

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СОЛЕЙ ЯНТАРНОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

Шумилин А.С.¹, Шахкельдян И.В.¹, Атрошенко Ю.М.¹, Никишина М.Б.¹, Ходоровская А.М.²

¹ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия, e-mail: shumilin-as@mail.ru

² ООО «ЭКОМЕД-СЕРВИС», г. Тула

Синтезированы соли янтарной и fumarовой кислот, с помощью титриметрического и элементного методов анализа установлен состав соединений. Методами ТГА исследованы термические свойства кислых и средних сукцинатов и fumarатов, а также их кристаллогидратов. Определены начальные температуры разложения кристаллогидратов. Выявлены общие закономерности разложения синтезированных солей, которые подчиняются таковым для подобных классов веществ. Сделаны сравнительные выводы об их термической стабильности. Результаты исследования могут быть использованы для усовершенствования технологии получения этих веществ.

Ключевые слова: соли янтарной кислоты, соли fumarовой кислоты, термогравиметрический анализ.

THERMAL STABILITY OF SALTS SUCCINIC AND FUMARIC ACIDS

Shumilin A.S.¹, Shahkel'djan I.V.¹, Atroschenko Yu.M.¹, Nikishina M.B.¹, Hodorovskaja A.M.²

¹ Tula State Tolstoy Pedagogical University, Russia, e-mail: shumilin-as@mail.ru

² «Ecomed-Service» Company Ltd., Tula, Russia

The research deals with the synthesis and study of the thermal stability of succinates of potassium, magnesium, calcium, ammonium and fumarates zinc, sodium, magnesium, ammonium. With the help of titrimetric and elemental analysis established the composition of the synthesized compounds. The thermal properties of acidic and medium salts, as well as their hydrates, are investigated by TGA methods. Determined by the initial decomposition temperature salts and their hydrates. For the synthesized compounds suggested a general scheme of decomposition, which follows the general laws for these classes of compounds. The research results can be used to improve the technology of synthesis of salts.

Keywords: salts of succinic acid, salt fumaric acids, the thermogravimetric analysis.

Соли fumarовой и янтарной кислот находят применение в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, технике, косметологии, медицине [3; 5–7]. Fumarаты широко используются в фармацевтике в качестве препаратов – плазмозаменителей крови [4], глазных капель. Настоящее исследование посвящено получению и изучению свойств биологически

активных кислых и средних сукцинатов и fumarатов – компонентов фармкомпозиций, состав которых разработан в Институте теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пущино). Данные о термической устойчивости исследуемых солей не только представляют теоретический интерес, но и позволяют выявить оптимальные температурные режимы технологии их производства.

Целью настоящего исследования является синтез и изучение термостабильности методом дифференциально-термического анализа следующих веществ: гидросукцината калия **1**, тетрагидрата гидросукцината магния **2**, дигидрата гидросукцината кальция **3**, сукцината аммония **4**, fumarата натрия **5**, дигидрата гидроfumarата цинка **6**, 4,5-гидрата гидроfumarата магния **7**, fumarата аммония **8**.

Материал и методы исследования. Соли или их кристаллогидраты получали реакцией нейтрализации кислот (fumarовой или янтарной) щелочами (NaOH, KOH) или оксидами металлов (CaO, MgO, ZnO) в водной среде. Fumarат и сукцинат аммония синтезировали взаимодействием водного раствора карбоната аммония с fumarовой или янтарной кислотами соответственно. Полученные продукты высушивали до постоянной массы током теплого воздуха при температуре не более 40 °С.

Дифференциально-термический анализ выполняли на дериватографе фирмы «МOM» (Венгрия) в динамических условиях на воздухе в интервале температур 20–300 °С со скоростью 5 °С·мин⁻¹. Масса навески составляла 500 мг. На термограммах зафиксированы кривые изменения температуры образца (Т), масса образца (G) и дифференциальная кривая изменения температуры образца (ДТА).

Результаты исследования и их обсуждение. Для установления химического состава синтезированных соединений был проведен элементный анализ соединений, результаты которого представлены в таблице 1. Содержание катионов металлов определяли титриметрическими методами.

Таблица 1 – Количественный состав синтезированных солей

№ п/п	Элементный анализ		Титриметрический анализ	Брутто-формула
	Содержание элемента, % найдено / вычислено		Содержание металла, %	
	С	Н		
1	33,29/30,77	3,25/3,21	24,98	C ₄ H ₅ O ₄ K
2	28,18/29,09	5,40/5,45	7,23	(C ₄ H ₅ O ₄) ₂ Mg·4H ₂ O
3	30,13/30,97	4,51/4,52	12,89	(C ₄ H ₅ O ₄) ₂ Ca·2H ₂ O
4	31,40/31,57	7,86/7,90	-	(C ₄ H ₄ O ₄)(NH ₄) ₂
5	30,71/30,00	1,86/1,25	28,46	C ₄ H ₂ O ₄ Na ₂
6	32,52/29,00	2,44/3,02	19,86	(C ₄ H ₃ O ₄) ₂ Zn·2H ₂ O
7	31,97/29,17	3,67/4,56	7,27	(C ₄ H ₃ O ₄) ₂ Mg·4,5H ₂ O
8	32,15/32,00	6,78/6,67	-	(C ₄ H ₂ O ₄)(NH ₄) ₂

По результатам проведенных анализов были рассчитаны брутто-формулы исследуемых солей и определено содержание кристаллизационной воды. Подтверждением предложенных формул солей и кристаллогидратов служили данные термогравиметрического анализа.

На термограммах кристаллогидратов гидросукцинатов магния **2** и кальция **3** зафиксировано 3 основных процесса (таблица 2). Первый процесс термолиза (отсутствует на термограмме калиевой соли **1**) соответствует дегидратации солей. Удаление четырех молекул кристаллизационной воды в **2** происходит ступенчато: сначала отщепляются 3 молекулы, а при более высокой температуре разрушается одноводный кристаллогидрат гидросукцината магния. Дегидратация соли **3** – одностадийный процесс. Отметим, что разрушение кристаллогидратов начинается при температуре ниже 100 °С. Содержание кристаллизационной воды в **3** несколько меньше, чем по расчету; возможно, это связано с тем, что в образце в качестве примеси всегда присутствует некоторое количество безводной средней соли.

Таблица 2 – Результаты исследований термолиза солей

№ п/п	1-й процесс (дегидратация)			2-й процесс ^{а)} (разложение кислой соли ^{б)})			3-й процесс ^{а)} (разложение средней соли) t, °С ^{в)}	Общее уменьшение массы, %	
	t, °С ^{в)}	Уменьшение массы, %		t, °С ^{в)}	Уменьшение массы, %			теор.	эксп.
		теор.	эксп.		теор.	эксп.			
1	–	–	–	200-250	38	48	400-580	56	55
2	90-105	16	15	150-200	45	32	>300	57	52
	150-155	6	5						
3	55-70	11	9	180-200	43	39	>300	49	48
4	–	–	–	130-140	11	11	140-220	100	100
5	80-120	0	4	–	–	–	360-410	35	37
6	50-90	11	11	200-240	40	33	>300	46	44
7	60-90	24	20	120-190	45	34	>300	59	54
8	–	–	–	120-150	12	12	190-210	100	100

^{а)} для аммонийных солей **4** и **8** 2-й процесс характеризует разложение средней соли, а 3-й процесс – разложение кислой соли;

^{б)} разложение кислых сукцинатов и фумаратов осложнено процессами плавления, испарения, дегидратации, возгонки образующихся янтарной или фумаровой кислот, янтарного или малеинового ангидридов соответственно;

^{в)} указана температура начала и окончания процесса.

Эндотермические эффекты (2-й процесс) с при температурах выше 150 °С соответствуют разложению гидросукцинатов **1–3** до средних солей. Наиболее стабильной в реакциях термолиза оказалась калиевая соль **1**. Несовпадение теоретического и

экспериментального уменьшения массы можно объяснить, по всей вероятности, конкурирующими процессами плавления и разложения образующейся янтарной кислоты до ангидрида, его плавлением и испарением, а также возможной возгонкой янтарной кислоты.

Эндотермические эффекты разложения солей **1–3** выше 300 °С (3-й процесс) скрываются экзотермическими эффектами взаимодействия продуктов разложения с кислородом воздуха, в связи с чем интерпретировать поведение сукцинатов при нагревании можно лишь по кривой уменьшения массы.

Серии экзотермических эффектов на термограмме соли **1** выше 400 °С соответствует процесс разложения сукцината до карбоната. Это подтверждает совпадение общего уменьшения массы при разложении исходного образца с теоретическим расчётом. Вероятно, соли **2** и **3** разлагаются аналогичным образом. Полученные нами результаты хорошо согласуются с литературными данными, посвященными термолизу средних солей дикарбоновых кислот [1; 2; 8; 9].

Термолиз кристаллогидратов гидрофумаратов **6** и **7** происходит подобно рассмотренному выше процессу для кислых солей янтарной кислоты. Дегидратация заканчивается уже при температуре 90 °С, а разложение кислых солей происходит в аналогичных температурных интервалах. Образующаяся фумаровая кислота при температуре около 200 °С на воздухе возгоняется, а при температуре 250–300 °С превращается в малеиновый ангидрид и воду, которые испаряются. Кроме этого, несовпадение теоретического и экспериментального уменьшения массы 2-го процесса можно объяснить частичной карбонизацией фумаровой кислоты [10].

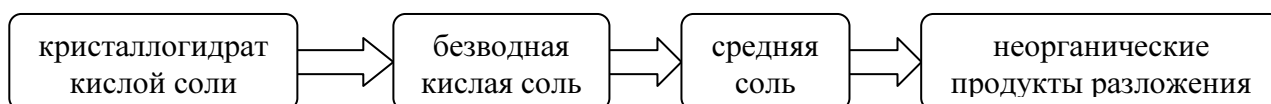
Фумарат натрия **5**, как показали термогравиметрические исследования, обладает высокой термической устойчивостью. Небольшое уменьшение массы образца, наблюдающееся при нагревании до 80–130 °С, и отсутствие пиков на кривой ДТА свидетельствуют о том, что в образце содержится до 4% адсорбированной воды. Небольшой эндо- (360 °С) и большой острый экзотермический (410 °С) эффекты сопровождают разложение соли. Вероятно, разложение образца до карбоната натрия происходит с образованием оксида углерода (II), который окисляется с большим экзоэффектом. Уменьшение массы при этом составляет 37%, что хорошо согласуется с рассчитанным значением. Вероятно, гидрофумараты **6** и **7** при температурах выше 300 °С (3-й процесс) ведут себя подобно соли **5**.

Аммонийные соли фумаровой и янтарной кислот при термолизе ведут себя сходным образом. На термограмме фумарата аммония **8** зафиксированы 2 чётких эндотермических пика при температурах 120–150 и 190–210 °С, которые сопровождают процессы с уменьшением массы 12 и 47%. Первый из них соответствует отщеплению одной молекулы

аммиака, и уменьшение массы хорошо согласуется с теоретическим. Второй – заключается в отщеплении еще одной молекулы аммиака, однако общее уменьшение массы при этом должно быть 23%. Возможно, при этом образующаяся фумаровая кислота отщепляет воду с образованием ангидрида малеиновой кислоты и частично при этом обугливается, именно поэтому экспериментальные данные не совпадают с теоретическими. Небольшие эндозффекты в области 300–315 °С сопровождают дальнейшее разложение или выкипание продуктов.

Особенностью поведения при термоллизе сукцината аммония 4 является предшествующее процессу разложения плавление образца, о чем свидетельствует отсутствие уменьшения массы при наличии эндотермического эффекта на кривой ДТА.

Таким образом, нами установлено, что процессы разложения кислых и средних солей янтарной и фумаровой кислот подчиняется общим закономерностям и характерно следующей последовательности:



Аммонийные соли исследуемых кислот при термическом воздействии ступенчато отщепляют молекулы аммиака, а образующаяся кислота – воду:



Сравнивая поведение фумаратов и сукцинатов при нагревании (начало разложения безводной соли), можно сделать вывод, что в целом соли янтарной кислоты характеризуются большей термической устойчивостью. Полученные данные о термической стабильности исследуемых солей могут быть использованы для совершенствования технологии получения этих веществ на стадиях синтеза и сушки и для внесения соответствующих изменений в регламенты и методики.

Список литературы

1. Андреев Б.Я. [и др.]. Термическое разложение янтарнокислого кадмия // Кинетика и катализ. – 1971. – Т. 12. – № 2. – С. 498–501.
2. Весновский Б.П. Термическое разложение дикарбоксилатов меди // Координационная химия. – 1976. – Т. 2. – № 1. – С. 3–8.
3. Гигиенические требования по применению пищевых добавок : СанПиН 2.3.2.1293-03 : утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 18 апреля 2003 г. – М. : ПРИОР, 2011. – 176 с.

4. Голубцов В.В. Массивная кровопотеря : учебно-методическое пособие для врачей. – Краснодар, 2003.
5. Забозлаев А.А. [и др.]. Способ получения сукцината кальция : патент РФ № 2290395. 2006. Бюл. № 18/2007.
6. Лукаш Е.П., Пряхин О.Р., Сыроежкина Е.В. О перспективности применения натрия сукцината в суппозиториях // Тез. докл. IV Съезда фармацевтов УССР. – Запорожье, 1984.
7. Морозова К.И. Влияние сукцината натрия на развитие экспериментального силикоза // Гигиена труда и профессиональные заболевания. – 1990. – № 7. – С. 53–55.
8. Севостьянов В.П. [и др.]. Термическое разложение фумарата и сукцината гадолия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1971. – Т. 14. – Вып. 12. – С. 1771–1773.
9. Севостьянов В.П. [и др.]. Термографические исследования сукцинатов лантана и церия // Ж. неорг. хим. – 1971. – Т. 16. – № 7. – С. 1812–1816.
10. Травень В.Ф. Органическая химия : учебник для вузов : в 2 т. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – Т. 2. – С. 289.

Благодарность

Авторы выражают признательность за помощь в проведении исследования заведующему кафедрой «Производство и переработка полимеров» НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева профессору А.А. Алексееву.

Рецензенты:

Вулах Е.Л., д.х.н., профессор, генеральный директор ООО «Фенил», г. Тула.

Назимок В.Ф., д.т.н., профессор, генеральный директор ООО «НИПИМ-НХИМТЕХ», г. Тула.

Работа получена 01.11.2011