯК[4]	ГМДДЯК
pK_1	2,0	2,04	2,05	2,20	2,14	3,20	$2,94 \pm 0,02$
pK_2	2,77	2,70	2,67	2,70	2,72	3,8	$3,88 \pm 0,03$
pK_3	6,20	7,85	9,07	9,50	9,72	6,85	$5,99 \pm 0,02$
pK_4	10,21	10,25	10,60	10,45	10,74	10,23	$10,25 \pm 0,01$

[1] Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 51.

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

[3] Богдан Н.М. О выборе кальций-связывающих реагентов для растворения биоминеральных патологий // Проблемы экологии та охорони природи техногенного регіону. 2007. № 7. С. 174-182.

[4] Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 10. С. 1628.

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. 2).

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

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

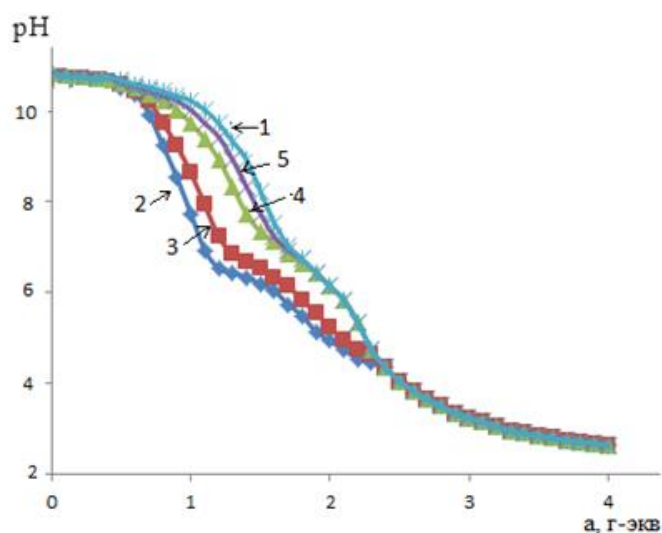


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования растворов: ГМДДЯК (1); ГМДДЯК с Mg^{2+} (2); с Ca^{2+} (3); с Sr^{2+} (4); с Ba^{2+} (5); $C_L = C_{Me} = 0,001$ М. $I = 0,1$. $T = 298$ К. а – количество эквивалентов кислоты, добавленных при титровании на 1 моль комплексона. На кривых титрования точки – эксперимент, линии – расчет.

В таблице 3 представлены и значения термодинамических констант устойчивости элементов II-A подгруппы с ГМДДЯК, а в таблице 4 приведены сравнительные данные по устойчивости комплексов ЦЗМ с КПУК и КПЯК при ионной силе $I = 0,1$ (KNO_3).

Таблица 3

Логарифмы констант образования ЦЗМ с ГМДДЯК в среде KNO_3 , 298К.

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

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. 3).

Таблица 4

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

Комплексон	Комплекс	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
ЭДТА	<i>МУ</i> [6]	8,69	10,57	7,78	8,63
	<i>МНУ</i> [5]	2,3	3,5	2,3	2,1
ТМДТА [5]	<i>МУ</i>	6,66 [3]	7,12 [3]	5,17	4,24
	<i>МНУ</i>	2,9	3,0	2,4	2,1
ДБАТА [5]	<i>МУ</i>	6,23	5,05	4,42	3,77
	<i>МНУ</i>	3,4	3,45	2,9	2,4
ПМДТА [5]	<i>МУ</i>	5,2 [7]	4,62 [3]		
	<i>МНУ</i>	3,6	3,6 [7]	2,7	2,4
ГМДТА [8]	<i>МУ</i>	3,36	3,28	2,40	2,11
	<i>МНУ</i>	4,21	4,15	3,57	2,80
ЭДДЯК [9]	<i>МУ</i>	5,95	4,44	3,00	2,35
	<i>МНУ</i>	2,63	2,50	1,90	1,53
ГМДДЯК	<i>МУ</i>	4,20±0,07	4,04±0,08	3,43±0,05	2,78±0,09
	<i>МНУ</i>	4,8±0,1	4,62±0,12	4,21±0,14	3,23±0,19

[3] Богдан Н. М. О выборе кальций-связывающих реагентов для растворения биоминеральных патологий // Проблемы экології та охорони природи техногенного регіону. – 2007. – № 7 – С. 174–182.

[5] Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 1970. – 417с.

[6] 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.

[7] Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 351с.

[8] Горелов И. П., Колосова М. Х. Журнал неорганической химии. 1969. Т. 14. № 10. С. 2687 – 2692.

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

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). Наибольшей прочностью обладают пятичленные хелатные циклы (у ЭДТА). Константы устойчивости иона магния в комплексах элементов II-A подгруппы с КПУК не укладываются в одну закономерность со всеми представителями этого типа комплексонов. С ростом ионного радиуса металлов наблюдается понижение устойчивости комплексов $\lg KMgL > \lg KCaL > \lg KSrL > \lg KBaL$ у комплексонов в ряду ДБАТА – ГМДТА (у КПУК) и ЭДДЯК – ГМДДЯК (у КПЯК). 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 (Sanchiz J., Esparza P., Dominguez S. et al.//Inorg. chem. acta. – 1999. –V.291. – P.158).

Исследование процессов рН-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. Кривые нейтрализации растворов (рис. 2-3), содержащих Me^{3+} и исследуемый лиганд, находятся в области более низких значений рН, чем кривые титрования растворов, содержащих только H_4L , следовательно, в системах $Me^{3+} - H_4L - H_2O$ протекают процессы комплексообразования.

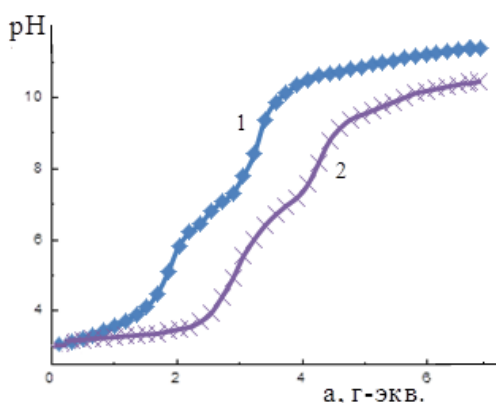


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов: ЭДДЯК (1); ЭДДЯК с Ga^{3+} (2). $I = 0,1$; $T = 298$ К.

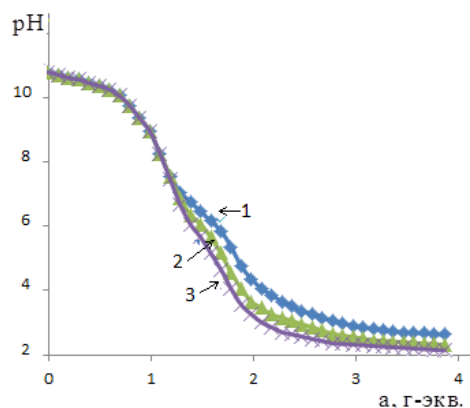


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования растворов: ГМДДЯК (1), ГМДДЯК с Al^{3+} (2); с Ga^{3+} (3). $I = 0,1$. $T = 298$ К.

Таблица 5

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

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

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

С увеличением метиленовой цепи между атомами азота устойчивость комплексов металлов III-A подгруппы ослабевает. Возрастание устойчивости комплексонов 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.

Протонированные комплексы являются ярко выраженными кислотами, их устойчивость существенно ниже, чем нормальных, так как, снижается дентатность исследуемых лигандов по аналогии с комплексом Ga^{3+} с ЭДТА, где протонированная ацетатная ветвь не участвует в комплексообразовании, а ее место в октаэдре ближайшего окружения галлия (III) занимает молекула воды.

Комплексообразования бора в воднолигандных растворах борной кислоты проводили рН-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.

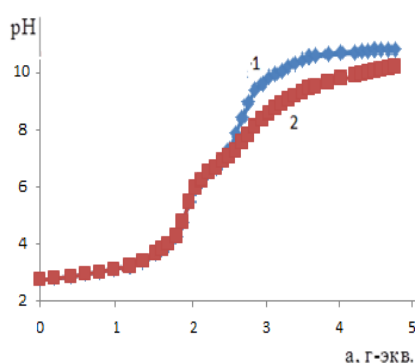


Рис. 4. Кривые титрования ЭДДЯК (1) и ЭДДЯК с $B(OH)_3$ (2).

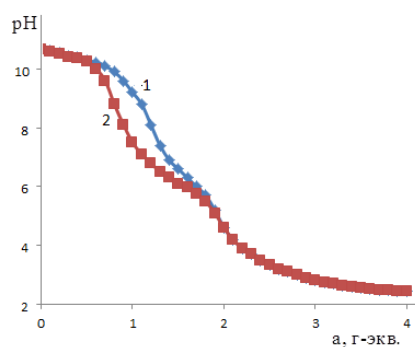


Рис. 5. Кривые титрования ГМДДЯК (1) и ГМДДЯК с $B(OH)_3$ (2).

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. Таким образом, взаимодействие борной кислоты с комплексом вполне реально вписывается в данную модель равновесий.

Таблица 6

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>I</i>			
	0	0,1	0,4	0,6
$B(OH)_3L^{4-}$	$3,83 \pm 1,1$	$3,64 \pm 0,1$	$2,77 \pm 1,14$	$2,46 \pm 0,2$
$B(OH)_3HL^{3-}$	-	-	-	-
ГМДДЯК				
$B(OH)_3L^{4-}$	$3,65 \pm 0,1$	$3,56 \pm 0,09$	$3,11 \pm 0,08$	$2,97 \pm 0,07$
$B(OH)_3HL^{3-}$	$12,50 \pm 0,2$	$12,34 \pm 0,1$	$11,76 \pm 0,15$	$11,48 \pm 0,17$

Увеличение числа метиленовых звеньев углеводородной цепи между атомами азота в молекулах ЭДДЯК и ГМДДЯК вызывает уменьшение устойчивости борной кислоты с исследуемыми комплексами (табл. 6).

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 алкилендиаминовыми фрагментами комплексона.

В пятой главе описывается синтез твердых комплексонатов элементов II-A и III-A подгруппы с КПЯК. Приведены результаты анализа комплексонатов и изучения их строения методами атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

По диаграммам концентрационного распределения комплексных форм были определены значения pH , при которых концентрация средних комплексов максимальна. Требуемое значение pH устанавливали добавлением необходимого количества $NaOH$ к исходным растворам.

На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерена концентрация синтезированных комплексонатов, а затем по формуле 1 рассчитана с учетом разведения:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot K \cdot 1000}{m}, \quad (1)$$

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;

m – навеска комплексоната металла, г.

Таблица 7

Концентрации элементов II-A и III-A подгрупп в комплексонатах ЭДДЯК и ГМДДЯК

Комплексон	Комплекс	С металла, мкг/л	С металла с учетом разведения, г/кг	Ошибка, %
ГМДДЯК	MgL	20,217	64,52	3,6
	CaL	22,122	105,37	1,8
	SrL	25,731	201,87	2,1
	BaL	33,717	283,3	3,1
	AlL	60,333	74,8	2,2
	GaL	46,964	136,4	1,1
	B(OH) ₃ L	4299,7	126,13	4,7
ЭДДЯК	B(OH) ₃ X	1148,3	177,24	3,5
	AlX	50,258	193,37	1,9
	GaX	41,826	81,14	2,5

Расчёт состава синтезированных твердых комплексов проводили следующим образом:

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

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 Me-лиганд 1:1.

В работе были исследованы ИК спектры ЭДДЯК и ГМДДЯК в форме кислот, солей натрия, а также их комплексов с элементами II-A и III-A подгрупп. Спектры комплексных соединений бора отличаются от спектров исходных продуктов индивидуальным набором пиков, которых нет ни в спектрах борной кислоты, ни в натриевых солях комплексонатов. Так, отсутствие полосы $\nu^{C=O}$ подтверждает на разрушение бетаиновой структуры в комплексе с борной кислотой. Более того, полоса поглощения $\approx 1100 \text{ см}^{-1}$ указывает на координацию атома азота ионом бора (для комплексонатов ЭДДЯК и ГМДДЯК с борной кислотой это п.п. 1088 см^{-1}). 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 и процессы комплексообразования протекают с образованием донорно-акцепторной связи между атомами азота и бора соответственно.

Таблица 8

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}	$\Delta\nu^{C-O}$ ($\nu_{as}-\nu_s$)	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	1109	824
$Na[MgL] \cdot 2H_2O$	1789	1658, 1579	1438, 1368	< 225	1024	836
$Na[CaL] \cdot 3H_2O$	1771	1660, 1578	1387	< 225	1007	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	864
H_4X	1725	1633	1397	236	1075	887
Na_4X		1608	1394	214	1066	861
$Na[AlX] \cdot 5H_2O$		1635	1385	250	1078	835
$Na[GaX] \cdot 3H_2O$		1649	1385	264	1106	836
$Na[B(OH)_3L] \cdot 6H_2O$		1665, 1572	1433	< 225	1088	854
$Na[B(OH)_3X] \cdot 4H_2O$		1630	1384	236	1088	863

В отличие ИК спектров ЭДДЯК у ГМДДЯК и её комплексов с металлами III-A группы в области частот $\nu_{as}^{C=O}$ находится не одна, а две полосы. Так полоса $\nu^{C=O}$ 1709 см^{-1} в спектрах не исчезает, а сливается с п. п. $\approx 1600\text{ см}^{-1}$, давая одну широкую раздвоенную полосу, которая свидетельствует об усилении координации ионизированных карбоксильных групп. Значение ν_{cp}^{C-N} ($\approx 1100\text{ см}^{-1}$) указывает на координацию атома азота ионом металла.

ИК спектры кристаллогидратов средних комплексов ЩЗМ металлов с ГМДДЯК сходны между собой. Полоса слабой интенсивности $\nu^{C=O}$, которая лежит в интервале $1754 - 1789\text{ см}^{-1}$ (табл. 8), т.е. она заметно смещена в область больших длин волн по сравнению с такой же полосой в спектре свободной ГМДДЯК (1709 см^{-1}) указывает на существование бетаиновой структуры. 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 комплексонатов полос, отвечающих за поглощение бетаиновой группы, служит наличие полосы около 1580 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям группы NH^+ .

Изучение твердых комплексонатов методом термогравиметрии* показало количество воды в синтезированных комплексах.

Таблица 9

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

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

* За проведение термического анализа благодарим отделение физико-химического анализа ЦКП ТвГУ и его руководителя к.х.н., доцента Рясенского С.С.

Комплексный анализ полученных данных дает предположение, 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. На основании этого были построены комплексы исследуемых элементов с КПЯК (рис. 6). 3D-модели были построены с использованием программного обеспечения ACDLABS 12.0.

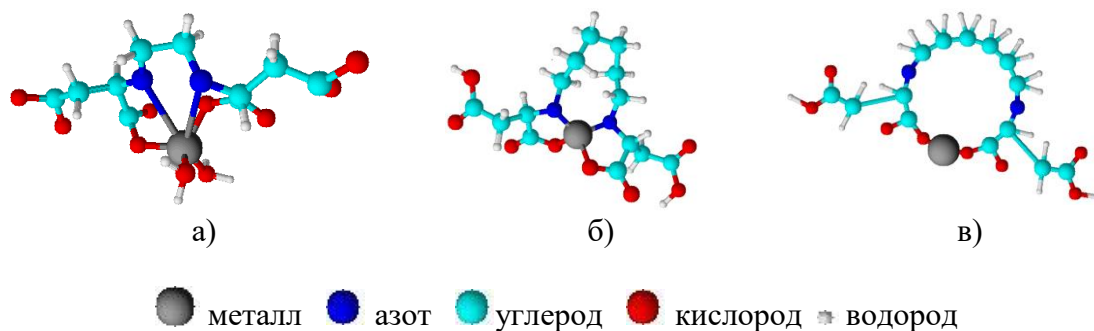


Рис. 6. Строение комплексонатов КПЯК с элементами II-A и III-A подгруппы: а) комплексонаты ЭДДЯК с алюминием и галлием, б) комплексонаты ГМДДЯК с алюминием и галлием, в) комплексонаты ГМДДЯК с магнием, кальцием, стронцием и барием.

ГМДДЯК и ЭДДЯК 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-этилендиаминдисукуцината (В-ЭДДЯК) на почвенную микрофлору и растительные организмы.

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

3. По данным рН-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-A 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-A и III-A 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-A и III-A подгрупп с изученными комплексонами.

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

9. Методом ИК спектроскопии изучено строение твердых комплексов элементов II-A и III-A 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-A 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 комплексонов.

12. Показано практическое применение гексаметилендиаминдиантарной и этилендиаминдиантарной 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 работ, в которых опубликованы основные положения 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, DOI: 1066-5285/16/6509-2206.

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.
- Никольский В.М., Лукьянова Н.И., Гюльханданьян Е.М., Логинова Е.С., Бреслер А.И. «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.
- Яковлев А.А., Логинова Е.С., Никольский В.М., Толкачева Л.Н.,

Лукьянова Н.И. «Термодинамические константы диссоциации иминодиянтарной кислоты и изменение физико-химических характеристик, вязущих» // Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т. 17, № 21, С. 141-142.

3 – Патенты:

- Пат. 2631229 Российская Федерация, МПК С 23 G 1/00, С 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 С 05 В 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 А 61 К 35/54, А 61 К 31/194, А 32 L 1/304, А 61 Р 3/02. Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиантарной 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 С 01 F 11/04, С 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.

Подписано в печать 25.10.2018. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,38. Тираж 100. Заказ № 552.
Редакционно-издательское управление
Тверского государственного университета.
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел. РИУ (4822) 35-60-63.