

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 546.03:541.49

doi: 10.26907/2542-064X.2022.1.5-21

**СИНТЕЗ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРА(О-АЛКИЛ)МЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ
КИСЛОТ – БЛИЖАЙШИХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
АНАЛОГОВ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

А.Р. Гарифзянов, И.Д. Шурыгин, И.И. Мирзаянов, Ф.В. Девятков
Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Синтезирован ряд новых комплексонов – этилендиаминтетра(О-алкил)метиленфосфоновых кислот, ближайших аналогов этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства полученных соединений с ионами щелочноземельных и переходных металлов исследованы с помощью метода рН-метрического титрования в сочетании с методом математического моделирования. Определены константы ионизации лигандов, константы устойчивости и депротонизации комплексов с ионами металлов состава 1:1, доленое распределение комплексных форм. Установлено, что данные о константах устойчивости группы лигандов H_4L-Alk с d -элементами хорошо согласуются с рядом Ирвинга – Уильямса.

Ключевые слова: комплексоны, аминоксидаты, ЭДТА, EDTA, ЭДТФ, EDTMP, комплексообразование

Введение

Этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA, H_4EDTA) нашла свое применение в аналитической химии для количественного определения более 60 элементов [1], в пищевой промышленности в качестве стабилизатора и консерванта, в медицине для хелатотерапии при отравлении организма тяжелыми металлами, а также в качестве промотора усвоения микроэлементов как при корневой, так и при листовой подкормке растений [2]. Ее фосфорорганический аналог – этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота (EDTMP, H_8EDTMP) – образует с катионами большинства металлов более прочные комплексы [3] и используется в теплоэнергетике как ингибитор солеотложения, как антикоррозийный агент для защиты стали [4].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по комплексообразующим свойствам аминоксидных и аминоксидных фосфоновых комплексонов. При этом сравнение комплексообразующих свойств двух комплексонов H_4EDTA и H_8EDTMP показывает, что замена карбоксильных групп на фосфоновые не всегда приводит к увеличению констант устойчивости образующихся комплексов, как это могло бы следовать из протолитических свойств лигандов. Наоборот, в случае ионов щелочноземельных металлов

наблюдается понижение устойчивости комплексов. В системах с лантаноидами картина более неоднозначная, поскольку данные с H_8EDTMP отрывочны, несистематизированы и очень сильно отличаются у различных исследователей [5–13].

Несмотря на формальную близость структур, одинаковый набор донорных атомов, дентатность в комплексах состава 1:1 и сходство координационных узлов образующихся комплексов, аминополиметиленфосфоновые комплексоны существенно отличаются от аминополикарбонатовых аналогов по стехиометрии из-за различного числа протондонорных групп в их молекулах [3, 14–16].

В связи с этим актуально исследование комплексонов нового типа, содержащих одноосновную фосфорорганическую группу – (О-алкил)метиленфосфовую (H_4L-Alk) (рис. 1), где донорные группы $-P(O)OH$ будут имитировать карбоксильные группы $-C(O)OH$ в EDTA. С точки зрения стехиометрии такие соединения являются наиболее близкими фосфорорганическими аналогами аминополикарбонатовых кислот. Ранее были синтезированы и исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства фосфорорганических аналогов нитрилотриуксусной кислоты этого типа [17–21].

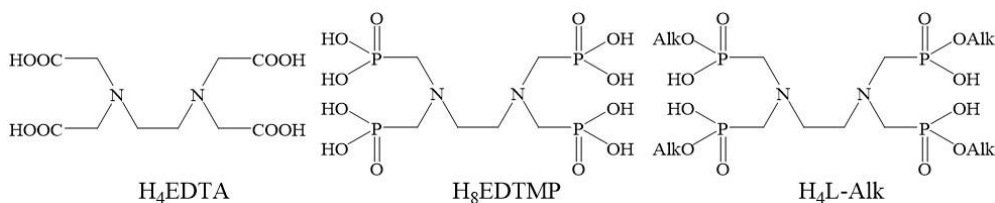


Рис. 1. Структуры H_4EDTA , H_8EDTMP и H_4L-Alk

Интересной особенностью лигандов этого типа является возможность изменения липофильности и соотношения между константами устойчивости комплексов путем варьирования алкильного заместителя, что позволит использовать их в качестве экстракционных реагентов. Целью настоящей работы является синтез и изучение комплексообразующих свойств новых фосфорорганических комплексонов – этилендиаминтетра(О-алкил)метиленфосфовых кислот (H_4L-Alk), а также выявление закономерностей в изменении констант устойчивости комплексов с катионами щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов.

1. Экспериментальная часть

1.1. Реактивы и оборудование. В работе использовали следующие реактивы: параформ (марка С), бутанол (ч.д.а.), изооктан (х.ч.), гидроксид калия (ч.д.а.), метанол (х.ч.), этилацетат (х.ч.), изопропанол (х.ч.), этанол (ч.д.а.), этилендиамин (Acros), ацетон (техн.), HNO_3 (х.ч.), KNO_3 (ч.д.а.), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.), $Sr(NO_3)_2$ (ч.д.а.) $Ba(NO_3)_2$ (ч.д.а.), $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Acros), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а.). Синтез диалкилфосфитов проводили по методике [22] реакцией хлорида фосфора(III) и соответствующего спирта при температуре не более 15 °С.

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P и ^{13}C регистрировали с помощью ЯМР-спектрометра Bruker AVANCE III 400 МГц (Bruker, США) с рабочей частотой 400, 162 и 100 МГц соответственно. Химические сдвиги определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl_3 , D_2O), сигналы ядер фосфора определяли относительно сигнала 85%-ного H_3PO_4 .

Показатель преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М (КОМЗ, СССР).

ИК-спектры регистрировали на приборе UATR Two FT-IR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1} .

Определение температуры плавления (разложения) проводили на приборе Stuart SMP10 (Barloworld Scientific, Великобритания) с точностью ± 1 °С.

Элементный анализ на калий проводили на пламенном фотометре PFP7 (Jenway, Великобритания) (пропан-бутан – воздух) с помощью метода ограничивающих растворов.

Потенциометрические измерения проводили на приборе «ЭКСПЕРТ-001» (Эконикс-Эксперт, Россия) со стеклянным электродом ЭС-10603 с точностью 0.01 ед. рН и хлоридсеребряным электродом ЭСр-10108/3.5. Электрод калибровался по стандартным буферным растворам с рН от 1.65, 4.01, 6.86, 9.18. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью термостата на уровне 25.0 ± 0.1 °С. Данные рН-метрического титрования получали при постоянной ионной силе 0.2 моль·л $^{-1}$ (KNO_3). Титрование проводили в атмосфере аргона. Начальные концентрации металла и лиганда составляли порядка 0.012–0.015 моль·л $^{-1}$. Титрование проводили стандартизированным раствором HNO_3 с концентрацией 0.10–0.11 моль·л $^{-1}$, содержащим соответствующее количество фонового электролита для доведения значения ионной силы раствора до 0.2 моль·л $^{-1}$.

Обработку экспериментальных рН-потенциометрических данных проводили по программе SPRESSP [23]. Программа позволяет обрабатывать данные различных методов исследования (таких как ЯМР, рН-метрия, потенциометрия, поляриметрия, спектрофотометрия и т. д.), характеристический параметр которых подчиняется правилу аддитивности, путем нахождения в ходе итерационной процедуры минимума функционала F -критерия Фишера [24]. Эффективность программы продемонстрирована при изучении сложных многокомпонентных равновесных систем, включающих протолитические равновесия с учетом самоассоциации лиганда [25], образование гетероядерных (гетерометалльных) [26–28] и гетеролигандных [29] комплексов и др.

1.2. Синтез аминоксфонатов. Все аналоги EDTA, содержащие (О-алкил)-метиленфосфоновый фрагмент, были получены в виде средних калиевых солей (K $_2$ L-Alk) по схеме 1, базирующейся на работе Прищенко с соавторами [30], в которой продемонстрирована перспективность использования реакции бис(бутоксиметил)аминов с гидрофосфорильными соединениями для получения бисфосфонатов, содержащих структурный фрагмент $(\text{PCH}_2)_2\text{N}$ –.

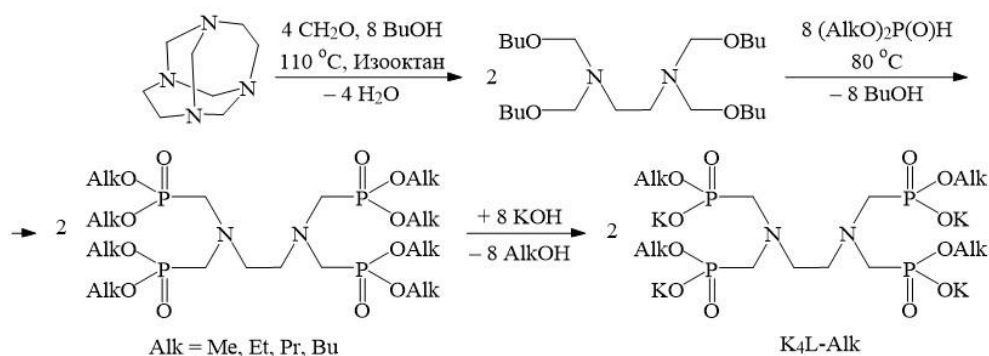


Схема 1. Синтез калиевых солей этилендиаминтетра(О-алкил)метиленфосфоновых кислот

Смесь 0.30 моль 1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.4.1.1.3,8]додекана, полученного по методике [31], 1.2 моль параформальдегида, 3.0 моль бутанола и 50 мл изооктана кипятили в круглодонной колбе с насадкой Дина – Старка до прекращения выделения воды, легкокипящие примеси удаляли отгонкой в ротационном испарителе, тетраakis(бутоксиметил)1,2-диаминоэтан выделяли перегонкой в вакууме.

Для получения тетраakis(О,О-диалкилфосфорилметил)этилендиаминов 0.05 моль тетраakis(бутоксиметил)этилендиамина вовлекали в реакцию с 0.20 моль соответствующего диалкилфосфита ((MeO)₂P(O)H для H₄L-Me, (EtO)₂P(O)H для H₄L-Et, (PrO)₂P(O)H для H₄L-Pr, (BuO)₂P(O)H для H₄L-Bu). Полученные эфиры без выделения подвергали щелочному гидролизу раствором KOH и получали соответствующие средние калиевые соли K₄L-Me, K₄L-Et, K₄L-Pr, K₄L-Bu. Соли очищали перекристаллизацией.

N,N,N',N'-Тетраakis(бутоксиметил)-1,2-диаминоэтан. Получили 89.0 г (0.22 моль, 73%) продукта. т. кип. 147 °С (11 Па), n_D^{20} 1.4492. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м. д., J/Гц): 0.93 (т, 12H, CH₃, J = 7.3), 1.33 (м, 8H, CH₂CH₃), 1.56 (м, 8H, CH₂CH₂CH₃), 2.94 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 3.37 т, 8H, OCH₂CH₂, J = 6.5), 4.25 (с, 8H, NCH₂O). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃, δ, м. д., J/Гц): 14.8 (с, CH₃), 20.7 (с, CH₂CH₃), 33.2 (с, CH₂CH₂CH₃), 50.5 (с, NCH₂CH₂N), 67.8 (с, OCH₂CH₂), 86.3 (с, NCH₂O).

Калиевая соль N,N,N',N'-тетраakis[(О-метил)фосфорилметил]-1,2-диаминоэтана (K₄L-Me). Получили 12.2 г (0.019 моль, 40%) продукта. т. разл. 265 °С (ацетон-метанол). Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, м. д., J/Гц): 2.88 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 2.94 (д, 8H, PCH₂N, J_{HP} = 10.4), 3.55 (д, 12H, CH₃, J = 10.2). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (D₂O, δ, м. д., J/Гц): 50.1 (т, PCH₂N, ¹J_{CP} = 148.5, ³J_{CP} = 7.3), 51.2 (д, CH₃, J = 6.1), 53.0 (д, NCH₂CH₂N, J = 7.3). Спектр ЯМР ³¹P{¹H} (D₂O, δ, м. д.): 22.4 (с). ИК-спектр (ν/см⁻¹): 1041 (P–O–C), 1196 (P=O). Найдено (%): К 24.15. C₁₀H₂₄K₄N₂O₁₂P₄. Вычислено, %: К 24.26.

Калиевая соль N,N,N',N'-тетраakis[(О-этил)фосфорилметил]-1,2-диаминоэтана (K₄L-Et). Получили 23.8 г (0.034 моль, 68%) продукта. т. разл. 270 °С (этанол-изопропанол). Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, м. д., J/Гц): 1.21 (т, 12H, CH₃, J = 7.1), 2.87 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 2.91 (д, 8H, PCH₂N, J_{HP} = 10.6), 3.89 (м, 8H, OCH₂). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (D₂O, δ, м. д., J/Гц): 16.1 (д, CH₃, ³J_{CP} 5.9), 51.0 (дд, PCH₂N, ¹J_{CP} = 148.7, ³J_{CP} = 7.4), 53.1 (т, NCH₂CH₂N, J = 7.3), 60.6 (д, OCH₂, J = 5.8).

Спектр ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (D_2O , δ , м. д.): 21.2 (с). ИК-спектр ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1040 (P–O–C), 1198 (P=O). Найдено (%): К 22.25. $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: К 22.32.

Калиевая соль N,N,N',N'-тетраakis[(О-пропил)фосфорилметил]-1,2-диаминоэтана (K₄L-Pr). Получили 12.4 г (0.0164 моль, 33%) продукта. т. разл. 271 °С (этанол-этилацетат). Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м. д., J/Гц): 0.88 (т, 12H, CH₃, J = 7.4), 1.59 (г, 8H, CH₂CH₃, J = 7.2), 2.88 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 2.92 (д, 8H, PCH₂N, J_{HP} = 10.5), 3.80 (м, 8H, OCH₂). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (D_2O , δ , м. д., J/Гц): 9.6 (с, CH₃), 23.7 (д, CH₂CH₃, J = 5.8), 51.3 (дд, PCH₂N, $^1J_{\text{CP}} = 149.3$, $^3J_{\text{CP}} = 7.4$), 53.3 (т, NCH₂CH₂N, J = 6.8), 66.2 (д, OCH₂, J = 6.5). ИК-спектр ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1041 (P–O–C), 1197 (P=O). Найдено (%): К 20.78. $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: К 20.66.

Калиевая соль N,N,N',N'-тетраakis[(О-бутил)фосфорилметил]-1,2-диаминоэтана (K₄L-Bu). Получили 17.1 г (0.021 моль, 42%) продукта. т. разл. 251 °С (этанол-этилацетат). Спектр ЯМР ^1H (D_2O , δ , м. д., J/Гц): 0.86 (т, 12H, CH₃, J = 7.3) 1.32 (м, 8H, CH₂CH₃), 1.55 (м, 8H, CH₂CH₂CH₃), 2.87 (с, 4H, NCH₂CH₂N), 2.90 (д, 8H, PCH₂N, J_{HP} = 10.7), 3.83 (м, 8H, CH₂O). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (D_2O , δ , м. д., J/Гц): 13.1 (с, CH₃), 18.5 (с, CH₂CH₃), 32.4 (д, CH₂CH₂CH₃, J = 6.0), 51.1 (дд, PCH₂N, $^1J_{\text{CP}} = 148.9$, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$), 53.1 (т, NCH₂CH₂N, J = 6.7) 64.4 (д, CH₂O, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$). ИК-спектр ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1045 (P–O–C), 1195 (P=O). Найдено (%): К 19.26. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{K}_4\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$. Вычислено, %: К 19.24.

2. Обсуждение результатов

2.1. Метод рН-метрического титрования. В рамках используемого метода для лигандов H₄L-Alk можно определить только pK₂, pK₃ и pK₄. Остальные константы диссоциации имеют значение меньше единицы вследствие высокой кислотности фосфонатных групп, и методом рН-метрического титрования их определение не представляется возможным. Поэтому в качестве базисной формы лиганда была выбрана частица H₃L-Alk⁻. Прогнозируемые протолитические равновесия в исследуемых системах представлены в табл. 1.

Табл. 1

Протолитические равновесия (H₄L-Alk) и равновесия образования комплексов в системах M^{z+} – H₄L-Alk

№	Равновесие	\tilde{n}	Lg K
1	$\text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+$	1.0	pK ₂
2	$\text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \text{HL}^{3-} + 2\text{H}^+$	2.0	pK ₃
3	$\text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons \text{L}^{4-} + 3\text{H}^+$	3.0	pK ₄
4	$\text{M}^{z+} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons [\text{ML}]^{z-4} + 3\text{H}^+$	3.0	lg K _{pML}
5	$\text{M}^{z+} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons [\text{MHL}]^{z-3} + 2\text{H}^+$	2.0	lg K _{pMHL}
6*	$\text{M}^{z+} + \text{H}_3\text{L}^- \rightleftharpoons [\text{MH}_2\text{L}]^{z-2} + 1\text{H}^+$	1.0	lg K _{pMH₂L}

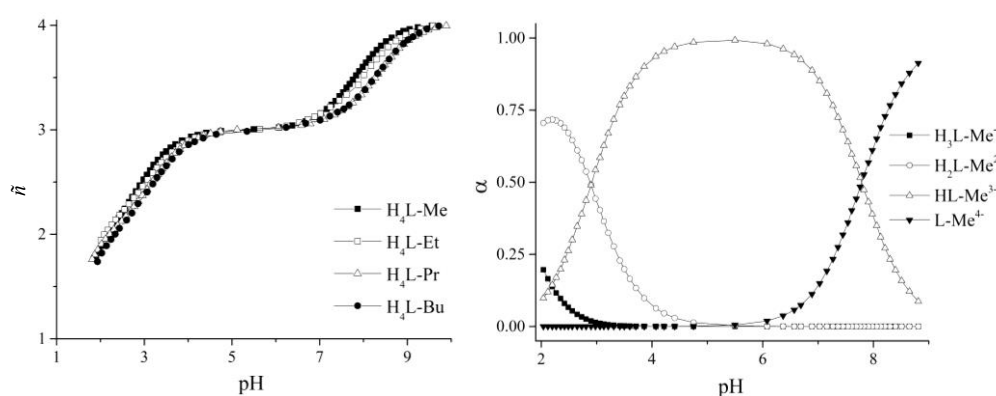
* Только для Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II).

Поскольку в ходе титрования происходит как минимум 1.5-кратное разбавление, позволяющее выявлять ассоциированные формы, при моделировании в матрицу стехиометрии добавляли «димерные» и «тримерные» комплексные ассоциаты; однако математическое моделирование показало, что при использованных концентрациях ассоциаты не накапливаются.

Табл. 2

Значения констант диссоциации (pK) H_4L -Alk и H_4EDTA

Лиганд	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Источник
H_4L -Me	–	1.10 ± 0.10	2.90 ± 0.04	7.79 ± 0.03	–
H_4L -Et	–	1.16 ± 0.10	3.01 ± 0.04	7.92 ± 0.02	–
H_4L -Pr	–	1.26 ± 0.10	3.16 ± 0.03	8.26 ± 0.02	–
H_4L -Bu	–	1.45 ± 0.12	3.20 ± 0.05	8.25 ± 0.03	[32]
H_4EDTA	2.00	2.68	6.11	10.17	[33]*
	1.99	2.79	6.13	9.42	[34]**
	2.02	2.77	6.20	10.21	[35]***

* $I = 0.1$ моль $л^{-1}$ (KCl), $T = 25$ °C; ** $I = 0.1$ моль $л^{-1}$ (NaClO₄), $T = 25$ °C; *** $I = 0.1$ моль $л^{-1}$ (KNO₃), $T = 25$ °C.Рис. 2. Зависимости функции образования \tilde{n} для исследуемых лигандов от pH для H_4L -Alk и долевое распределение форм для H_4L -Me

2.2. Кислотно-основные свойства. Для синтезированных лигандов H_4L -Me, H_4L -Et, H_4L -Pr, H_4L -Bu были получены зависимости функции образования \tilde{n} (количество молей оттитрованных ионов водорода, отнесенных к одному молю лиганда) от pH. Обработка экспериментальных данных методом математического моделирования по программе SPSS показала, что оптимальная матрица стехиометрии (минимальное значение F -критерия [23, 24] при заданных концентрационных условиях) отвечает равновесиям, указанным в табл. 1. Соответствующие значения констант диссоциации приведены в табл. 2.

Таким образом, изучение тетрафосфорилированных аналогов EDTA методом pH-метрического титрования показывает, что во всех случаях наблюдается одинаковое число протолитических равновесий и одинаковый набор образующихся частиц. На рис. 2 представлены зависимости функции образования лигандов H_4L -Alk от pH, а также диаграмма распределения форм для H_4L -Me.

Диссоциация протонов (О-алкил)метилефосфоновых групп и накопление форм H_3L -Alk⁻ и H_2L -Alk²⁻ происходит в кислой области pH 2–4. Увеличение pH приводит к отщеплению протонов, локализованных на атомах азота. Накопление монопротонированной формы лиганда HL -Alk³⁻ происходит во всем изученном диапазоне ($\alpha \sim 10\%$ при pH 2 и pH 9), а преобладающей она становится в слабокислой области (pH_{max} ~ 5.5). В нейтральной и щелочной области pH происходит

отщепление последнего протона и образование депротонированной формы лиганда $L-Alk^{4-}$, которая становится доминирующей при $pH > 8$.

Переход от лиганда H_4L-Me к H_4L-Bu , то есть увеличение алкоксильного радикала, приводит к небольшому росту значений pK . В среднем внедрение одной метиленовой группы повышает константы диссоциации на 0.15 лог. ед., за исключением pK_4 , которое имеет практически одинаковое значение для лигандов H_4L-Pr и H_4L-Bu , а для pK_2 изменение составляет 0.05 ед. Данный факт связан с тем, что индуктивный эффект заместителей остается практически неизменным для линейных алкильных радикалов после $-C_3H_7$ и мало сказывается на основности атомов азота. Разница в константах диссоциации pK_3 и pK_4 для лигандов H_4L-Me и H_4L-Bu , содержащих (О-метил)метиленфосфоновые и (О-бутил)метиленфосфоновые фрагменты, является наибольшей и составляет 0.3 и 0.46 лог. ед. соответственно, что должно способствовать образованию более прочных комплексов с H_4L-Bu , чем с H_4L-Me .

2.3. Комплексообразование со щелочноземельными элементами. Для лигандов H_4L-Me , H_4L-Et , H_4L-Pr и H_4L-Bu были исследованы комплексообразующие свойства с ионами щелочноземельных металлов (ЩЗИ) при эквимольных соотношениях металл : лиганд. Общий вид кривых образования практически идентичен. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены зависимости функции образования \tilde{n} от pH для системы $H_4L-Me - ЩЗИ$, а также долевое распределение комплексных форм для системы $H_4L-Me - Ca(II)$.

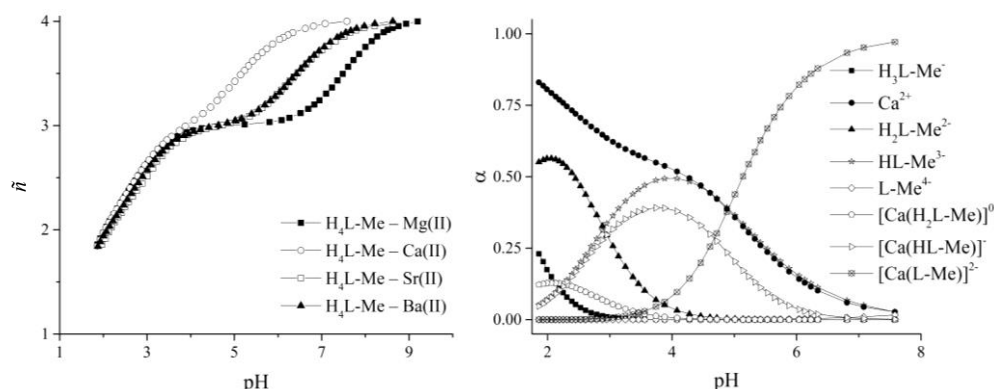


Рис. 3. Зависимости функции образования \tilde{n} для исследуемых комплексов с ЩЗИ от pH для H_4L-Me и долевое распределение комплексных форм для системы $H_4L-Me - Ca(II)$

На основании экспериментальных данных с помощью метода математического моделирования были определены (табл. 3) стехиометрия и константы образования ($\lg K_p$) комплексов, соответствующие равновесиям вида $mM^{z+} + lH_3L^- \rightleftharpoons [M_mH_{3l-h}L_l]^{mz-l-h} + hH^+$, рассчитаны их константы устойчивости ($\lg K_{M+nl}$) и константы депротонирования (pK_h), отвечающие равновесиям $MH_2L \rightleftharpoons MHL + H^+$ и $MHL \rightleftharpoons ML + H^+$. В ходе процедуры математического моделирования массива экспериментальных данных в матрицу стехиометрии включали различные формы состава $[M_mH_{3l-h}L_l]^{mz-l-h}$, однако оказалось, что наилучшее значение F -критерия Фишера [24, 25] отвечает простейшим формам (см. табл. 1).

Табл. 3

Состав, константы равновесия ($\lg K_p$), устойчивости ($\lg K_{M+HnL}$), депротонирования (pK_h) и pH максимального накопления (pH_{max}) комплексов ЦЗИ с H_4L -Alk

Катион, M^{II}	Alk	Комплекс*	$\lg K_p$	$\lg K_{M+HnL}$	pK_h	pH_{max}
Mg^{II}	Me	MH_2L	0.08 ± 0.09	1.57 ± 0.14	2.38	2.7
		MHL	-2.30 ± 0.04	2.08 ± 0.07	7.24	5.2
		ML	-9.54 ± 0.04	2.63 ± 0.07	–	9.2
	Et	MH_2L	0.74 ± 0.09	1.84 ± 0.14	2.70	2.1
		MHL	-1.96 ± 0.05	2.15 ± 0.11	7.37	5.4
		ML	-9.33 ± 0.03	2.71 ± 0.09	–	9.4
	Pr	MH_2L	0.28 ± 0.09	1.82 ± 0.14	2.50	2.7
		MHL	-2.22 ± 0.05	2.30 ± 0.08	7.33	5.3
		ML	-9.55 ± 0.03	2.92 ± 0.05	–	9.5
	Bu	MH_2L	0.52 ± 0.08	2.10 ± 0.13	2.79	2.2
		MHL	-2.27 ± 0.05	2.57 ± 0.10	7.48	5.0
		ML	-9.75 ± 0.04	3.34 ± 0.09	–	9.5
Ca^{II}	Me	MH_2L	-0.06 ± 0.09	1.43 ± 0.14	2.27	2.1
		MHL	-2.33 ± 0.04	2.05 ± 0.09	4.68	3.7
		ML	-7.01 ± 0.03	5.16 ± 0.06	–	7.6
	Et	MH_2L	0.34 ± 0.09	1.48 ± 0.12	2.27	2.1
		MHL	-1.93 ± 0.05	2.24 ± 0.09	4.79	3.8
		ML	-6.72 ± 0.03	5.42 ± 0.05	–	8.0
	Pr	MH_2L	-0.02 ± 0.09	1.24 ± 0.12	2.57	2.3
		MHL	-2.59 ± 0.06	2.40 ± 0.09	4.41	3.8
		ML	-7.00 ± 0.03	5.48 ± 0.05	–	7.50
	Bu	MH_2L	-0.12 ± 0.07	1.47 ± 0.12	2.80	2.4
		MHL	-2.92 ± 0.06	2.60 ± 0.11	4.66	4.1
		ML	-7.58 ± 0.05	5.51 ± 0.10	–	9.0
Sr^{II}	Me	MH_2L	0.09 ± 0.08	1.58 ± 0.13	2.61	2.1
		MHL	-2.52 ± 0.04	1.86 ± 0.08	5.74	4.4
		ML	-8.26 ± 0.03	3.90 ± 0.06	–	8.6
	Et	MH_2L	0.50 ± 0.08	1.63 ± 0.15	3.12	2.2
		MHL	-2.62 ± 0.04	1.89 ± 0.08	5.59	4.5
		ML	-8.21 ± 0.02	4.20 ± 0.04	–	8.7
	Pr	MH_2L	0.38 ± 0.08	1.64 ± 0.14	3.18	2.5
		MHL	-2.80 ± 0.06	1.95 ± 0.09	5.40	4.5
		ML	-8.20 ± 0.03	4.46 ± 0.05	–	8.8
	Bu	MH_2L	0.29 ± 0.08	1.88 ± 0.13	3.10	2.3
		MHL	-2.81 ± 0.07	2.04 ± 0.12	5.68	4.5
		ML	-8.49 ± 0.05	4.61 ± 0.08	–	8.9
Ba^{II}	Me	MH_2L	0.09 ± 0.07	1.58 ± 0.12	2.68	2.1
		MHL	-2.59 ± 0.04	1.79 ± 0.08	5.83	4.4
		ML	-8.42 ± 0.03	3.75 ± 0.06	–	8.6
	Et	MH_2L	0.78 ± 0.07	1.91 ± 0.14	3.04	2.1
		MHL	-2.26 ± 0.05	1.92 ± 0.09	5.87	4.7
		ML	-8.13 ± 0.03	4.02 ± 0.05	–	9.0
	Pr	MH_2L	0.47 ± 0.07	1.73 ± 0.13	2.61	2.5
		MHL	-2.17 ± 0.05	2.05 ± 0.08	6.19	4.5
		ML	-8.36 ± 0.02	4.30 ± 0.04	–	8.9
	Bu	MH_2L	0.53 ± 0.08	2.12 ± 0.13	3.04	2.2
		MHL	-2.51 ± 0.07	2.33 ± 0.12	5.94	4.6
		ML	-8.45 ± 0.05	4.65 ± 0.08	–	8.9

* Здесь и далее заряды комплексных частиц опущены.

С увеличением длины О-алкильного радикала ожидаемо происходит повышение устойчивости комплексов при переходе от H_4L-Me к H_4L-Bu . Наиболее сильно это проявляется для стронция(II) и бария(II), где для последнего увеличение на одну метиленовую группу приводит к росту устойчивости комплексов в среднем на 0.25 лог. ед., а значение $\Delta \lg K_{M+HnL}$ между $[Ba(L-Bu)]^{2-}$ и $[Ba(L-Me)]^{2-}$ оказывается наибольшим и составляет 0.9. Однако в случае $[Ca(L-Alk)]^{2-}$, которые оказываются наиболее прочными из всех ЦЗИ, увеличение констант устойчивости комплексов происходит только при переходе от $[Ca(L-Me)]^{2-}$ к $[Ca(L-Et)]^{2-}$ ($\Delta \lg K_{M+HnL}$ 0.26), а дальнейший рост длины алкильного радикала практически не влияет на прочность комплексов. Для частиц $[M(L-Alk)]^{2-}$ изменения констант устойчивости имеет вид: $Ca(II) > Sr(II) > Ba(II) > Mg(II)$. Данная тенденция отличается от $[MEDTA]^{2-}$ ($Ca(II) > Mg(II) \approx Sr(II) > Ba(II)$), где константы устойчивости комплексов магния(II) и стронция(II) имеют примерно равную величину [34–36]. Таким образом, можно отметить, что лиганды H_4L-Alk облают большей селективностью по отношению к паре магний(II)/стронций(II), для которых значение $\Delta \lg K_{M+HnL}$ между $[Sr(L-Alk)]^{2-}$ и $[Mg(L-Alk)]^{2-}$ в среднем составляет 1.4 (для аналогичных комплексов H_4EDTA менее 0.2 лог. ед.). Мы предполагаем, что в связи со стерической инертностью координационного полиэдра из донорных атомов порядок устойчивости будет определяться соответствием ионного радиуса и размером донорно-атомного окружения. По всей видимости, кальций(II) является оптимальным, ионы стронция и бария больше, а ион магния – меньше оптимума.

2.4. Комплексообразование с ионами переходных металлов. Для H_4L-Me , H_4L-Et , H_4L-Pr и H_4L-Bu были исследованы комплексообразующие свойства с двухзарядными катионами *d*-элементов при соотношении металл : лиганд, равном 1:1. Общий вид функции образования \bar{n} от pH однотипен для всех лигандов, поэтому в качестве иллюстрации приведем только зависимости для систем $M(II) - H_4L-Me$, где $M(II)$ – ион переходного металла, а также долевое распределение комплексных форм на примере системы кобальт(II) – H_4L-Et (рис. 4).

На основании экспериментальных данных с помощью метода математического моделирования были определены стехиометрия образующихся комплексов, рассчитаны их константы устойчивости ($\lg K_{M+HnL}$) и константы депротонирования (pK_i) (табл. 4).

Комплексообразование в системах с H_4L-Alk и катионами *d*-элементов начинается в кислой области с образованием форм с протонированными формами лиганда. Комплексы состава $[M(HL-Alk)]^-$, доля которых, как правило, не превышает 25%, существуют в области pH 2–3.5 и находятся в равновесии со свободным лигандом и акваионом металла. Одновременно с монопротонированными частицами в кислой области pH происходит накопление комплексов $[M(L-Alk)]^{2-}$, которые становятся доминирующими в системе уже при pH 4, что приводит к полному связыванию металла. Исключением является марганец(II), где, помимо комплексов $[Mn(HL-Alk)]^-$ и $[Mn(L-Alk)]^{2-}$, также присутствуют частицы $[Mn(H_2L-Alk)]^0$, которые характерны для ЦЗИ.

Как и в случае ЦЗИ, для *d*-элементов наблюдается схожая тенденция изменения констант устойчивости при увеличении длины алкильного радикала. Внедрение одной метиленовой группы приводит к увеличению устойчивости комплексов

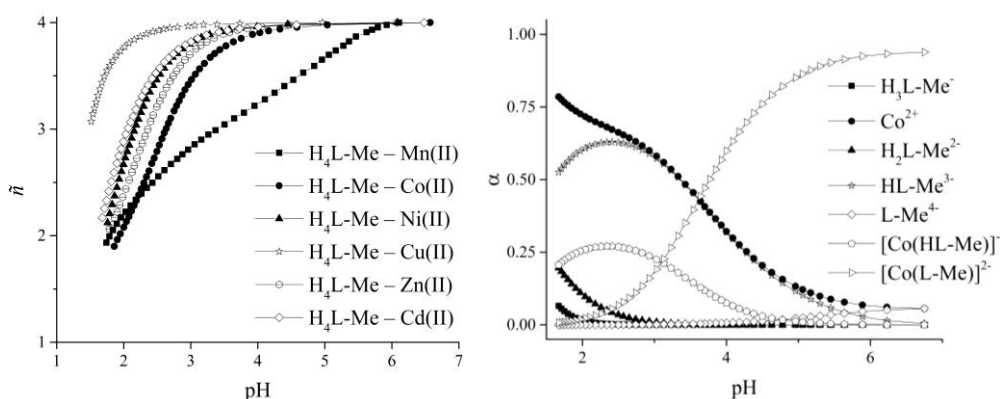


Рис. 4. Зависимости функции образования \tilde{n} для исследуемых комплексов с переходными металлами от pH для H_4L-Me и долевое распределение комплексных форм для системы $H_4L-Me - Co(II)$

Табл. 4

Состав, константы равновесия ($\lg K_p$), устойчивости ($\lg K_{M+HnL}$), депротонирования (pK_h) и pH максимального накопления (pH_{max}) комплексов переходных металлов с H_4L-Alk

Катион, M(II)	Alk	Комплекс	$\lg K_p$	$\lg K_{M+HnL}$	pK_h	pH_{max}
Mn(II)	Me	MH_2L	0.45 ± 0.08	1.94 ± 0.13	1.88	1.8
		MHL	-1.43 ± 0.07	2.38 ± 0.11	4.37	3.4
		ML	-5.80 ± 0.04	6.34 ± 0.7	–	6.1
	Et	MH_2L	0.74 ± 0.09	1.99 ± 0.15	2.49	1.8
		MHL	-1.75 ± 0.06	2.43 ± 0.10	4.11	3.3
		ML	-5.86 ± 0.02	6.29 ± 0.04	–	6.6
	Pr	MH_2L	0.80 ± 0.09	2.20 ± 0.15	2.42	1.8
		MHL	-1.62 ± 0.03	2.43 ± 0.06	4.15	3.3
		ML	-5.77 ± 0.02	6.89 ± 0.04	–	5.7
	Bu	MH_2L	0.86 ± 0.08	2.42 ± 0.14	2.42	2.1
		MHL	-1.56 ± 0.07	3.27 ± 0.12	4.17	3.4
		ML	-5.73 ± 0.06	7.36 ± 0.09	–	6.0
Co(II)	Me	MHL	-2.35 ± 0.03	2.03 ± 0.07	2.14	2.5
		ML	-4.49 ± 0.02	7.68 ± 0.05	–	6.6
	Et	MHL	-1.73 ± 0.05	2.30 ± 0.09	2.25	2.4
		ML	-3.98 ± 0.01	8.16 ± 0.03	–	7.8
	Pr	MHL	-2.57 ± 0.08	2.50 ± 0.11	1.60	2.4
		ML	-4.17 ± 0.05	8.49 ± 0.07	–	6.1
	Bu	MHL	-2.23 ± 0.05	2.61 ± 0.10	2.27	2.5
		ML	-4.50 ± 0.01	8.60 ± 0.04	–	7.0
Ni(II)	Me	MHL	-1.94 ± 0.04	2.44 ± 0.08	1.45	2.1
		ML	-3.39 ± 0.02	8.77 ± 0.05	–	6.1
	Et	MHL	-1.44 ± 0.08	2.74 ± 0.12	1.50	2.0
		ML	-2.94 ± 0.01	9.20 ± 0.04	–	7.8
	Pr	MHL	-1.77 ± 0.06	3.00 ± 0.10	1.36	2.0
		ML	-3.13 ± 0.05	9.53 ± 0.07	–	7.2
	Bu	MHL	-1.38 ± 0.06	3.47 ± 0.11	1.94	2.0
		ML	-3.32 ± 0.02	9.78 ± 0.05	–	8.4
Cu(II)	Me	MHL	-0.59 ± 0.07	3.90 ± 0.10	0.95	1.7
		ML	-1.54 ± 0.04	10.62 ± 0.06	–	6.0
	Et	MHL	-0.14 ± 0.05	4.04 ± 0.09	0.89	1.7
		ML	-1.03 ± 0.02	11.11 ± 0.05	–	6.4

Zn(II)	Pr	MHL	-0.07 ± 0.06	4.40 ± 0.09	1.23	1.6
		ML	-1.30 ± 0.05	11.36 ± 0.07	–	5.1
	Bu	MHL	-0.02 ± 0.07	4.86 ± 0.12	1.36	1.6
		ML	-1.38 ± 0.04	11.72 ± 0.07	–	8.4
	Me	MHL	-1.84 ± 0.04	2.54 ± 0.08	1.97	2.2
		ML	-3.81 ± 0.02	8.36 ± 0.05	–	6.1
	Et	MHL	-1.59 ± 0.07	2.58 ± 0.1	1.80	2.1
		ML	-3.39 ± 0.02	8.75 ± 0.04	–	7.4
	Pr	MHL	-1.65 ± 0.08	2.75 ± 0.11	1.88	2.2
		ML	-3.53 ± 0.01	9.13 ± 0.03	–	5.4
Bu	MHL	-1.79 ± 0.04	3.06 ± 0.09	2.09	2.2	
	ML	-3.88 ± 0.01	9.22 ± 0.04	–	7.74	
Cd(II)	Me	MHL	-1.47 ± 0.05	2.75 ± 0.09	1.63	1.93
		ML	-3.10 ± 0.02	9.07 ± 0.05	–	6.5
	Et	MHL	-1.30 ± 0.07	3.00 ± 0.11	1.55	1.9
		ML	-2.85 ± 0.02	9.30 ± 0.04	–	7.6
	Pr	MHL	-1.66 ± 0.08	3.30 ± 0.11	1.44	2.0
		ML	-3.10 ± 0.02	9.56 ± 0.04	–	6.9
	Bu	MHL	-1.22 ± 0.06	3.63 ± 0.11	2.04	2.0
		ML	-3.26 ± 0.02	9.84 ± 0.04	–	8.7

$[M(L-Alk)]^{2-}$ в среднем на 0.35 лог. ед. При переходе от лиганда H_4L-Me к H_4L-Bu наблюдается рост констант устойчивости на один порядок.

Константы депротонизации комплексов $[M(HL-Alk)]^-$ и $[M(H_2L-Alk)]^-$ для всех ионов металлов имеют значения меньше pK_3 и pK_4 , соответствующих депротонизации атомов азота (см. табл. 2 и 4), что указывает на координацию всех изученных d -катионов не только по кислороду (О-алкил)метилефосфоновых групп, но и по азоту этилендиаминового фрагмента. Отметим, что в случае марганца(II) влияние координации катиона на депротонизацию NH^+ -группы несколько слабее (примерно на два порядка в единицах pK) остальных катионов.

Таким образом, выявлены основные тенденции в комплексообразующих свойствах лигандов H_4L-Alk с щелочноземельными и d -элементами. Обнаружено, что рост алкильного радикала приводит к небольшому увеличению констант устойчивости комплексов с двухзарядными катионами. Так, в случае щелочноземельных металлов изменение устойчивости частиц $[M(L-Alk)]^{2-}$ имеет вид $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Mg^{2+}$, что отличается от тенденции для аналогичных комплексов $[MEDTA]^{2-}$: $Ca^{2+} > Mg^{2+} \approx Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Установлено, что данные о константах устойчивости группы лигандов H_4L-Alk с d -элементами хорошо согласуются с рядом Ирвинга – Уильямса, что отличает их от аналогичных систем с H_8EDTMP , где наблюдается характерное снижение устойчивости комплексов никеля(II) по сравнению с комплексами кобальта(II).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90235.

Литература

1. *Zhai J., Bakker E.* Complexometric titrations: New reagents and concepts to overcome old limitations // *Analyst.* – 2016. – V. 141, No 14. – P. 4252–4261. – doi: 10.1039/c6an00538a.

2. Семенов Д.И., Трегубенко И.П. Комплексоны в биологии и медицине. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. – 280 с.
3. Motekaitis R.J., Murase I., Martell A.E. Equilibriums of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetrakis(methylenephosphonic) acid with copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II), magnesium(II), calcium(II), and iron(III) ions in aqueous solution // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15, No 9. – P. 2303–2306. – doi: 10.1021/ic50163a066.
4. Chausov F.F., Somov N.V., Naimushina E.A., Shabanova I.N., Ul'yanov A.L., Zakirova R.M., Fedotova I.V., Shumilova M.A., Aleksandrov V.A., Petrov V.G. Jahn–Teller effect and the formation of anticorrosive protective layers of nitrilo-tris-methylene-phosphonates on surfaces of steel // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* – 2016. – V. 80, No 11. – P. 1310–1313. – doi: 10.3103/S1062873816110174.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 543 с.
6. Попов К.И., Tsurul'nikova N.V., Dyatlova N.M. Bifunctional complexones // *Russ. Chem. Rev.* – 1995. – V. 64, No 10. – P. 939–951. – doi: 10.1070/RC1995v064n10ABEH000186.
7. Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M., Rudomino M.V. Organophosphorus complexones // *Russ. Chem. Rev.* – 1974. – V. 43, No 9. – P. 733–744. – doi: 10.1070/RC1974v043n09ABEH001851.
8. Kálmán F.K., Király R., Brücher E. Stability constants and dissociation rates of the EDTMP complexes of samarium(III) and yttrium(III) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 30. – P. 4719–4727. – doi: 10.1002/ejic.200800582.
9. Duan W., Oota H., Sawada K. Stability and structure of ethylenedinitrilopoly(methylphosphonate) complexes of the alkaline-earth metal ions in aqueous solution // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – V. 17. – P. 3075–3080. – doi: 10.1039/a904461b.
10. Marco V.D., Kilyén M., Jakusch T., Forgó P., Dombi G., Kiss T. Complexation properties of ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid (EDTMP) with Al^{III} and V^{IV}O // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 12. – P. 2524–2532. – doi: 10.1002/ejic.200300693.
11. Ernestová M., Jedináková-Křížová V., Vaňura P. Potentiometric study of holmium complexes with EDTMP // *Croat. Chem. Acta.* – 2004. – V. 77, No 4. – P. 633–637.
12. Mateescu C., Princz E., Bouet G., Khan M.A. Speciation studies of iron(III) with (poly)phosphonate ligands: The case of EDTMP (ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid) // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2006. – V. 181, No 4. – P. 947–958. – doi: 10.1080/00207450500272230.
13. Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – V. 73, No 10. – P. 1641–1677. – doi: 10.1351/pac200173101641.
14. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones // *Russ. Chem. Rev.* – 1990. – V. 59, No 7. – P. 643–662. – doi: 10.1070/RC1990v059n07ABEH003548.
15. Коробейникова Е.Ю., Меркулов Д.А. Исследование процессов комплексообразования кобальта(II) и никеля(II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой // *Вестн. Удм. ун-та. Сер. Физика и химия.* – 2013. – Вып. 4. – С. 11–14.
16. Somov N.V., Chausov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. Synthesis and structure of cobalt(II) complexes with nitrilotris(methylenephosphonic) acid [Co(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}] and Na₄[Co{N(CH₂PO₃)₃}]·13H₂O // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 41, No 12. – P. 798–804. – doi: 10.1134/S1070328415110081.
17. Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Cherkasov R.A. Complexing properties of organophosphorus analogs of nitrilotriacetic acid: Aminotris(*O*-alkyl methylenephosphonic acids) // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – V. 88, No 9. – P. 1860–1866. – doi: 10.1134/S1070363218090165.

18. *Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A.* Synthesis, acid–base properties, and complexing properties of *N,N*-bis[butoxy(hydroxy)phosphinoylmethyl]glycine // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – V. 87, No 8. – P. 1882–1883. – doi: 10.1134/S1070363217080394.
19. *Cherkasov R.A., Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Mirzayanov I.I., Gaynullin A.Z., Ivshin K.A., Kataeva O.N.* Synthesis and complexation of *N,N*-bis(O-diethylhydroxyphosphorylmethyl)-*N*-butylamine // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2019. – V. 194, No 4–6. – P. 317–318. – doi: 10.1080/10426507.2018.1539998.
20. *Shurygin I.D., Nasyrova M.G., Muslimov E.R., Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R.* The acid–base properties and the complexation of tributyl [aminotris(methylenephosphonic acid)] in aqueous solution // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191, No 11–12. – P. 1547–1548. – doi: 10.1080/10426507.2016.1213253.
21. *Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Cherkasov R.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N.* Synthesis, acid–base and complexing properties of tripotassium tributyl [nitrilotris(methylene)] tris(phosphonate) // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2016. – V. 86, No 12. – P. 2721–2722. – doi: 10.1134/S1070363216120288.
22. *Бурнаева Л.А., Зимин М.Г., Кутырев Г.А., Морозова Н.П., Никитина В.И., Овчинников В.В., Собанов А.А., Хусаинова Н.Г.* Методические указания по спецпрактикуму «Синтез фосфорорганических соединений». – Казань: Казан. гос. ун-т, 1978. – 45 с.
23. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
24. *Богатырев О.В., Ямалтдинова А.Ф., Девятков Ф.В.* Комплексообразование 1-гидрокси-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) в водном растворе // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2016. – Т. 158, кн. 1. – С. 44–54.
25. *Мусин Д.Р., Рубанов А.В., Девятков Ф.В.* Кислотно-основные свойства 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) в водных растворах // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* – 2011. – Т. 153, кн. 3. – С. 40–47.
26. *Kornev V.I., Alabdullah G.F., Kropacheva T.N., Batueva E.V.* Heteropolynuclear cobalt(II) and nickel(II) ethylenediaminetetraacetates in aqueous solutions of aminoethanoic acid // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 61, No 5. – P. 660–665. – doi: 10.7868/S0044457X1605010X.
27. *Devyatov F.V., Bogatyrev O.V., Ignat'eva K.A.* Formation of homo- and heteronuclear complexes of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid with Mn^{II} and Fe^{III} in aqueous solutions // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – V. 67, No 8. – P. 1369–1375. – doi: 10.1007/s11172-018-2226-0.
28. *Devyatov F.V., Musin D.R.* Study of homo- and heteronuclear complex formation in 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)–erbium(III) and HEDP–erbium(III)–calcium(II) systems in an aqueous solution // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64, No 8. – P. 1866–1870. – doi: 10.1007/s11172-015-1085-1.
29. *Kornev V.I., Semenova M.G.* Nickel(II) complexes with 2-hydroxyethyliminodioacetic acid in aqueous solutions of dicarboxylic acids // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 57, No 4. – P. 616–621. – doi: 10.1134/S0036023612040146.
30. *Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Petrosyan V.S.* Synthesis of bis- and tris-organophosphorus substituted amines and amino acids with PCH_2N fragments // *Heteroat. Chem.* – 2010. – V. 21, No 6. – P. 430–440. – doi: 10.1002/hc.20616.
31. *Kuznetsov A.I., Shukkur A.H., Kamara K.* Synthesis of 4,5-dihydro-1,6:3,8-dimethano-1,3,6,8-benzotetraazecine // *Russ. Chem. Bull.* – 2008. – V. 57, No 7. – P. 1575–1577. – doi: 10.1007/s11172-008-0205-6.

32. *Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N.* Synthesis, acid-base and complexing properties of *N,N,N',N'*-tetrakis(*O*-butylhydroxyphosphorylmethyl)-1,2-diaminoethane // *Russ. J. Gen. Chem.* – V. 87. – P. 2089–2092. – doi: 10.1134/S1070363217090274.
33. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants. V. 1: Amino acids. – N. Y.: Plenum Press, 1974. – 469 p.
34. *Friend M.T., Wall N.A.* Stability constants for zirconium(IV) complexes with EDTA, CDTA, and DTPA in perchloric acid solutions // *Inorg. Chim. Acta.* – 2019. – V. 484. – P. 357–367. – doi: 10.1016/j.ica.2018.09.034.
35. *Gridchin S.N.* The step dissociation constants of ethylenediamine-*N,N'*-diacetic-*N,N'*-dipropionic and ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetrapropionic acids // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – V. 83, No 1. – P. 41–44. – doi: 10.1134/S0036024409010099.
36. *Anderegg G.* Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes. – Oxford, UK: Pergamon Press, 1977. – 48 p.

Поступила в редакцию
17.01.2022

Гарифзянов Айрат Ризванович, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: agar@live.ru

Шурыгин Игорь Дмитриевич, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: idshurygin@gmail.com

Мирзаянов Илдар Ирекович, аспирант кафедры аналитической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: ildar4016@mail.ru

Девятков Фёдор Владимирович, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: feddev54@gmail.com

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2022.1.5-21

**Synthesis, Acid-Base, and Complexing Properties
of Ethylenediaminetetra(*O*-alkyl)methylenephosphonic Acids – the Closest
Organophosphorus Analogs of Ethylenediaminetetraacetic Acid**

A.R. Garifzyanov*, I.D. Shurygin**, I.I. Mirzayanov***, F.V. Devyatov****

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

E-mail: *agar@live.ru, **idshurygin@gmail.com, ***ildar4016@mail.ru, ****feddev54@gmail.com

Received January 17, 2022

Abstract

A number of new complexones – ethylenediaminetetra(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids, the structurally related organophosphorus analogs of ethylenediaminetetraacetic acid – were synthesized. The acid-base and complexing properties of the obtained substances with alkaline-earth and transition metal ions were studied by the methods of potentiometric titration and mathematical simulation. The following parameters were calculated: the ionization constants of the ligands, the stability and deprotonation constants of their 1:1 complexes with metal ions, and the distribution of the complex forms. The calculated stability constants for H₄L-Alk ligands and *d*-elements follow the Irving–Williams series.

Keywords: complexones, aminophosphonates, EDTA, EDTMP, complexation**Acknowledgements.** The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 20-33-90235).**Figure Captions**Fig. 1. H₄EDTA, H₈EDTMP, and H₄L-Alk structures.Fig. 2. Dependence of the formation function \tilde{n} of the ligands on pH for H₄L-Alk and the distribution of the complex forms for H₄L-Me.Fig. 3. Dependence of the formation function \tilde{n} of the complexes with alkaline-earth metal ions for H₄L-Me and the distribution of the complex forms for the H₄L-Me – Ca(II) system.Fig. 4. Dependence of the formation function \tilde{n} of the complexes with transition metal ions for H₄L-Me and the distribution of the complex forms for the H₄L-Me – Co(II) system.Scheme 1. Synthesis of potassium salts of ethylenediaminetetra(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids.**References**

- Zhai J., Bakker E. Complexometric titrations: New reagents and concepts to overcome old limitations. *Analyst*, 2016, vol. 141, no. 14, pp. 4252–4261. doi: 10.1039/c6an00538a.
- Semenov D.I., Tregubenko I.P. *Kompleksy v biologii i meditsine* [Complexones in Biology and Medicine]. Sverdlovsk, UNTs Akad. Nauk SSSR, 1984. 280 p. (In Russian)
- Motekaitis R.J., Murase I., Martell A.E. Equilibriums of ethylenediamine-*N,N,N',N'*-tetrakis(methylenephosphonic) acid with copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II), magnesium(II), calcium(II), and iron(III) ions in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 1976, vol. 15, no. 9, pp. 2303–2306. doi: 10.1021/ic50163a066.
- Chausov F.F., Somov N.V., Naimushina E.A., Shabanova I.N., Ul'yanov A.L., Zakirova R.M., Fedotova I.V., Shumilova M.A., Aleksandrov V.A., Petrov V.G. Jahn–Teller effect and the formation of

- anticorrosive protective layers of nitrilo-tris-methylene-phosphonates on surfaces of steel. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.*, 2016, vol. 80, no. 11, pp. 1310–1313. doi: 10.3103/S1062873816110174.
5. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksy i kompleksony metallov* [Metal Complexes and Complexonates]. Moscow, Khimiya, 1988. 543 p. (In Russian)
 6. Popov K.I., Tsirul'nikova N.V., Dyatlova N.M. Bifunctional complexones. *Russ. Chem. Rev.*, 1995, vol. 64, no. 10, pp. 939–951. doi: 10.1070/RC1995v064n10ABEH000186.
 7. Kabachnik M.I., Medved' T.Ya., Dyatlova N.M., Rudomino M.V. Organophosphorus complexones. *Russ. Chem. Rev.*, 1974, vol. 43, no. 9, pp. 733–744. doi: 10.1070/RC1974v043n09ABEH001851.
 8. Kálmán F.K., Király R., Brücher E. Stability constants and dissociation rates of the EDTMP complexes of samarium(III) and yttrium(III). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 30, pp. 4719–4727. doi: 10.1002/ejic.200800582.
 9. Duan W., Oota H., Sawada K. Stability and structure of ethylenedinitrilopoly(methylphosphonate) complexes of the alkaline-earth metal ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, vol. 17, pp. 3075–3080. doi: 10.1039/a904461b.
 10. Marco V.D., Kilyén M., Jakusch T., Forgó P., Dombi G., Kiss T. Complexation properties of ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid (EDTMP) with Al^{III} and V^{IV}O. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 12, pp. 2524–2532. doi: 10.1002/ejic.200300693.
 11. Ernestová M., Jedináková-Křížová V., Vaňura P. Potentiometric study of holmium complexes with EDTMP. *Croat. Chem. Acta*, 2004, vol. 77, no. 4, pp. 633–637.
 12. Mateescu C., Princz E., Bouet G., Khan M.A. Speciation studies of iron(III) with (poly)phosphonate ligands: The case of EDTMP (ethylenediaminetetramethylenephosphonic acid). *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2006, vol. 181, no. 4, pp. 947–958. doi: 10.1080/00207450500272230.
 13. Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 2001, vol. 73, no. 10, pp. 1641–1677. doi: 10.1351/pac200173101641.
 14. Shkol'nikova L.M., Porai-Koshits M.A. Structure of the uncharged, anionic, and cationic forms of aminoalkylcarboxylic and aminoalkylphosphonic complexones. *Russ. Chem. Rev.*, 1990, vol. 59, no. 7, pp. 643–662. doi: 10.1070/RC1990v059n07ABEH003548.
 15. Korobeinikova E.Yu., Merkulov D.A. Studying the complexation of cobalt(II) and nickel(II) with nitrilotrimethylphosphonic acid. *Vestn. Udmurt. Univ. Ser. Fiz. Khim.*, 2013, no. 4, pp. 11–14. (In Russian)
 16. Somov N.V., Chaousov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. Synthesis and structure of cobalt(II) complexes with nitrilotris(methylenephosphonic) acid [Co(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}] and Na₄[Co{N(CH₂PO₃)₃}]·13H₂O. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2015, vol. 41, no. 12, pp. 798–804. doi: 10.1134/S1070328415110081.
 17. Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Cherkasov R.A. Complexing properties of organophosphorus analogs of nitrilotriacetic acid: Aminotris(O-alkyl methylenephosphonic acids). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 88, no. 9, pp. 1860–1866. doi: 10.1134/S1070363218090165.
 18. Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A. Synthesis, acid–base properties, and complexing properties of N,N-bis[butoxy(hydroxy)phosphinoylmethyl]glycine. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, vol. 87, no. 8, pp. 1882–1883. doi: 10.1134/S1070363217080394.
 19. Cherkasov R.A., Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Mirzayanov I.I., Gaynullin A.Z., Ivshin K.A., Kataeva O.N. Synthesis and complexation of N,N-bis(O-diethylhydroxyphosphorylmethyl)-N-butylamine. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2019, vol. 194, nos. 4–6, pp. 317–318. doi: 10.1080/10426507.2018.1539998.
 20. Shurygin I.D., Nasyrova M.G., Muslimov E.R., Cherkasov R.A., Garifzyanov A.R. The acid-base properties and the complexation of tributyl [aminotris(methylenephosphonic acid)] in aqueous solution. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2016, vol. 191, nos. 11–12, pp. 1547–1548. doi: 10.1080/10426507.2016.1213253.
 21. Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Cherkasov R.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N. Synthesis, acid-base and complexing properties of tripotassium tributyl [nitrilotris(methylene)] tris(phosphonate). *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 12, pp. 2721–2722. doi: 10.1134/S1070363216120288.
 22. Burnaeva L.A., Zimin M.G., Kutyrev G.A., Morozova N.P., Nikitina V.I., Ovchinnikov V.V., Sobanov A.A., Khusainova N.G. *Metodicheskie ukazaniya po spetspraktikummu "Sintez fosforograni-*

- cheskikh soedinenii*” [Methodological Instructions for the Special Practical Course “Synthesis of Organophosphorus Compounds”]. Kazan, Kazan. Gos. Univ., 1978. 45 p. (In Russian)
23. Sal’nikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. *Poliyadernye komplekсы v rastvorakh* [Polynuclear Complexes in Solutions]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
 24. Bogatyrev O.V., Yamaltdinova A.F., Devyatov F.V. Complexation of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and manganese(II) in aqueous solution. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2016, vol. 158, no. 1, pp. 44–54. (In Russian)
 25. Musin D.R., Rubanov A.V., Devyatov F.V. Acid-base properties of the aqueous 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid (HEDPA). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2011, vol. 153, no. 3, pp. 40–47. (In Russian)
 26. Kornev V.I., Alabdullah G.F., Kropacheva T.N., Batueva E.V. Heteropolynuclear cobalt(II) and nickel(II) ethylenediaminetetraacetates in aqueous solutions of aminoethanoic acid. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 660–665. doi: 10.7868/S0044457X1605010X.
 27. Devyatov F.V., Bogatyrev O.V., Ignat’eva K.A. Formation of homo- and heteronuclear complexes of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid with Mn^{II} and Fe^{III} in aqueous solutions. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, vol. 67, no. 8, pp. 1369–1375. doi: 10.1007/s11172-018-2226-0.
 28. Devyatov F.V., Musin D.R. Study of homo- and heteronuclear complex formation in 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)–erbium(III) and HEDP–erbium(III)–calcium(II) systems in an aqueous solution. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, no. 8, pp. 1866–1870. doi: 10.1007/s11172-015-1085-1.
 29. Kornev V.I., Semenova M.G. Nickel(II) complexes with 2-hydroxyethyliminodiacetic acid in aqueous solutions of dicarboxylic acids. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, no. 4, pp. 616–621. doi: 10.1134/S0036023612040146.
 30. Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Petrosyan V.S. Synthesis of bis- and tris-organophosphorus substituted amines and amino acids with PCH₂N fragments. *Heteroat. Chem.*, 2010, vol. 21, no. 6, pp. 430–440. doi: 10.1002/hc.20616.
 31. Kuznetsov A.I., Shukkur A.H., Kamara K. Synthesis of 4,5-dihydro-1,6:3,8-dimethano-1,3,6,8-benzotetraazecine. *Russ. Chem. Bull.*, 2008, vol. 57, no. 7, pp. 1575–1577. doi: 10.1007/s11172-008-0205-6.
 32. Shurygin I.D., Garifzyanov A.R., Cherkasov R.A., Ivshin K.A., Kataeva O.N. Synthesis, acid-base and complexing properties of *N,N,N’,N’*-tetrakis(*O*-butylhydroxyphosphorylmethyl)-1,2-diaminoethane. *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 87, no. 9, pp. 2089–2092. doi: 10.1134/S1070363217090274.
 33. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants*. Vol. 1: Amino acids. New York, Plenum Press, 1974. 469 p.
 34. Friend M.T., Wall N.A. Stability constants for zirconium(IV) complexes with EDTA, CDTA, and DTPA in perchloric acid solutions. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, vol. 484, pp. 357–367. doi: 10.1016/j.ica.2018.09.034.
 35. Gridchin S.N. The step dissociation constants of ethylenediamine-*N,N'*-diacetic-*N,N'*-dipropionic and ethylenediamine-*N,N,N’,N’*-tetrapropionic acids. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, vol. 83, no. 1, pp. 41–44. doi: 10.1134/S0036024409010099.
 36. Anderegg G. *Critical Survey of Stability Constants of EDTA Complexes*. Oxford, UK, Pergamon Press, 1977. 48 p.

Для цитирования: Гарифзянов А.Р., Шурьгин И.Д., Мирзянов И.И., Девятков Ф.В. Синтез, кислотно-основные и комплексообразующие свойства этилендиаминтетра-(*O*-алкил)метиленфосфоновых кислот – ближайших фосфорорганических аналогов этилендиаминтетрауксусной кислоты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2022. – Т. 164, кн. 1. – С. 5–21. – doi: 10.26907/2542-064X.2022.1.5-21.

For citation: Garifzyanov A.R., Shurygin I.D., Mirzayanov I.I., Devyatov F.V. Synthesis, acid-base, and complexing properties of ethylenediaminetetra(*O*-alkyl)methylenephosphonic acids – the closest organophosphorus analogs of ethylenediaminetetraacetic acid. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2022, vol. 164, no. 1, pp. 5–21. doi: 10.26907/2542-064X.2022.1.5-21. (In Russian)