

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N,N-БИС(КАРБОКСИМЕТИЛ)- О,О'-ДИИЗОПРОПИЛАМИНОМЕТИЛФОСФОНАТА

И. И. Мирзаянов*, А. Р. Гарифзянов, Ф. В. Девятов

Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ildar4016@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 августа 2021 г.

После доработки 15 августа 2021 г.

Принято к печати 17 августа 2021 г.

Методом рН-метрического титрования определены константы диссоциации и константы устойчивости комплексов N,N-бис(карбоксиметил)-О,О'-дизопропиламинометилфосфоната с щелочноземельными и переходными металлами. Проведен сравнительный анализ полученных констант устойчивости с аналогичными комплексами иминодиуксусной и нитрилотриуксусной кислот. Установлено, что исследуемый лиганд по сравнению с иминодиуксусной кислотой образует более прочные комплексы с ионами щелочноземельных металлов и менее прочные с ионами переходных металлов, а также менее прочные комплексы, чем нитрилотриуксусная кислота, со всеми исследуемыми катионами.

Ключевые слова: комплексоны фосфорорганические, аминоксидаты, кислотно-основные свойства, константы устойчивости комплексов, корреляционный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X21100188

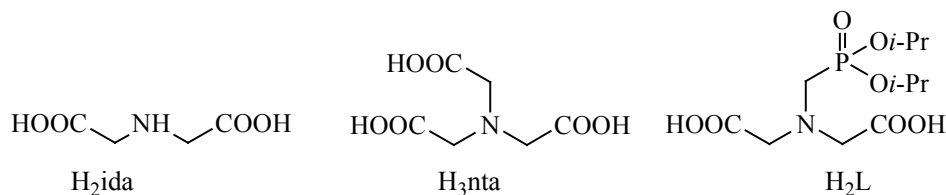
Среди большого числа лигандов особого внимания заслуживают иминодиуксусная (H_2ida) и нитрилотриуксусная (H_3nta) кислоты и их разнообразные производные, в том числе содержащие фосфорорганические группировки [1]. Такие комплексоны находят широкое применение во многих отраслях: теплоэнергетике, нефтегазовой промышленности (в качестве ингибиторов солеотложения) [2], сельском хозяйстве (в качестве листовой и корневой подкормки растений) [3], медицине (антидоты при отравлении тяжелыми металлами, регуляторы минерального обмена, антибактерицидные и противовирусные препараты, противоаллергенные и диагностические средства) [4].

По сравнению с H_2ida , H_3nta образует более прочные комплексы благодаря своей высокой дентатности. Данное свойство обуславливает ее пре-

имущественное применение, однако из-за плохой растворимости в воде (0.1338 г/100 мл H_2O при $5^\circ C$) [1] использование H_3nta в некоторых случаях затруднено. Но, несмотря на сравнительно низкую устойчивость комплексонов, H_2ida представляет интерес из-за наличия в структуре вторичной аминогруппы, что позволяет использовать ее как полупродукт в синтезе высокодентатных лигандов, таким образом существенно расширяя круг потенциальных комплексонов.

Все вышесказанное обуславливает интерес к поиску новых комплексонов и исследованию их химических и биологических свойств. Так, проводя фосфорилирование H_2ida по атому азота, можно увеличить потенциальную дентатность лиганда. Ранее нами была разработана методика и осуществлен синтез N,N-бис(карбоксиме-

Схема 1.



тил)-O,O'-диизопропиламинометилфосфоната (H_2L) [5]. Это соединение интересно тем, что содержит в своей структуре прототропный фрагмент комплексона – аминокислоты, и нейтральную фосфонатную группу. Структуры H_2ida , H_3nta и H_2L представлены на схеме 1.

Методом рН-метрического титрования калиевой соли H_2L были определены константы диссоциации в воде. Обозначения констант равновесий, рекомендованные IUPAC [6], приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения констант диссоциации фосфоната H_2L , а также константы диссоциации для H_2ida и H_3nta [7].

Значения первых констант диссоциации pK_{H+H_2L} и pK_{H+HL} для H_2ida , H_3nta и H_2L близки, что объясняется значительной удаленностью электроноакцепторной фосфорильной группы от карбоксильных групп. Наряду с этим значение последней константы диссоциации pK_{H+L} , соответствующей депротонированию азота аминогруппы, для H_2L существенно более низкое по сравнению аналогичными константами для H_2ida и H_3nta . Этот факт хорошо согласуется с полученными ранее в нашей

группе данными о понижении основности аминогрупп в α -аминофосфорильных соединениях [8].

Также методом рН-метрического титрования были изучены комплексообразующие свойства H_2L в водном растворе с щелочноземельными и переходными металлами при соотношении $H_2L:M^{2+} = 1:1$ и $2:1$. Функции образования для комплексов переходных металлов приведены на рис. 1. На основании полученных данных с помощью метода математического моделирования были рассчитаны константы устойчивости ($\lg K_{M+I(H_nL)}$) комплексов металлов с H_2L (табл. 3)

В системах $H_2L:M^{2+} = 1:1$ для щелочноземельных металлов наблюдается тенденция к изменению констант устойчивости, схожая для комплексов $[Mnta]^-$: $Mg^{2+} < Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Комплексообразование в таких системах начинается в кислой области с образованием форм $[M(HL)]^+$, доля которых не превышает 15%. Следует отметить комплексообразование с ионами Ba^{2+} , для которых фиксируется накопление не только моно-, но и дипротонированной формы комплекса $[Ba(H_2L)]^{2+}$ в сильноокислых средах. При $pH > 4$ доминирующей формой становится форма $[ML]$, однако вследствие низких величин констант устойчивости связывание металла в комплексные частицы неэффективно: в нейтральной области рН в растворе присутствуют свободные ионы металла и лиганда. Накопление форм, содержащих два лиганда в координационной сфере, не наблюдается.

Иная картина наблюдается при комплексообразовании с ионами переходных металлов. В кислой области рН происходит накопление как протонированной формы $[M(HL)]^+$ (в меньшей степени), так и депротонированной $[ML]$ (преимущественно). При $pH > 3$ содержание протонированной формы незначительно, при этом начинает накапливаться форма $[ML_2]^{2-}$. Особого внимания заслуживает

Таблица 1. Обозначение констант равновесий, используемых в работе

Равновесие ^a	Обозначение
$H_4L = H + H_3L$	pK_{H+H_3L}
$H_3L = H + H_2L$	pK_{H+H_2L}
$H_2L = H + HL$	pK_{H+HL}
$HL = H + L$	pK_{H+L}
$M + I(H_nL) = [M(H_nL)_I]$	$\lg K_{M+I(H_nL)}$
$M + L = [ML]$	$\lg K_{M+L}$

^a Заряды опущены.

Таблица 2. Константы диссоциации H₂ida, H₃nta [7] и H₂L

pK	H ₂ ida ^a	H ₃ nta ^b	H ₂ L ^b
pK _{H+H₃L}	–	1.0 ± 0.2	–
pK _{H+H₂L}	1.8±0.1	1.80±0.10	1.48±0.02
pK _{H+HL}	2.60±0.05	2.52±0.09	2.47±0.03
pK _{H+L}	9.34±0.06	9.67±0.08	6.03±0.03

^a I 0.1 моль/л (NaClO₄), T 25°C.^b I 0.1 моль/л (KNO₃), T 25°C.^b I 0.2 моль/л (KNO₃), T 25°C.**Таблица 3.** Константы устойчивости (lgK_{M+(H_nL)}) комплексов H₂ida, H₃nta и H₂L с металлами

M ²⁺	Форма ^a	H ₂ ida ^b	H ₃ nta ^b	H ₂ L ^c
Mg ²⁺	MHL			0.99±0.08
	ML	2.98 [7]	5.50±0.03 [7]	2.22±0.04
Ca ²⁺	MHL			1.30±0.05
	ML	2.59 [7]	6.44±0.05 [7]	3.47±0.04
Sr ²⁺	MHL			1.13±0.05
	ML	2.23 [1]	4.99±0.02 [7]	2.58±0.03
Ba ²⁺	MH ₂ L			1.70±0.09
	MHL			1.80±0.09
	ML	1.67 [1]	4.81±0.02 [7]	2.49±0.05
Mn ²⁺	MH ₂ L			2.31±0.10
	ML	4.72 [7]	7.44 [1]	3.76±0.09
	M(HL) ₂			3.4 ± 0.30
	ML ₂	7.82 [7]	10.99 [1]	6.97±0.06
Co ²⁺	MHL			2.06±0.03
	ML	6.96±0.02 [7]	10.38 [1]	6.19±0.04
	M(OH)L			15.33±0.07
	ML ₂	12.30±0.07 [7]	14.39 [1]	10.61±0.06
Ni ²⁺	MHL			1.99±0.09
	ML	8.3±0.4 [7]	11.53 [1]	7.27±0.03
	ML ₂	14.5 ± 0.4 [7]	16.42 [1]	12.34±0.06
Cu ²⁺	MHL			3.78±0.07
	ML	10.56±0.05 [7]	12.96 [1]	8.82±0.06
	M(HL) ₂			6.82±0.08
	ML ₂	16.4±0.2 [7]	17.43 [1]	11.58±0.10
Zn ²⁺	MHL			1.21±0.09
	ML	7.15±0.09 [7]	10.67 [9]	6.30±0.03
	M(HL) ₂			4.40±0.06
	ML ₂	12.4±0.1 [7]	14.28 [9]	9.57±0.06
Cd ²⁺	MHL			1.32±0.06
	ML	5.48±0.04 ^b [10]	9.80 [9]	5.31±0.03
	M(HL) ₂			3.15±0.08
	ML ₂	9.72±0.10 ^b [10]	14.58 [9]	9.24±0.06

^a Заряды опущены.^b I 0.1 моль/л (KNO₃), T 25°C.^b I 0.5 моль/л (NaClO₄), T 25°C.^c I 0.2 моль/л (KNO₃), T 25°C.

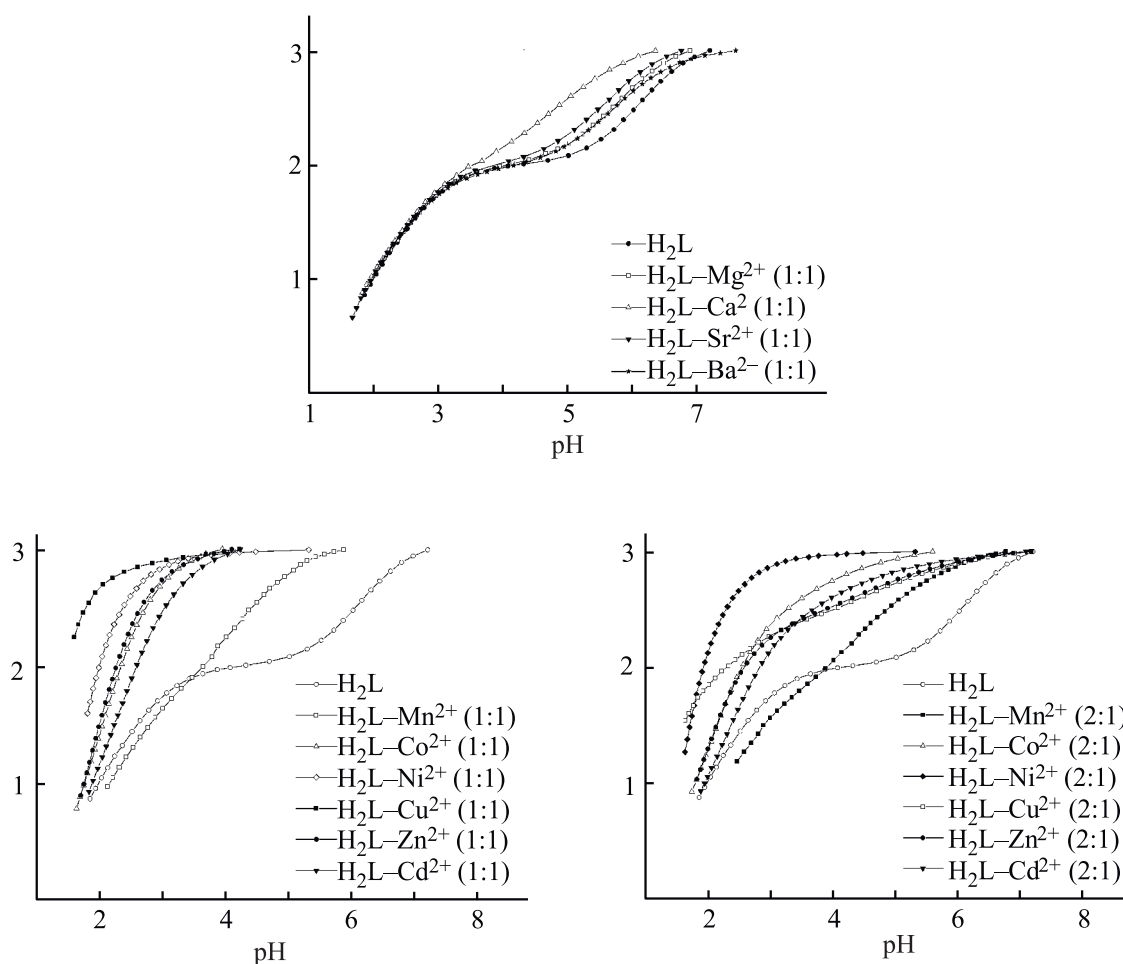


Рис. 1. Функции образования для систем H_2L-M^{2+} для щелочноземельных и переходных металлов (1:1 и 2:1).

комплексообразование в системе H_2L-Mn^{2+} , где наблюдается слабое связывание металла в комплексные формы из-за низкой склонности марганца к координации по атому азота, а также значительное накопление дипротонированной формы $[MnH_2L]^{2+}$ в области $pH < 4$, а форма $[MnHL]^+$, присутствующая во всех системах переходных металлов, отсутствует. В этом отношении поведение иона марганца(II) похоже на щелочноземельные металлы.

В системах $H_2L:M^{2+} = 2:1$ с участием переходных металлов комплексообразование начинается с образования протонированных и депротонированных форм как с одной, так и двумя частицами лиганда в координационной сфере. По мере увеличения pH среды доля форм $[ML_2]^{2-}$ возрастает, а форм $[ML]$ – уменьшается. При $pH > 5$ в подавляющем

большинстве случаев форма $[ML_2]^{2-}$ становится доминирующей. Для иллюстрации на рис. 2 приведено мольно-долевое распределение комплексных форм для систем H_2L-Ca^{2+} (1:1), H_2L-Co^{2+} (1:1), H_2L-Co^{2+} (2:1).

В целом закономерности в изменениях констант устойчивости комплексов в ряду исследуемых металлов свидетельствуют о том, что лиганд H_2L проявляет в процессах комплексообразования большее сходство с H_2nta , чем с H_2ida , а также является косвенным свидетельством того, что фосфорильная группа принимает участие в комплексообразовании. Однако рост устойчивости комплексов состава $[ML]$ наблюдается только для щелочноземельных ионов. Это связано образованием дополнительного пятичленного хелатного цикла через кислород фосфорильной группы. Для

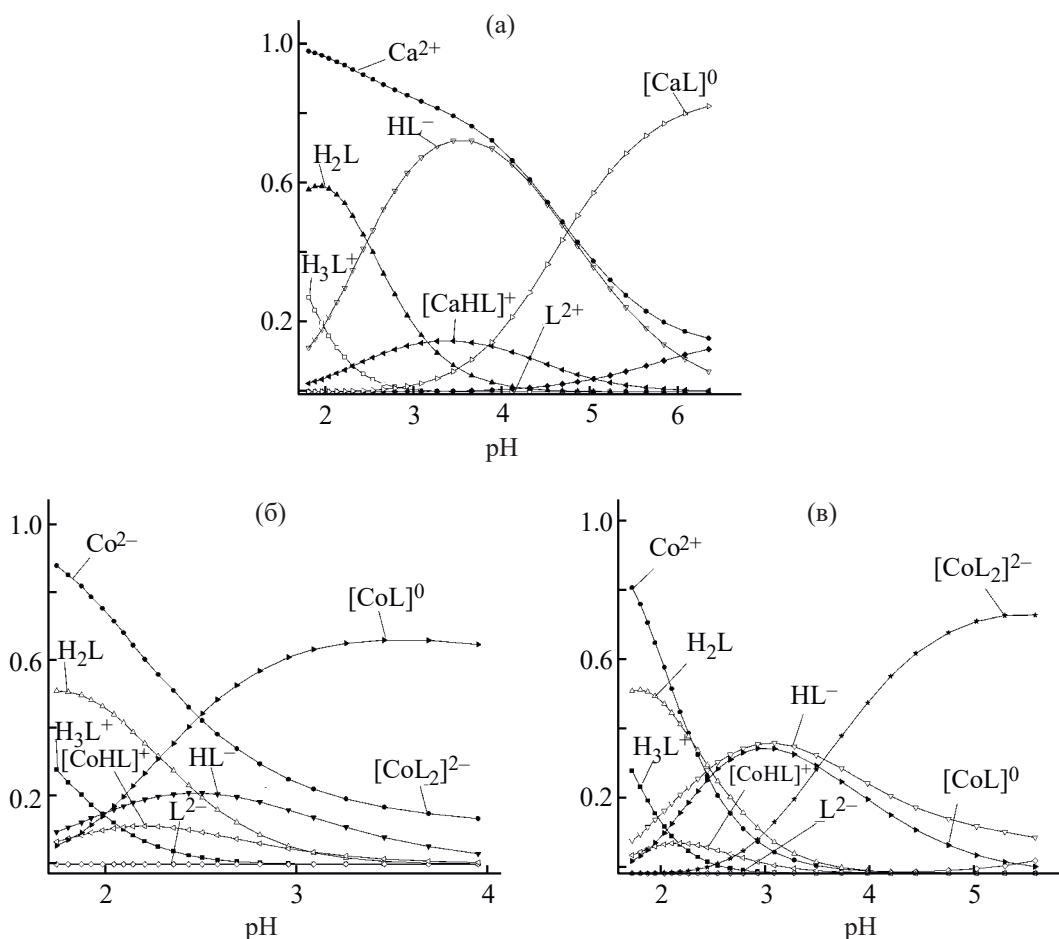


Рис. 2. Долевое распределение форм для H_2L-Ca^{2+} (1:1), H_2L-Co^{2+} (1:1, 2:1). $[H_2L] = 0.015$ моль/л, $[Ca^{2+}] = 0.014$ моль/л (а); $[H_2L] = 0.015$ моль/л, $[Co^{2+}] = 0.014$ моль/л (б); $[H_2L] = 0.020$ моль/л, $[Co^{2+}] = 0.010$ моль/л (в).

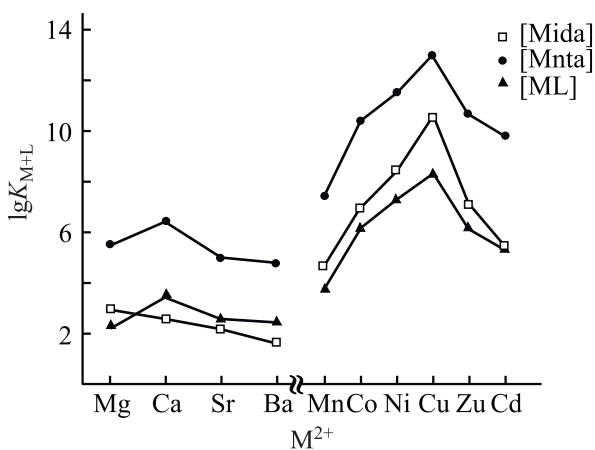


Рис. 3. Изменение констант устойчивости депротонированных комплексов состава $[ML]$ в ряду исследуемых металлов.

переходных металлов большое влияние в комплексообразовании с комплексонами оказывает основность аминогруппы. В исследуемом лиганде наблюдается снижение устойчивости комплексов по сравнению с иминодиуксусной кислотой из-за снижения основности атома азота более чем на 3 порядка, и вклад дополнительного хелатного цикла нивелируется более слабой координацией аминогруппы. Соотношение между константами устойчивости комплексов для H_2ida , H_3nta и H_2L представлено на рис. 3.

Важно установить, каким образом внедрение или замена карбоксильной группы на фосфорильную влияет на константы устойчивости комплексов соответствующих аминокполикарбоновых кислот. Для выявления закономерностей

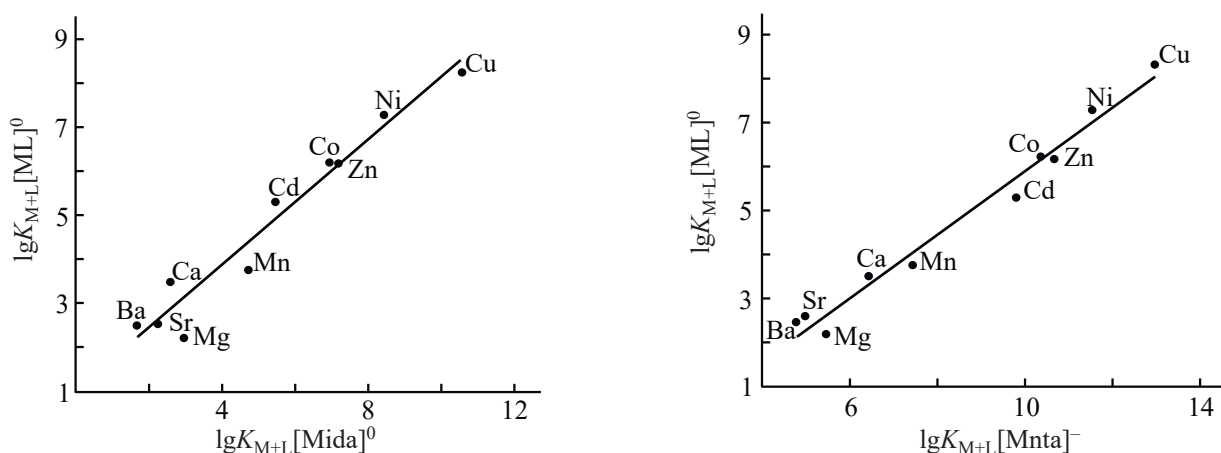


Рис. 4. Корреляция между константами устойчивости депротонированных комплексов $[Mida]^0-[ML]^0$ и $[Mnta]^--[ML]^0$.

в комплексообразующих свойствах исследуемых лигандов был использован принцип линейности свободных энергий. Данный подход базируется на экспериментальных данных и изначально был разработан для предсказания химических и физических свойств органических молекул, а позже успешно применен для реакций комплексообразования, который может свидетельствовать о неко-

$$\lg K_{M+L}[ML]^0 = 1.021 + 0.7115 \lg K_{M+L}[Mida]^0; \quad (1)$$

$$R = 0.9730,$$

$$\lg K_{M+L}[ML]^0 = -1.327 + 0.7219 \lg K_{M+L}[Mnta]^-; \quad (2)$$

$$R = 0.9947.$$

тором подобия образующихся комплексов среди серии структурно схожих лигандов, а также помогает прогнозировать константы устойчивости для различных металлов [11–13].

Были построены корреляционные зависимости $\lg K_{M+L}[Mida]^0 - \lg K_{M+L}[ML]^0$ и $\lg K_{M+L}[Mnta]^- - \lg K_{M+L}[ML]^0$ (рис. 4). Между двумя этими величинами наблюдается хорошая зависимость с коэффициентами корреляции R 0.9730 и 0.9947 соответственно для доверительной вероятности P 0.95 (1), (2). Лучшую корреляцию с нитрилотриуксусной кислотой можно связать с близостью структуры комплексов и термодинамики комплексообразования H_2L и H_3nta .

Таким образом, исследовано комплексообразование нового фосфорорганического лиганда –

N,N -бис(карбоксиметил)- O,O' -диизопропиламинотетилфосфоната. Установлено, что исследуемый лиганд образует более прочные комплексы с ионами щелочноземельных металлов и менее прочные с ионами переходных металлов по сравнению с иминодиуксусной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрические измерения проводили на приборе ЭКСПЕРТ-001 с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603 с точностью 0.001 ед. рН (погрешность ± 0.005 ед. рН) в атмосфере аргона. рН-Метр калибровали по стандартным водным буферным растворам в интервале 1.65–6.86. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью термостата на уровне $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Раствор HNO_3 (титрант) готовили путем двухэтапного разбавления концентрированной HNO_3 . Концентрацию устанавливали потенциометрическим титрованием стандартным раствором 0.05000 моль/л $Na_2B_4O_7$. Концентрацию ионов металлов в исходных растворах определяли стандартными методиками [14] с помощью 0.1000 моль/л раствора трилона Б.

Значения констант диссоциации лиганда и констант устойчивости комплексов были рассчитаны из данных рН-метрического титрования средней калиевой соли при постоянной ионной силе 0.2 моль/л (KNO_3). Начальные концентрации металла и лиганда составляли $\sim (1.5-2) \times 10^{-2}$ моль/л.

Титрование проводилось стандартизированным раствором HNO_3 , содержащим соответствующее количество фонового электролита для доведения значения ионной силы раствора до 0.2 моль/л. Функцией образования в этом методе является функция Бьеррума $\tilde{\eta}$ (количество молей оттитрованных ионов водорода, отнесенных к 1 молю лиганда).

Математическую обработку данных проводили с использованием программы SPESSP [15]. Программа позволяет производить расчет равновесного состава (прямая задача) при заданных общих значениях концентраций реагирующих компонентов, pH и констант устойчивости образующихся в системе комплексов, а также решать обратную задачу, которая заключается в расчете констант равновесий по данным различных физико-химических методов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мирзаянов Ильдар Ирекович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4204-201X>

Гарифзянов Айрат Ризванович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6613-8788>

Девятков Федор Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2985-1920>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90235).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Кропачева Т.Н., Шадрин А.В., Батуева Е.В., Корнев В.И. // Вестн. Технол. унив. 2018. Т. 21. Вып. 6. С. 92.
3. Скворцов С.С., Васильев А.С., Яковлева С.В., Лесных П.А., Чумакова Е.Н. // Усп. совр. естествозн. 2018. Т. 12. Вып. 2. С. 315.
4. Семенов Д.И., Трегубенко И.П. Комплексоны в биологии и медицине. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984 г. 280 с.
5. Гарифзянов А.Р., Петров С.Н., Шурыгин И.Д., Ившин К.А., Катаева О.Н., Черкасов Р.А. // ЖОХ. 2017. Т.87. Вып. 2. С. 349; Garifzyanov A.R., Petrov S.N., Shurygin I.D. Ivshin K.A., Kataeva O.N., Cherkasov R.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 2. P. 362. doi 10.1134/S1070363217020372
6. Nancollas G.H., Tomson M.B. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54. N 12. 2675. doi 10.1351/pac198254122675
7. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. New York: Plenum Press, 1974. Vol. 1. P. 469.
8. Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р., Девятков Ф.В., Курносова Н.В., Рахмаева А.И., Давлетшин Р.Р. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 9. С. 1435; Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R., Devyatov F.V., Kurnosova N.V., Rahmaeva A.I., Davletshin R.R. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 9. P. 1492. doi 10.1134/S107036321209006X
9. Anderegg G. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54. N 12. P. 2693. doi 10.1351/pac198254122693.
10. Stella R., Ganzerli Valentini M.T. / Anal. Chim. Acta. 1983. Vol. 152. P. 191. doi 10.1016/s0003-2670(00)84908-9
11. Dimmock P.W., Warwick P., Robbins R.A. // Analyst. 1995. Vol. 120. N 8. P. 2159. doi 10.1039/AN9952002159
12. Cabaniss S.E. // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. N 14. P. 5210.
13. Carbonaro R.F., Atalay Y.B., Di Toro D.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. N 9. P. 2499. doi 10.1016/j.gca.2011.02.027
14. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
15. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: КГУ, 1989. 288 с.

Acid-Base and Complexing Properties of 2,2'-{[(Diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediy}diacetic Acid

I. I. Mirzayanov*, A. R. Garifzyanov, and F. V. Devyatov

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

**e-mail: ildar4016@mail.ru*

Received August 5, 2021; revised August 15, 2021; accepted August 17, 2021

Acid-base properties of 2,2'-{[(diisopropoxyphosphoryl)methyl]azanediy}diacetic acid and its complexing ability towards alkaline-earth and transition metals were studied by the potentiometric titration method. The comparison of new complexone properties with iminodiacetic and nitrilotriacetic acids was accomplished using the Linear Free Energy Relationships principle. It was found that the ligand, in comparison with iminodiacetic acid, forms stronger complexes with alkaline earth metal ions and less strong complexes with transition metal ions, as well as less strong complexes than nitrilotriacetic acid with all the investigated cations.

Keywords: complexones organophosphorous, aminophosphonates, acid-base properties, complexation, stability constants, correlation analysis