

На правах рукописи



Биберина Евгения Сергеевна

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 3D-МЕТАЛЛОВ С L-, D-
ФОРМАМИ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ И L-N-
(КАРБОКСИМЕТИЛ)ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

– 5 ДЕК 2018

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 – доктор химических наук, профессор,
Никольский Виктор Михайлович

Официальные оппоненты: **Черкасова Татьяна Григорьевна**,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Кузбасский государственный
технический университет им. Горбачева»,
директор института химических и нефтегазовых
технологий

Соболев Александр Евгеньевич,
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 «Кубанский государственный
технологический университет»

Защита состоится «27» декабря 2018 г. в 15.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок,
35, ауд. 226.

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 темы исследования: в работе установлена связь реакционной способности оптических изомеров комплексонов моноаминного типа с их строением, изучен процесс комплексообразования этих комплексонов с некоторыми 3d-металлами. Полученные результаты позволили не только выявить особенности физико-химических характеристик новых комплексонов, но и оценить влияние природы катионов металлов на процессы комплексообразования, что в свою очередь даст возможность установить сферы практического использования изученных оптических изомеров комплексонов. Так, например, в медицине различия в химическом средстве лекарственных препаратов исключительно важны, так как позволяют избирательно воздействовать, например, на токсический металл, не нарушая гомеостаз эндогенных катионов в живом организме. Наиболее широко используемые комплексоны этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтиленetriаминпентауксусная кислота (ДТПА), диаминодиэтилгликолевый эфир-тетрауксусная кислота (ДЭЭТА), 1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота (ЦГДТА) предоставляют в этом смысле малые возможности, хотя и проявляют некоторую специфику в отношении отдельных металлов. Из литературы известны токсические явления при отравлении соединениями никеля. В то же время исследования по ускорению выведения его из организма малочисленны. Для целей снижения содержания в тканях и выведения из организма избыточной меди эти комплексоны оказались малоэффективными при лечении как животных, так и людей. Такие комплексоны, как ЭДТА, ДТПА, успешно конкурируют с эритроцитами за металл, но оказывают большое побочное воздействие на организм. Полученные нами фундаментальные результаты исследования могут оказаться полезными для различных отраслей знаний, в том числе и для медицины.

Степень разработанности темы исследования: Впервые осуществлен синтез оптических изомеров комплексонов моноаминного типа взаимодействием хлоруксусной кислоты с дикарбоновыми аминокислотами: L-

аспарагиновой (L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, L-КМАК), D-аспарагиновой (D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота, D-КМАК) и L-глутаминовой (L-N-(карбоксиметил)глутаминовая кислота, L-КМГК). Для полученных комплексонов установлены кислотно-основные характеристики, а также изучены их комплексообразующие свойства с ионами 3d-металлов.

Цели и задачи исследования: Целью диссертационного исследования является изучение физико-химических свойств оптических изомеров моноаминовых комплексонов и их комплексов с 3d-металлами, изучение количественных зависимостей между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Для достижения этой цели были поставлены следующие взаимосвязанные задачи:

- синтез оптических изомеров комплексонов, производных янтарной и глутаровой кислоты, и их идентификация;
- определение кислотно-основных характеристик синтезированных комплексонов и исходных аминокислот;
- потенциометрическое исследование процессов комплексообразования синтезированных комплексонов с ионами: Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах с привлечением методов математического моделирования, определение состава и свойств, образующихся комплексов;
- синтез твердых комплексонатов 3d-металлов с исследуемыми комплексонами;
- изучение состава синтезированных комплексонатов методами, термогравиметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии;
- изучение строения оптических изомеров синтезированных комплексонов и их комплексонатов с Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , а также изомеров исходных аминокислот методом ИК спектроскопии.

Научная новизна: В результате использования оригинальных методик синтеза впервые получены оптические изомеры комплексонов, производных янтарной и глутаровой кислот (L- и D-формы). Определены их кислотно-

основные характеристики, установлены закономерности протекания реакций комплексообразования в системах комплексонов - металл в водных растворах, определены области существования и устойчивость обнаруженных комплексов.

Выделены твёрдые комплексонаты L-, D-KMAK и L-KMGK с Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Проведено атомно-абсорбционное, и термогравиметрическое изучение состава твёрдых комплексов и получены данные об их строении.

Изучено строение оптических изомеров комплексонов, их комплексонатов и изомеров исходных аминокислот методом ИК-спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость диссертации: Установлена зависимость физико-химических свойств оптических изомеров комплексонов моноаминного типа от их пространственного строения и состава. Полученные результаты исследования пополняют базу данных по комплексонам, производным янтарной и глутаровой кислот. Установленные особенности свойств оптических изомеров комплексонов моноаминного типа, информация о составе и устойчивости их комплексов с ионами 3d-металлов могут быть использованы в процессах разработки аналитических методов для комплексонометрии, создания специфических сорбентов для разделения рацематов органических соединений, а также для создания высокоэффективных лекарственных средств.

Показано практическое применение синтезированных комплексонов в промышленности, медицине и сельском хозяйстве получением 13 патентов РФ на изобретения и полезные модели.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования кислотно-основных характеристик новых комплексонов и процессов их комплексообразования с 3d-металлами в водных растворах;
- закономерности изменения кислотно-основных характеристик созданных комплексонов и устойчивости их комплексов с 3d-металлами в

зависимости от размеров ионов-комплексобразователей, состава и строения комплексонов;

- результаты изучения состава и термической устойчивости твердых комплексонов 3d-металлов с оптическими изомерами комплексонов;

- возможности практического применения комплексонов, производных янтарной кислоты.

Степень достоверности и апробация результатов:

- достоверность результатов обеспечивается использованием современных физико-химических методов анализа, выполненных на поверяемом оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности, согласованностью и общепринятыми научными положениями и известными литературными данными;

- по результатам исследований опубликовано 9 статей, из них 3 статьи в изданиях, индексируемых в системах цитирования Web of Science, Scopus и 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

- основные положения диссертации доложены на: International Congress on Heterocyclic Chemistry «KOST-2015» dedicated to 100 years anniversary of professor Alexei Kost, Moscow, 2015 г.; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г.; V и VII Международных научных конференциях «Химическая термодинамика и кинетика», Тверь, 2016, 2018 гг.; XXVI (Москва, 2014) и XXVIII (Нижний Новгород, 2017) Международных Чугаевских конференциях по координационной химии; 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.; Евразийских экономических форумах молодежи «Eurasia Green», Екатеринбург, 2014 и 2015 гг.; Международной научно-практической конференции «Проблемы товароснабжения населения: товароведение и экспертиза, технологии производства и безопасность сельскохозяйственной продукции», Тверь, 2014 г.;

VIII и IX Международных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 2014 и 2016 гг.; Всероссийской конференции с международным участием «Современные достижения химии неперекрещенных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов», посвященная научному наследию М.Г. Кучерова, Санкт-Петербург, 2014 г.; Третьей всероссийской (с международным участием) научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2014 г.; XXIV, XXV, XXVIII Российских научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2014, 2015, 2018 гг.; Международной конференции «Чистая вода. Опыт реализации инновационных проектов в рамках федеральных целевых программ Минобрнауки России», Москва, 2014 г.; XXI, XXII, XXIII Каргинских чтений с международным участием, Тверь, 2014, 2015, 2016 гг.; IV Всероссийской конференции и школе для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности», Таганрог, 2015 г.; XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 2015 г.; Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2014-2018 гг.; Второго междисциплинарного симпозиума и молодежного форума по медицинской, органической и биологической химии Крым, п. Новый свет, 2015 г.; Итоговой Всероссийской научно-практической конференции по программе «УМНИК», Тверь, 2015 г.; Всероссийском конкурсе молодежных проектов, направленных на развитие регионов Российской Федерации «ПРО: Регион - 2015» г. Севастополь; X, XI Всероссийской интерактивной (с международным участием) конференции молодых ученых, Саратов, 2015, 2016 гг.; V Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химической науки и фармации», Чебоксары, 2016 г.; RTAC-2016, Санкт-Петербург; Международной научной конференции государств-членов ОДКБ, Ереван, 2016 г.; «Водном форуме БРИКС», Москва, 2016 г.; I и II Всероссийских молодежных школах-конференциях «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2016, 2017

гг.; Российской конференции «Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности России», Москва, 2016 г.; «ЭМА-2016», Екатеринбург, 2016 г.; IV Всероссийской студенческой конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 2017 г.; «МОБИ-Хим-Фарм- 2017», Севастополь.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме диссертационной работы. Представлен литературный обзор синтеза и свойств комплексонов, производных дикарбоновых кислот, и их комплексонов металлов, обсуждается связь между константой диссоциации и строением вещества.

Во второй главе описаны физико-химические методы исследования комплексонов и их комплексов: исследование кислотно-основного равновесия в растворах комплексонов, исследование процессов комплексообразования в растворах, поляриметрический метод изучения природы вещества, метод атомно-абсорбционной спектрометрии, метод дифференциальной термogrавиметрии, метод ИК-спектроскопии.

В третьей главе описаны приборы и методики проведения экспериментальных исследований. Для проведения эксперимента использовалось современное оборудование такое, как:

Элементный анализатор Епго ЕА3028-НТ для одновременного определения C, H, N: точность анализа составляет не менее 0,3% по углероду и 0,2% по азоту и водороду. Элементный анализ необходим для специалистов в области органического синтеза, в анализе углей, коксов и продуктов переработки нефти, продуктов питания, растительных и синтетических волокон, полимерных материалов.

Поляриметр круговой СМ-3 БШ2.855.052 с набором кювет 100 мм БШ5.999.088 и 200 мм БШ5.999.088-01: диапазон измерений от 0 до $\pm 35^\circ$, основная погрешность поляриметра, не более $\pm 0,04^\circ$, диапазон показаний угла вращения плоскости поляризации 0 – 360° , чувствительность поляриметра $0,04^\circ$.

Микропроцессорный лабораторный pH-метр «Hanna instruments» HI 2210 с комбинированным заполняемым стеклянным pH-электродом HI 1131В: диапазон pH -2,00 - 16,00, разрешение pH 0,01, погрешность $\pm 0,03$.

Атомно-абсорбционный (АА) спектрометр «Квант-З.ЭТА-1»: максимальная температура печи атомизатора не менее 2800°C , предел определения никеля, меди и цинка не более 0,1 мкг/л, предел допускаемой относительной не исключённой систематической погрешности измерения концентрации $\pm 7\%$.

Дифференциальный сканирующий калориметр STA 449F фирмы «NETZSCH»: диапазон показаний температур $25-1600^\circ\text{C}$, Пределы допускаемой относительной погрешности измерений температуры $\pm 1,5\%$.

ИК Фурье-спектрометр ФСМ 1202 ООО «Инфраспек»: спектральный диапазон $400-7800\text{ см}^{-1}$, предназначен для проведения рутинных измерений и научных исследований в средней инфракрасной области спектра. В основе спектрометра лежит интерферометр типа Майкельсона (двухлучевой интерферометр), с самокомпенсацией, не требующий динамической юстировки.

В четвертой главе описан направленный синтез и физические свойства L-, D- изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и L-изомера N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты. Рассмотрены методики и результаты изучения комплексообразования в растворах.

Поляриметрическим методом идентифицированы синтезированные изомеры комплексонов и вычислена величина удельного вращения $[\alpha]$ для веществ, находящихся в растворе.

Таблица 1.

Условия снятия показаний углов вращений плоскости поляризации

Вещество	Концентрация р-ра, %	α_0	$[\alpha]$
L-KMAK	2	0	+24°
D-KMAK	2	0	-[26-30]°
L-KMGK	1	0	+{32-36}°
L-Asp*	2	-	+20°
D-Asp*	2	-	-[22-26]°
L-Glu*	1	-	+{28-32}°

*Данные значений удельного вращения аминокислот взяты из паспорта производителя.

α_0 – угол вращения плоскости поляризации воды

$[\alpha]$ – удельное вращение плоскости поляризации исследуемого раствора

Из табл. 1 видно, что величина удельного вращения для L-Asp и D-Asp отличается на 2-6 градусов, аналогично и для величин удельного вращения L-KMAK и D-KMAK. В свою очередь значения удельного вращения L-Glu выше значений L-Asp на 8-12 градусов. Исходя из этих наблюдений можно сделать вывод о том, что с увеличением цепи на одну метиленовую группу увеличивается и удельное вращение, а для оптических изомеров одной и той же молекулы свет, поляризованный по кругу вправо и влево, различается по интенсивности поглощения.

Методом рН-метрического титрования получены данные для расчета концентрационных констант равновесия в водных растворах оптических изомеров комплексонов и исходных аминокислот.

Таблица 2.

Отрицательные логарифмы констант ступенчатой диссоциации лигандов

КМАК, КМГК, Asp, Glu

	Лиганд				
	L-КМАК	D-КМАК	L-asg	D-asg	L-КМГК
I=0,1					
pk_1	$2,79 \pm 0,04$	$2,04 \pm 0,06$	$1,88 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,06$	$2,67 \pm 0,05$
pk_2	$3,80 \pm 0,07$	$4,32 \pm 0,07$	$2,90 \pm 0,08$	$4,94 \pm 0,03$	$3,86 \pm 0,01$
pk_3	$10,06 \pm 0,03$	$9,63 \pm 0,02$	$10,04 \pm 0,03$	$9,27 \pm 0,05$	$9,59 \pm 0,06$
I=0,5					
pk_1	$2,78 \pm 0,07$	$2,01 \pm 0,05$	$1,86 \pm 0,07$	$1,80 \pm 0,02$	$2,63 \pm 0,04$
pk_2	$3,76 \pm 0,05$	$4,07 \pm 0,04$	$2,86 \pm 0,04$	$4,83 \pm 0,06$	$3,79 \pm 0,05$
pk_3	$9,86 \pm 0,01$	$9,48 \pm 0,02$	$10,01 \pm 0,05$	$9,18 \pm 0,08$	$9,57 \pm 0,02$
I=1,0					
pk_1	$2,72 \pm 0,05$	$1,97 \pm 0,03$	$1,82 \pm 0,07$	$1,76 \pm 0,08$	$2,61 \pm 0,06$
pk_2	$3,63 \pm 0,04$	$4,01 \pm 0,04$	$2,80 \pm 0,06$	$4,79 \pm 0,05$	$3,72 \pm 0,02$
pk_3	$9,84 \pm 0,06$	$9,45 \pm 0,01$	$9,99 \pm 0,03$	$9,14 \pm 0,01$	$9,54 \pm 0,05$

Из табл. 2, видно, что комплексоны образуют бетаиновую структуру в водных растворах. На это указывает отличие величин pK_n (где n – основность комплексона (H_nL)) от предыдущих значений на несколько единиц.

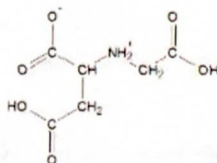


Рис. 1. Цвиттер-ионная структура молекулы КМАК.

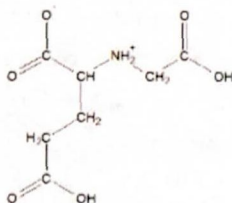


Рис. 2. Цвиттер-ионная структура молекулы КМГК.

В процессе анализа результатов изучения процессов диссоциации оптических изомеров комплексонов, представленных в табл. 4.3.1 сделан вывод, что основность донорных атомов азота отличается у D- и L-изомеров. Так, например, у L-КМАК pK_3 выше на 0,43 единицы, чем у D-КМАК, аналогичная закономерность наблюдается у L-asp pK_2 выше на 0,77, чем у D-asp.

Исследование процессов комплексообразования ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с оптическими изомерами комплексонов проводили рН-потенциометрическим титрованием.

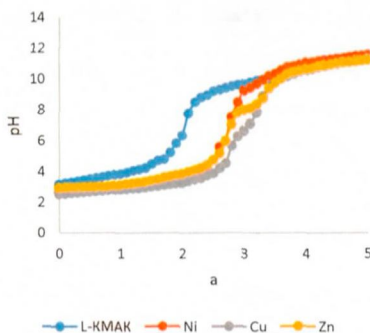


Рис. 3. Кривая нейтрализации L-КМАК с ионами металлов при $I=0,1$ (a - число моль щелочи, добавленных в расчете на 1 моль комплексона).

Из рис. 3 видно, что для всех изомеров в области значений до скачка pH кривые нейтрализации в присутствии ионов 3d-металлов совпадают с кривыми нейтрализации свободных комплексонов. Такое совпадение указывает на отсутствие процессов комплексообразования, а несовпадение кривых титрования в области, где происходит возрастание pH, а комплексон существует в основном в виде свободного лиганда, указывает на образование комплексонов металлов.

Таблица 3.

Логарифмы констант устойчивости комплексов 3d-элементов с L-КМАК (X), D-КМАК (Y), L-КМГК (Z), $t=25^{\circ}\text{C}$, при $I=0,1$

Комплексы*	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
MeX	$10,49 \pm 0,03$	$12,63 \pm 0,04$	$9,09 \pm 0,08$
MeY	$9,96 \pm 0,05$	$11,09 \pm 0,02$	$8,52 \pm 0,09$
MeZ	$9,11 \pm 0,03$	$10,77 \pm 0,05$	$7,35 \pm 0,07$
MeX_2	$16,11 \pm 0,2$	$16,78 \pm 0,04$	$12,34 \pm 0,05$
MeY_2	$14,96 \pm 0,1$	$15,44 \pm 0,05$	$11,29 \pm 0,06$
MeZ_2	$14,19 \pm 0,05$	$14,85 \pm 0,05$	$10,21 \pm 0,05$
MeHX	$15,09 \pm 0,04$	$16,69 \pm 0,02$	$12,29 \pm 0,03$
MeHY	$13,62 \pm 0,03$	$14,97 \pm 0,06$	$13,64 \pm 0,05$
MeHZ	$12,70 \pm 0,05$	$13,21 \pm 0,05$	$11,59 \pm 0,05$

*Заряды анионов опущены

Из таблицы 3 видно, что устойчивость комплексов 3d-металлов изменяется с присоединением к аспарагиновой и глутаминовой кислотам одной ацетатной группировки (все формы КМАК и КМГК). Стабильный рост устойчивости комплексов на 1,5–2 порядка однозначно определяется ростом дентатности изученных соединений, например, от комплексов меди с D-КМАК к комплексам меди с L-КМАК.

Для комплексов всех комплексонатов с ионами 3d-металлов изменение устойчивости согласуется с уменьшением атомного радиуса в ряду Ирвинга – Вильямса $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ и объясняется стабилизацией комплексов в поле азот- и кислородосодержащих лигандов по сравнению с акваионами.

В пятой главе описывается синтез твердых комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с L-, D-КМАК и L-КМГК. Изучение состава комплексов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с L-, D-КМАК и L-КМГК методами атомно-абсорбционной спектрометрии, термогравиметрической, ИК-спектроскопией. Основанные выводы, сделанные по результатам анализа этими методами на рис. 4 и 5 представлены возможные структурные формулы комплексов оптических изомеров новых комплексонатов.

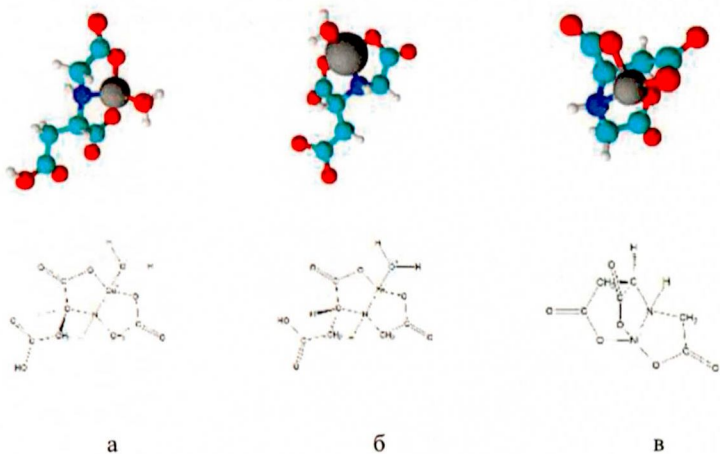


Рис. 4. Структурные формулы комплексов $\text{Cu}+\text{D-KMAK}$ (а), $\text{Zn}+\text{D-KMAK}$ (б), $\text{Ni}+\text{D-KMAK}$ (в).

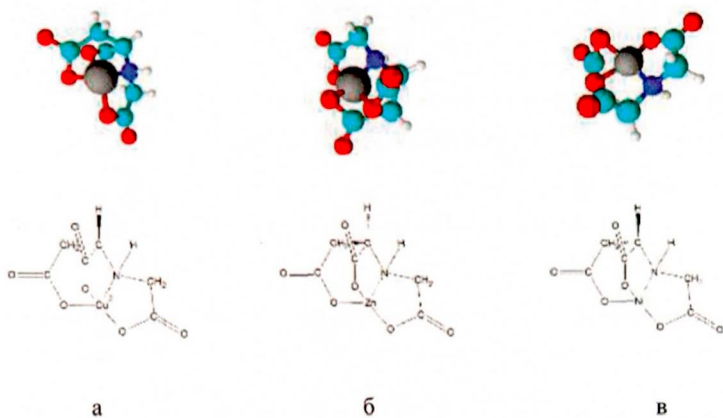


Рис. 5. Структурные формулы комплексов $\text{Cu}+\text{L-KMAK}$ (а), $\text{Zn}+\text{L-KMAK}$ (б), $\text{Ni}+\text{L-KMAK}$ (в).

Заключение

1. Синтезированы и идентифицированы L- и D-изомеры N-(карбоксиметил)аспарагиновой (L-КМАК, D-КМАК) и L-изомер N-(карбоксиметил)глутаминовой кислот (L-КМГК).

2. Методом pH-потенциометрического титрования определены константы кислотной диссоциации всех синтезированных комплексонов и исходных аминокислот. Рассчитаны концентрационные и термодинамические константы диссоциации. Показано, что все исследованные комплексоны в водных растворах имеют бетанновую структуру.

3. Установлено, что основность донорных атомов азота увеличивается с ростом углеродной цепи кислотных остатков и отличается у D- и L-изомеров (у L-КМАК pK_3 выше, чем у D-КМАК. Аналогичная закономерность наблюдается и у исходных оптических изомеров аминокислот (у L-asg pK_3 выше, чем у D-asg, что согласуется с выводами Паули, Бетти и Рула).

4. Исследованы процессы комплексообразования синтезированных комплексонов с ионами: Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах. Установлено, что изменение устойчивости комплексов оптических изомеров комплексонов с одним и тем же металлом на 1,5–2 порядка однозначно определяется увеличением дентатности лигандов в изученных соединениях, например, при переходе от комплексов меди с D-КМАК ($\lg K=11,09$) к комплексам меди с L-КМАК ($\lg K=12,63$). Для комплексов всех комплексонов с ионами 3d-металлов изменение устойчивости согласуется с уменьшением атомного радиуса в ряду Ирвинга – Вильямса $Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ и объясняется стабилизацией комплексов в поле азот- и кислородосодержащих лигандов по сравнению с акваионами.

5. Синтезированы твердые комплексонаты Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с исследуемыми комплексонами.

6. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии, установлен состав выделенных протонированных комплексов. Термогравиметрическим анализом установлено, что, как правило, комплексонаты металлов не имеют

внутрисферной воды, что говорит о реализации ионом металла к.ч. 4 и дентатности комплексонов равной 4.

7. В комплексах меди и цинка с D-изомером КМАК обнаружено присутствие молекулы воды во внутренней сфере, что говорит о реализации ионом металла к.ч. 4 и дентатности комплекса равной 3.

8. ИК-спектроскопическим методом:

- подтверждена бетаиновая структура свободных оптических изомеров КМАК и КМГК наличием полосы в области поглощения $-NH_2^+$;

- установлено, что во всех комплексах отсутствует бетаиновая структура, следовательно металл замещает атомы водорода карбоксильных групп и связывается координационной связью с атомом азота.

- подтверждены результаты термогравиметрии о дентатности исследуемых комплексов. В комплексах Cu^{2+} и Zn^{2+} с D-КМАК наблюдается полоса поглощения свободной $-OH$ группы, следовательно эта группа не координируется ионами рассматриваемых металлов, а значит, рассматриваемый изомер в этих комплексах является тридентатным лигандом – в координации участвует аминный атом азота и две карбоксилатных группы. В комплексах Zn^{2+} с L-КМАК и L-КМГК, Cu^{2+} с L-КМАК и L-КМГК, а так же Ni^{2+} с L-, D-КМАК и L-КМГК, отсутствует полоса свободной $-OH$ группы, следовательно эта группа координируется ионами рассматриваемых металлов, а значит, лиганды в этих комплексах тетрадентатны.

9. Различие в координации оптических изомеров изученных комплексонов с ионами меди и цинка объяснено стерическими затруднениями. В случае координации металлов с L- производными реализуются все 4 возможности образовывать связи с металлом, а у D- производных реализуются только три возможности координироваться с ионом металла. Одинаковая координация иона никеля со всеми изомерами обусловлена наименьшим радиусом иона, что позволяет β -карбоксильной группе принять участие в образовании связи с металлом.

**Библиографический список работ, опубликованных по теме
диссертации**

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

1. Loginova, E.S. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives / E.S. Loginova, V.M. Nikol'skii, L.N. Tolkacheva, N.I. Lukryanova // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Т. 65. – №9. – P. 2206 – 2210. DOI: 10.1007/s11172-016-1569-7.

2. Gyulxhandanyan, E.M. Investigation of the interaction of chromium (III) complexes with organic compounds of a biopolymer / E.M. Gyulxhandanyan, V.M. Nikolskiy, E.S. Loginova, A.A. Yakovlev // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – № 5. – P. 908 – 914. DOI: 10.1007/s11172-017-1828-2.

3. Loginova, E.S. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics / E. S. Loginova, V. M. Nikol'skii // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Vol. 11. – №. 4. – P. 708 – 713. DOI: 10.1134/S1990793117040200.

4. Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

5. Анализ спелости, кислотности пищевых продуктов и контроль содержания в них нитрат-ионов / В.М. Никольский [и др.] // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2017. – №3. – С. 23 – 28.

6. Гюльхандамян, Е.М. Качественная и количественная оценка содержания нитрат- и нитрит-ионов в продуктах растениеводства, воде и пищевых продуктах» / Е.М. Гюльхандамян, В.М. Никольский, Е.С. Логнинова, Д.А. Гусева // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2015. – №2. – С. 125-129.

7. Логнинова, Е.С. Экологически безопасные комплексоны в качестве стимуляторов роста растений / Е.С. Логнинова, В.М. Никольский, Т.И. Смирнова // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – Т. 64. – № 6. – С. 260 – 264.

8. Термодинамические константы диссоциации иминодизантарной кислоты и изменение физико-химических характеристик, вяжущих / А.А.

Яковлев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 21. – С. 141 – 142.

9. Гюльханданьян, Е.М. О способах разрушения зольей в отработанных растворах хромового дубления» / Е.М. Гюльханданьян, В.П. Панов, В.М. Никольский, Е.С. Логинова // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2014. – №1. – С. 26 – 32.

10. Барановский, И.Н. Влияние компостов на основе осадков сточных вод на агроэкологическую характеристику дерново-подзолистой почвы и ее продуктивность / И.Н. Барановский, Т.И. Смирнова, В.М. Никольский, Е.С. Логинова // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2014. – №4. – С. 32 – 36.

Патенты:

1. Пат. 137767 Российская Федерация, МПК В 01 D 17/02. Делительная воронка для разделения несмешивающихся жидкостей / Логинова Е.С., Никольский В.М.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», ООО малая инновационная фирма «Андроник». – № 2013151279/05, заявл. 19.11.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. №6. – 2 с: ил.

2. 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 этилендиаминдигидратной 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.

3. 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.

4. Пат. 2565170 Российская Федерация, МПК С 09 D 5/12, С 09 D 5/08. Способ антикоррозионной обработки поверхности черных металлов

/Никольский В.М., Логинова Е.С., Яковлев А.А.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2014137006/05; заявл. 12.09.2014; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. – 6 с.

5. 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.

6. Пат. 2585020 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/30, В 01 J 20/26. Способ получения комплексобразующего сорбента / Волчкова Е.С., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2015122875/05; заявл. 16.06.2015; опубл. 25.05.2016, бюл. №15. – 6 с: ил.

7. Пат. 162596 Российская Федерация, МПК G 01 N 31/22. Индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов / Гусева Д.А., Никольский В.М., Логинова Е.С.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2015122876/15; заявл. 16.06.2015; опубл. 20.06.2016, бюл. №17. – 1 с: ил.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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.

12. Пат. 2613838 Российская Федерация, МПК C 25 D 3/58. Щавелевокислый электролит для осаждения сплава медь-олово / Никольский В.М., Сапрунова Н.В., Логинова Е.С., Гусева Д.А.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2015154462; заявл. 18.12.2015; опубл. 21.03.2017, Бюл. № 9. – 5 с.

13. Пат. 2665855 Российская Федерация, МПК C25D 3/58. Электролит для осаждения покрытия из сплава медь-индий / Матюшенко М.С., Никольский В.М., Сапрунова Н.В., Логинова Е.С.; заявитель и патентообладатель Тверь. ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2017121681; заявл. 21.06.2017; опубл. 04.09.2018, Бюл. № 25. – 5 с.

Подписано в печать 25.10.2018. Формат 60х84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ № 551.

Редакционно-издательское управление

Тверского государственного университета.

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел. РИУ (4822) 35-60-63.

20