

УДК: 541.49 ГРНТИ: 31.17.29

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ША-ПОДГРУППЫ С БИОРАЗЛАГАЕМЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ НА ОСНОВЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

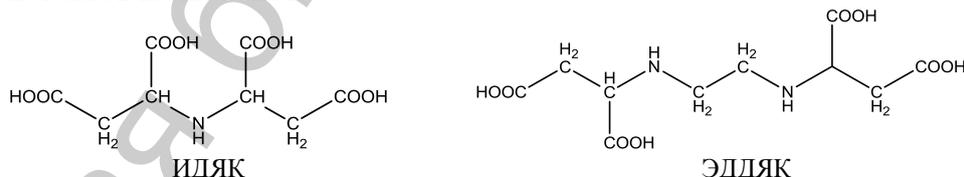
Л.Н. Толкачева, В.М. Никольский

Тверской государственной университет  
кафедра неорганической и аналитической химии

Синтезированы твердые иминодисукцинаты и этилендиаминдисукцинаты алюминия, галлия, индия и никеля. Проведены их ИК спектроскопическое и термогравиметрическое исследования. Сделаны выводы о характере связи «металл – лиганд» в комплексах, определена дентатность лигандов, предложено строение полученных комплексов.

**Ключевые слова:** комплексоны, комплексонаты, иминодиянтарная кислота, этилендиаминдиянтарная кислота, термогравиметрия, ИК спектроскопия

В связи с бурным развитием экономики с каждым годом растет влияние человека на окружающую среду и, как следствие, увеличивается количество экологических проблем. Одной из них является угрожающее накопление в окружающей среде трудно разрушающихся хелатирующих агентов, от применения которых современная промышленность отказаться уже не может. Особо актуальным является вопрос замены крайне устойчивых традиционных комплексонов на биологически разлагаемые и экологически безопасные комплексоны, которые по своим химическим свойствам будут сравнимы или лучше традиционных аналогов. Наше исследование посвящено таким новым комплексонам, а именно иминодиянтарной (ИДЯК) и этилендиаминдиянтарной (ЭДДЯК) кислотам и комплексам металлов на их основе.



Указанные соединения вызывают большой интерес во всем мире. Комплексы металлов на их основе способны усваиваться и перерабатываться микроорганизмами, растениями и животными. Попадая в окружающую среду, они не накапливаются, а распадаются с образованием безопасных продуктов, таких, как аминокислоты [1; 2]. В то же время они способны образовывать устойчивые комплексы с металлами, что обеспечивает широкие возможности по их использованию. Описаны возможности их применения в косметологии,

сельском хозяйстве, отбеливании целлюлозы, строительстве, очистке почв от тяжелых металлов и др.

Выявление взаимосвязи «структура – свойство» позволит определять стабильность комплексов, исходя из их структуры, и выявить новые возможности для их использования.

Константы устойчивости различных комплексов с металлами ША-подгруппы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Логарифмы констант устойчивости комплексов  $lg\beta$  при 298,2 К и ионной силе 0,1; реализуемая дентатность лигандов в комплексах и оптимальное значение рН ( $pH_{opt}$ ) существования комплексов в растворе

	ИДЯК			ЭДДЯК		
	$lg\beta$	Реализуемая дентатность	$pH_{opt}$	$log\beta$	Реализуемая дентатность	$pH_{opt}$
AlL	14,00 [3]	4	5,3	13,86 [4]	4	6
GaL	16,67[5]	4	4,3	14,59[6]	4	5
InL	16,32[7]	4	5,0	22,70[8]	6	6
$pK_4$	10,12 [4]			9,82 [5]		
Потенциальная дентатность	5			6		

Видно, что в некоторых случаях устойчивость комплексов для ИДЯК и ЭДДЯК практически равна, например в комплексах алюминия и галлия, тогда как в комплексах индия устойчивость комплексов с изученными лигандами отличается значительно. Эти отличия напрямую связаны со строением образующихся комплексных соединений. В нашей работе были синтезированы твердые комплексонаты металлов, которые были подвергнуты ИК-спектроскопическому и термогравиметрическому исследованию. В результате этих исследований были сделаны выводы о различиях в строении комплексов ИДЯК и ЭДДЯК с металлами ША-подгруппы.

#### **Экспериментальная часть**

ЭДДЯК синтезировали взаимодействием этилендиамина с малеиновой кислотой [3]. ИДЯК синтезировали взаимодействием аспарагиновой кислоты с малеиновой кислотой [4]. Средние комплексонаты металлов были получены смешением растворов нитратов металлов с растворами натриевых солей комплексонов в эквивалентных количествах. Добавлением необходимого количества NaOH к исходным растворам устанавливали значения  $pH_{opt}$ , при котором концентрация средних комплексов максимальна. По диаграммам концентрационного распределения комплексных форм, которые были построены по данным констант устойчивости комплексов с помощью методов математического моделирования, определяли  $pH_{opt}$  (табл.1). Примеры таких диаграмм приведены в работах [4–6].

Полученные растворы упаривали на воздухе. Комплексопаты галлия кристаллизовались в виде ромбов, комплексопаты индия – в виде аморфного порошка, алюминиевые комплексы образовывали гомогенный твердый прозрачный слой на дне, который для анализа переводили в порошкообразное состояние. Низкая растворимость комплексопатов в этаноле в некоторых случаях позволяет ускорить выделение осадков из растворов. Еще лучше для этой цели использовать метанол, при добавлении которого к исходной смеси выпадают осадки комплексопатов.

О составе комплексов судили по содержанию металла, которое определяли методом комплексометрического титрования [7] после предварительного разрушения комплексопатов нагреванием их в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Анализ показал, что нами были получены средние комплексы. Количество кристаллизационной воды определяли исходя из результатов термического анализа.

ИК спектры снимали на FT-IR спектрофотометре EQUINOX 55 фирмы Bruker. Образцы для съемки ИК спектров готовили в виде таблеток, которые прессовали из смеси исследуемого вещества и  $\text{KBr}$ . ИК спектры снимали в диапазоне  $450 - 7500 \text{ см}^{-1}$ , однако прежде всего рассматривали область  $450 - 1800 \text{ см}^{-1}$ , поскольку именно в ней присутствуют полосы поглощения, принадлежащие группам  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O}$  и  $\text{C-N}$  и являющиеся основным источником информации об исследуемых комплексах.

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

### ***Результаты и их обсуждение***

*ИК-спектроскопия.* Были получены и исследованы ИК-спектры ИДЯК и ЭДДЯК в форме кислот, солей натрия, а также их комплексов с металлами. Характеристические частоты важнейших полос, полученные в результате расшифровки снятых спектров, представлены в табл. 2

При интерпретации ИК-спектров изученных комплексов или самих комплексонов, а также их натриевых солей использовался эмпирический метод характеристических частот. При обсуждении характера связи в комплексопатах металлов на основе данных, полученных с помощью ИК-спектров, исходили из соотношения положений тех или иных полос поглощения в спектре данного комплексопата в сравнении со спектрами свободного комплексона, как соединения с наиболее ковалентной связью, или спектрами его соли  $\text{Na}_4\text{L}$ , как соединения с наиболее ионной связью.

Таблица 2

Важнейшие характеристические частоты ИК спектров ИДЯК ( $H_4X$ ) ЭДДЯК ( $H_4Y$ ) их натриевых солей и комплексонатов металлов IIIA-подгруппы ( $cm^{-1}$ )

Соединение	$\nu^{C=O}$	$\nu_{as}^{C-O^-}$	$\nu_s^{C-O^-}$	$\Delta\nu^{C-O^-}$ ( $\nu_{as}-\nu_s$ )	$\nu^{C-N}$
$H_4X$	1734	1678	1396	268	1095, 1057
$Na_4X$		1615	1399	216	1093, 1059
$Na[AlX] \cdot 4H_2O$		1633	1398	235	1111
$Na[GaX] \cdot 0,5H_2O$		1630	1378	252	1089
$Na[InX] \cdot 0,5H_2O$		1630	1381	250	1070
$H_4Y$	1722	1633	1392	241	1066, 1038
$Na_4Y$		1608	1394	214	1066, 1039
$Na[AlY] \cdot 5H_2O$		1637	1385	252	1049

Для COOH групп характерны интенсивные полосы поглощения в области  $1700-1750\text{ см}^{-1}$  ( $\nu^{C=O}$ ); для COO<sup>-</sup> групп  $1570-1590\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{as}^{C-O^-}$ ) и  $1400-1420\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s^{C-O^-}$ ). ИК-спектроскопия является очень надёжным методом обнаружения в молекулах изучаемых соединений как групп COOH, так и COO<sup>-</sup> групп.

По значению  $\nu_{as}^{C-O^-}$  оценивается характер связи Me-O [8]. В случае преимущественно ионного характера связи Me-O значения  $\nu_{as}^{C-O^-}$  лежат в области  $1580-1610\text{ см}^{-1}$ , в случае ковалентного характера связи – в области  $>1625\text{ см}^{-1}$ . Если значения  $\nu_{as}^{C-O^-}$  лежат в пределах  $1610-1625\text{ см}^{-1}$ , то связи имеют ковалентную составляющую. Кроме этого можно оценивать характер связей COO<sup>-</sup>-Me по разности  $\Delta\nu = \nu_{as}^{C-O^-} - \nu_s^{C-O^-}$ : если  $\Delta\nu > 225\text{ см}^{-1}$ , то связи преимущественно ковалентные, если  $\Delta\nu < 225\text{ см}^{-1}$ , то связи преимущественно ионные.

Представляет интерес оценка характера связей «металл-лиганд» в комплексных соединениях металлов III-A группы. По значению  $\nu_{as}^{C-O^-} > 1625\text{ см}^{-1}$  определяем преимущественно ковалентный характер связи Me-O для комплексов алюминия, галлия и индия. По разности  $\Delta\nu$  видно, что в комплексах галлия и индия связь Me-O носит более ковалентный характер, чем в комплексах алюминия.

*Термогравиметрия.* Полезную информацию о строении комплексов, дентатности лиганда и координационном числе иона металла дает дифференциация числа молекул внутри- и внешнесферной воды. Это удастся сделать по результатам изучения процессов дегидратации кристаллогидратов комплексных соединений. Результаты термогравиметрического исследования представлены в табл. 3.

Наиболее наглядную картину представляет дегидратация комплексонатов Al(III) с ЭДДЯК. При нагревании этого комплексоната дегидратация протекает в два этапа, что указывает на различную прочность связи молекул воды с комплексом. После отщепления трех

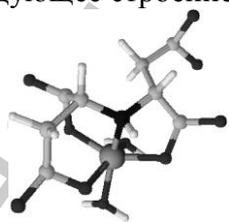
молекул воды при температуре до 140°C еще две молекулы воды удерживаются комплексом до 270°C. Можно допустить, что две молекулы воды находятся во внутренней сфере комплекса и связаны с металлом координационно. Исходя из того, что координационное число алюминия равно шести и учитывая количество внутрисферной воды, получаем реализуемую дентатность ЭДДЯК в этом комплексе, равную четырем. Учитывая равенство констант устойчивости комплексов ЭДДЯК и ИДЯК с алюминием, можно сделать заключение о том, что и второй изучаемый нами комплексон (ИДЯК) реализует в комплексах с алюминием дентатность, равную четырем.

Таблица 3  
Термическая устойчивость некоторых комплексонатов ИДЯК (H<sub>4</sub>X) и ЭДДЯК (H<sub>4</sub>Y)

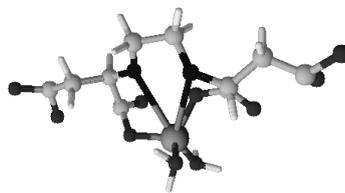
Соединение	Температура дегидратации, °С		Температура разложения, °С
	1 стадия	2 стадия	
Na[AlY]·5H <sub>2</sub> O	80 - 140 (3H <sub>2</sub> O)	270 - 300 (2H <sub>2</sub> O)	370
Na[AlX]·4H <sub>2</sub> O	60 - 130 (4H <sub>2</sub> O)	-	355
Na[GaX]·0,5H <sub>2</sub> O	40 - 130 (0,5H <sub>2</sub> O)	-	260
Na[InX]·0,5H <sub>2</sub> O	50 - 110 (0,5H <sub>2</sub> O)	-	220

Сравнивая константы устойчивости комплексов ЭДДЯК и ИДЯК с соответствующими металлами с учетом результатов изучения их термической устойчивости, можно сделать вывод, что дентатность ЭДДЯК для ее комплексов в ряду от алюминия к индию увеличивается от четырех у комплексов алюминия и галлия до шести у комплексов индия. Этим объясняется резкое увеличение устойчивости комплексов индия по сравнению с комплексами алюминия. Для ИДЯК резкого изменения устойчивости комплексов с изученными металлами не наблюдается. Это позволяет сделать вывод о том, что в изученных комплексах она ведет себя как тетрадентатный лиганд.

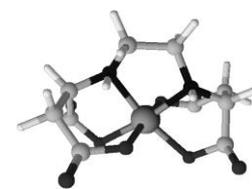
Полученные нами результаты изучения устойчивости комплексов ЭДДЯК и ИДЯК с металлами IIIA-подгруппы позволяют предположить следующее строение комплексов:



Комплексы ИДЯК со всеми изученными металлами



Комплексы ЭДДЯК с Al<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup>



Комплекс ЭДДЯК с In<sup>3+</sup>

3D-модели были построены с использованием программного обеспечения ACDLABS 12.0 [9].

Таким образом, там, где ЭДДЯК удается реализовать свое преимущество в замыкании большего числа циклов, устойчивость его комплексов выше, например в комплексах с индием. В комплексах, где из-за стерических факторов это невозможно и денатность ИДЯК и ЭДДЯК одинакова, устойчивость комплексов с ИДЯК выше за счет большей основности атома азота этого комплексона.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 гг.» (проект № 14.В37.21.0653) и гранта Тверского государственного университета на проведение аспирантами и молодыми учеными научно-исследовательских работ (договор от 01.10.2012). Авторы выражают благодарность за оказанную помощь в проведении исследований отделению физико-химического анализа ЦКП ТвГУ, его руководителю к.х.н. доценту С.С. Рясенскому и зав. лабораторией спектроскопии к.х.н. С.Д. Хижняк.

### Список литературы

1. Nikolskiy V.M.; Tolkacheva L.N.; Khalyapina Ya.M.; Smirnova T.I.; Yakovlev A.A. // Chemistry journal of Moldova. 2012. V.7, № 1. P.104–106.
2. Huvnen H., Orama M., Saarinen H., Aksela R. // Green Chemistry. 2003. № 5, P. 410 – 414.
3. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М. и др. // Журн. общей химии. 1979. Т. 49, № 3, С. 659.
4. Толкачева Л.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2012. Т.86. № 3. С. 466 – 469.
5. Толкачева Л.Н. // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 3; (URL: [www.science-education.ru/97-4710](http://www.science-education.ru/97-4710))
6. Толкачева Л.Н. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Тверь.: ТвГУ, 2012. 24 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 277 с.
8. Координационная химия редкоземельных элементов. /под ред. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. М.: Изд. МГУ, 1979. 259 с.
9. [http://www.acdlabs.com/products/draw\\_nom/draw/chemsketch](http://www.acdlabs.com/products/draw_nom/draw/chemsketch)

**STUDY OF SOLID METAL COMPLEX IIIA-SUBGROUP WITH BIODEGRADABLE CHELATORS DERIVATIVE SUCCINIC ACID**

**L.N. Tolkacheva, V.M. Nikolskiy**

Tver State University  
*Department of Inorganic and Analytical Chemistry*

The solid iminodisuccinates and ethylenediaminedisuccinates of aluminum, gallium and indium were synthesized. Their IR spectroscopic and thermogravimetric studies were performed. The conclusions about the nature of the metal - ligand bonds in complexes were made; the denticity of the ligands was determined; the structure of the obtained complexes was proposed.

**Keywords:** *complexons, complexonates, iminodisuccinic acid, ethylenediaminedisuccinic acid, thermogravimetry, IR spectroscopy.*

Об авторах:

ТОЛКАЧЕВА Людмила Николаевна – кандидат химических наук, ведущий инженер химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [varlamova.l@mail.ru](mailto:varlamova.l@mail.ru)

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: [p000797@tversu.ru](mailto:p000797@tversu.ru)