

О.К.Трунова, Г.В.Шовкова, А.О.Гудима, Т.О.Макотрик, І.Вечернікова, О.В.Осадча

КОМПЛЕКСИ МІДІ (II) З БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ

Вперше синтезовано новий комплексон біс(фосфонометил)аміноянтарну кислоту (H_6BPMAS) взаємодією DL-аспарагінової та фосфористої кислот з параформальдегідом у кислому середовищі. Методом рН-потенціометричного титрування визначено константи дисоціації кислоти, отримано спектроскопічні (ЯМР-, ІЧ-спектроскопія) та термічні характеристики H_6BPMAS . Досліджено еквімолярні комплекси $Cu(II)$ з біс(фосфонометил)аміноянтарною кислотою у водних розчинах при $C_{Cu(II)}=10^{-3}$ моль/л у широкому інтервалі рН (1–10). Встановлено утворення комплексів різного протонного складу, розраховано їх константи стійкості та побудовано діаграму розподілу в залежності від рН розчину. Синтезовано твердий комплекс складу $Na_4[CuBPMAS(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$, наведено його гідратний склад, одержано термічні характеристики та запропоновано спосіб координації $Cu(II)$ з донорними групами біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти.

ВСТУП. Амінокарбоніві і амінофосфонові комплекси мають високу комплексоутворюючу здатність. Однак фосфорорганічні комплекси мають ряд особливостей, пов'язаних зі своєю стереохімією фосфонові групи [1, 2]. В останні роки широко вивчаються амінокарбоксифосфонові кислоти, в молекулах яких біля донорного атома азоту містяться одночасно карбоксильні і фосфонові групи. Представниками амінокарбоксифосфонових комплексонів є (фосфонометил)гліцин (H_3PMG), (фосфонометил)амінодіоцтова кислота (H_4PMIDA), біс(фосфонометил)гліцин (H_5BPMG), (фосфонометил)аміноянтарна кислота (H_4PMAS) [3–7]. Наявність у даних сполуках двох різних ацидогруп, які істотно відрізняються основністю, зарядом, електронодонорною здатністю, стереохімією і розміром, забезпечує їх високу координаційну здатність по відношенню до ряду металів та утворення стійких металокомплексів [8–12].

Досить детально в літературі описано амінокарбоксифосфонати $Cu(II)$, для яких зафіксовано найбільшу різноманітність комплексів. Показано, що мідь утворює з H_3PMG та H_5BPMG в області $2.5 \leq pH \leq 10.5$ досить стійкі комплексні форми $Cu(H_2L)$, $Cu(HL)^0$, $Cu(H-L)(L)$, $Cu(L)$, $Cu_2(L)$, $Cu(L)_2$, $Cu(H_2L)(HL)$ [13–16]. Для системи $Cu(II)$ – H_4PMAS у розчині в інтервалі рН 1–10 утворюються комплекси загального складу $Cu_k(H_mL)_n(OH)_q$ ($k=1, 2; m=3–0; n=1, 2; q=0–1$) [12].

В останні десятиліття зростає кількість стру-

турних досліджень амінокарбоксифосфонатів $3d$ -металів, першим серед яких є полімерний комплекс $\{Na[CuPMG] \cdot 3.5H_2O\}_n$, в якому ліганд координує іон $Cu(II)$ тридентатно з формуванням викривленої квадратної піраміди [17]. Загальним для досліджених металокомплексів змішаних комплексонів є те, що вони представляють собою макромолекулярні полімерні сполуки завдяки містковій функції атомів кисню фосфонові і карбоксильної груп. Кожний іон металу найчастіше зв'язаний з декількома (від двох до чотирьох) фосфоновими групами ліганду, при цьому утворюються полімерно-ланцюгові та шаруваті структури, які укріплюються за рахунок розгалуженої системи водневих зв'язків типу $N-H \cdots O$ і $O-H \cdots O$. Відомі координаційні полімери металокомплексів, які містять бетаїновий атом нітрогену з протонованою аміногрупою комплексону [18–22].

Отримання нових амінокарбоксифосфонових кислот та комплексів на їх основі дозволить розширити знання в області хімії комплексонів та знайти можливість їх подальшого практичного використання. Тому метою даної роботи є синтез, дослідження властивостей нового фосфорвмісного комплексону біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти (H_6BPMAS , H_6L) та вивчення її комплексів з $Cu(II)$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В основі синтезу біс(фосфонометил)аміноянтарної кислоти лежить модифікація традиційної реакції Манніха — взаємодія аспарагінової та фосфо-

ристой кислот з параформальдегідом у кислому середовищі.

Для синтезу комплексонату міді використано сульфат міді $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Точну концентрацію іонів Cu^{2+} визначали методом трилонометричного титрування з індикатором мурексид [23]. Робочі розчини H_6BPMAS необхідної концентрації готували по точно взятій наважці.

Комплекс синтезовано шляхом взаємодії водних розчинів сульфату міді і бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти при їх еквімолярному співвідношенні та рН 6. Осаджували комплекс етанолом (вихід $\sim 78\%$).

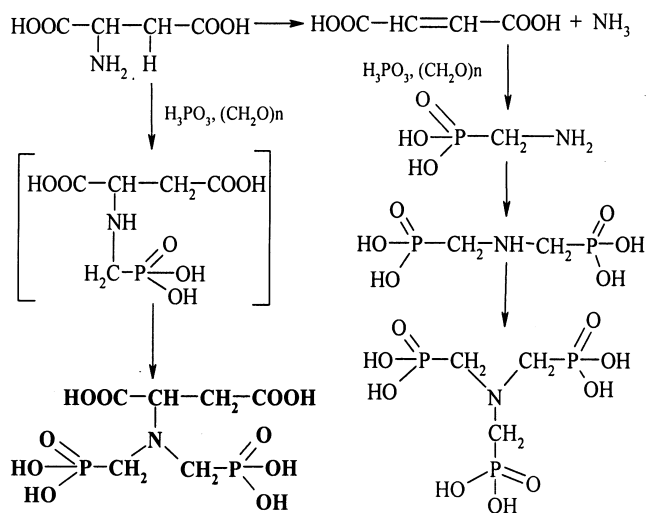
ЯМР (^{31}P , ^{13}C , ^1H) дослідження H_6BPMAS проведено на приладі Avance 400 фірми Bruker. Вміст Н, С, N встановлено на аналізаторі CHN за стандартними методиками. Вміст фосфору визначено методом гравіметрії.

Електронні спектри поглинання системи $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ знімали при різних значеннях рН на спектрометрі Specord M 40 (50000—11000 cm^{-1}) у кварцевих кюветах з $l=1$ см ($t=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\mu=0.1$; KNO_3). рН визначали на рН-метрі 150-МА, точність ± 0.05 . Константи стійкості та рівноважні концентрації комплексних форм у розчині розраховано за програмою CLNP21 [24].

Термічний і не кількісний мас-спектроскопічний аналіз H_6BPMAS і виділеного у твердому стані бис(фосфометил)аміноянтарату міді(II) проведено на дериватографі Netzsch Sta 409 і квадрупольного мас-спектрометра QMS 403/4 (Balzers). Зразки масою близько 20 мг (з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) нагрівали до 850°C в атмосфері аргону (зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$) з наступним аналізом одержаних газоподібних продуктів. ІЧ-спектри зразків зареєстровано на приладі Nicolet Nexus 670 в діапазоні $4000\text{—}400$ cm^{-1} у вигляді пігулок з KBr .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Реакція синтезу H_6BPMAS відбувається в трьохкомпонентній системі: гідрофосфорильною компонентою була фосфориста кислота, кетонною — параформальдегідна, аміною — аспарагінова кислота. Реакція проходить в сильнокислому середовищі (рН 1) при довготривалому нагріванні реакційної суміші з утворенням основного продукту — бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти (схема).

Фосфометилування аспарагінової кислоти йде в два етапи з проміжним утворенням (фосфометил)аміноянтарної кислоти. Довготривале кип'ятіння реакційної суміші усклад-



нює проходження реакції через значну кількість побічного продукту — фумарової кислоти, що утворюється в результаті формального відщеплення молекули амоніаку (ідентифіковано за $t_{\text{топл}}$ та ЯМР-спектрами). Наявність такої небажаної аміної компоненти приводить до появи ще одного побічного продукту реакції — нітрилотриметиленфосфонової кислоти.

Методика синтезу бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти. Суміш 12.07 г фосфористої (147 ммоль) та DL-аспарагінової (74.46 ммоль) кислот розчиняли в 40 мл 1:1 соляної кислоти. До отриманого розчину, нагрітого до 100°C , невеликими порціями додавали двократний надлишок параформальдегіду, після чого реакційну суміш нагрівали протягом 8—16 год, контролюючи перебіг реакції за даними ^{31}P ЯМР спектроскопії. Після повного зникнення дублетного сигналу вихідної фосфористої кислоти (5.10 м.ч., $J=669$ Гц) реакційну суміш нагрівали ще 2 год. При охолодженні розчину реакційної суміші утворювався осад фумарової кислоти, який відфільтрували і промивали невеликою кількістю підкисленої холодної води. Водний фільтрат, який залишився після видалення фумарової кислоти, упарювали досуха. Білий дрібнокристалічний осад цільового продукту H_6BPMAS утворювався при довготривалому затиранні подрібненої склоподібної маси з абсолютним ізопропанолом; його швидко відфільтрували, промивали абсолютним ізопропанолом, діетиловим естером та висушували у вакуумі. Вихід бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти — 28.29 ммоль (38%).

Очищення H_6BPMAS проводили обробкою

Т а б л и ц я 1

Дані елементного аналізу та ЯМР біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти $C_6H_{13}NO_{10}P_2$

Елемент	Знайдено/ розраховано, %	ЯМР (D_2O), δ , м.ч.	
		^{31}P	^{13}C
C	22.37/22.43	8.86, <i>t</i> , $^2J_{HP} =$ $=12.4$ Гц	CH_2COO- 45.25 (<i>ps-t</i> = <i>dd</i> , $^4J_{CP}=3.5$ Гц, $^4J_{CP} = 4.4$ Гц)
H	4.02/4.05		$CH-$ 53.89 (<i>dd</i> , $^1J_{CP} = 139.0$ Гц, $^3J_{CP} =$ $=4.4$ Гц); 63.81 (<i>d</i> , $^3J_{CP} = 7.5$ Гц)
N	4.24/4.36		CH_2COO- 168.82 (<i>s</i>)
P	19.2/19.34		$CHCOO$ 172.55 (<i>s</i>)

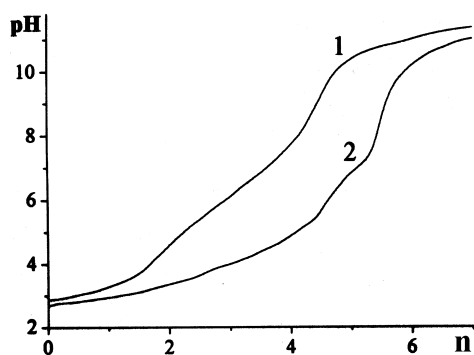
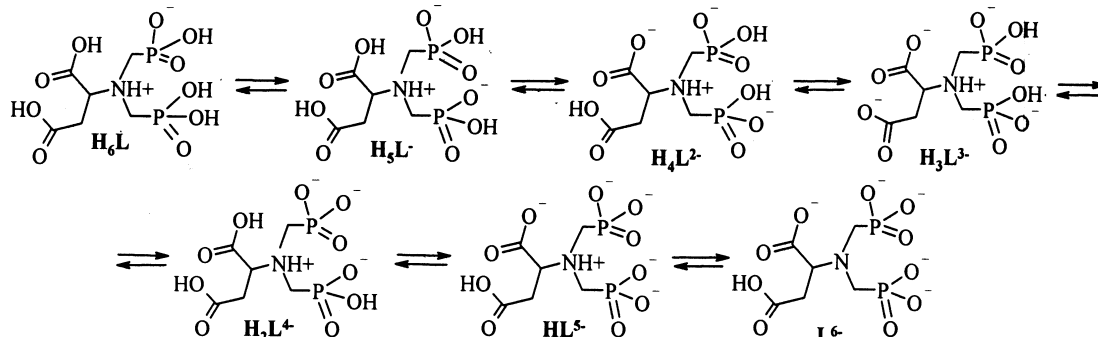


Рис. 1. Криві рН-метричного титрування біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти (1) та її комплексу з міддю (II) (2), де *n* — кількість моль NaOH на моль дослідженої сполуки.

надлишком насиченого розчину нітрату свинцю $Pb(NO_3)_2$ для осадження дрібнокристалічної свинцевої солі комплексу з наступною рекуперацією чистої кислоти газуватим сірководнем аналогічно описаному в роботі [25]. Одержану біс(фосфометил)аміноянтарну кислоту ідентифікували за даними елементного та ЯМР (^{13}C , 1H , ^{31}P) аналізу (табл. 1).

Біс(фосфометил)аміноянтарна кислота —



гігроскопічна речовина білого кольору, добре розчинна у воді, нерозчинна у полярних та неполярних розчинниках, температура топлення $212^\circ C$.

Досліджено кислотні властивості біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти методом рН-потенціометрії. На кривій титрування H_6BPMAS розчином NaOH (рис. 1) спостерігаються три стрибки титрування при додаванні 2, 3 і 5 екв NaOH (три буферні області дисоціації протонів). Перший та другий

стрибок рН мають розмитий вигляд і відповідають дисоціації двох кислотних груп, у яких близькі значення констант дисоціації. Третій, більш виражений стрибок, відповідає дисоціації бетаїнового протону.

За даними рН-метричного титрування з використанням графічного методу Шварценбаха [26] були визначені константи кислотної дисоціації H_6BPMAS ($CH_6BPMAS = 10^{-3}$ моль/л):

Група	$pK_{дис}$	Група	$pK_{дис}$
PO_3H_2	1.47 ± 0.5	PO_3H	5.17 ± 0.04
$\alpha-COOH$	3.20 ± 0.04	PO_3H	6.49 ± 0.06
$\beta-COOH$	3.81 ± 0.05	NH	10.48 ± 0.05

За значеннями цих констант запропоновано схему дисоціації H_6BPMAS (див. нижче).

Оскільки H_6BPMAS є шестиосновною кислотою, то в залежності від рН розчину вона може існувати у вигляді дисоційованих форм різного протонного складу (рис. 2).

Молекула комплексу має бетаїнову (цвітер-іонну) будову з локалізацією позитивного заряду на третинному атомі азоту, а негативного — на фосфонат-іоні. При підвищенні рН відбувається ступінчаста дисоціація H_6BPMAS з утво-

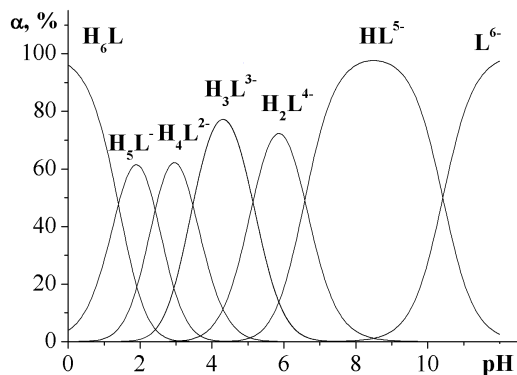


Рис. 2. Діаграма розподілу дисоційованих форм H_6BPMAS у залежності від рН розчину.

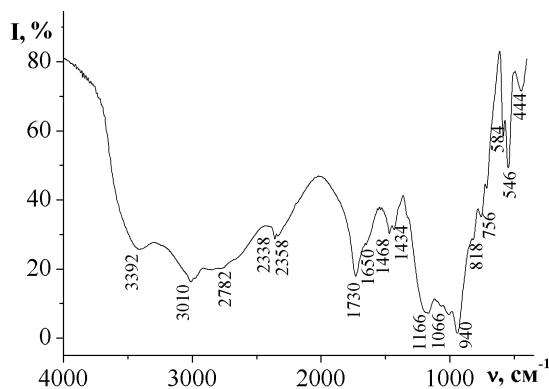


Рис. 3. ІЧ-спектр біс(фосфонометил)аміноантранної кислоти.

ренням форм H_5L^- (рН 0–4.0), H_4L^{2-} (рН 1.0–5.5), H_3L^{3-} (рН 2.0–7.0), H_2L^{4-} (рН 2.0–8.5), HL^{5-} (рН 5.0–12.0), L^{6-} (рН > 8.0). У достатньо широкому кислотному діапазоні домінує HL^{5-} -форма ліганду, яка, ймовірно, має згорнуту конформацію і є найбільш сприятливою до комплексоутворення, оскільки здатна утворювати максимальну кількість стійких 5- і 6-членних хелатних циклів. Повністю депротонувана форма L^{6-} існує в лужному середовищі (рН > 8). Враховуючи розподілення аніонів H_6BPMAS від рН, можна очікувати утворення металокомплексів різного протонного складу, область існування яких буде зсунута в більш кисле середовище порівняно з областями існування іонів кислоти за рахунок комплексоутворення.

У твердому стані H_6BPMAS досліджено методами ІЧ-спектроскопії і ДТА. В ІЧ-спектрі біс(фосфонометил)аміноантранної кислоти наявні смуги поглинання всіх функціональних груп комплексону (рис. 3). Смугою при 1730 см^{-1} віднесено

до валентних коливань протонуваних карбоксильних груп, а плече при 1646 см^{-1} — до ν_{as} (COO). Симетричні коливання карбоксильних груп $\nu_s(COO)$ проявляються при 1468 і 1434 см^{-1} . Смуги поглинання в області 1170 – 900 см^{-1} відповідають валентним коливанням фосфонових груп: $\nu_{as}(PO_3)$ — 1166 , $\nu_s(PO_3)$ — 940 , $\nu_s(P=O)$ — 1066 см^{-1} . Широка смуга поглинання з частотою при 3392 см^{-1} відноситься до частоти коливань молекул абсорбованої води, а смуги зі складною морфологією в області 3010 – 2300 см^{-1} , які належать до $\nu(C-H)$, свідчать як про бетаїнову будову біс(фосфонометил)аміноантранної кислоти, так і про наявність у молекулі комплексону інтрамолекулярних водневих зв'язків [2]. Численні смуги поглинання в області 820 – 450 см^{-1} відносяться до деформаційних та маятникових коливань аміно-, карбоксильних, метиленових та метинових груп [27].

Термоліз H_6BPMAS проходить в досить широкому температурному інтервалі 70 – $850\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, а). При 70 – $160\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається дегідратація сполуки, яка супроводжується двома ендоефектами при 117 і $153\text{ }^\circ\text{C}$, що свідчить про наявність зовнішньо- та внутрішньомолекулярних H_2O , які приймають участь у системі водневих зв'язків. Подальший термічний розклад H_6BPMAS супроводжується рядом термо ефектів (306 , 367 , 412 , $473\text{ }^\circ\text{C}$), які пов'язані з частковим декарбоксілюванням та деамінуванням комплексону, що підтверджується відповідними піками на мас-спектрі (рис. 4, б).

Процеси комплексоутворення біс(фосфонометил)аміноантранної кислоти з іонами Cu^{2+} досліджували методами рН-потенціометричного титрування (рис. 1, крива 2) та ЕСП (рис. 5). Крива рН-потенціометричного титрування системи $Cu(II)$ – H_6BPMAS має три буферні області, значно зміщені до більш низьких значень рН порівняно з кривою титрування чистої кислоти. Перша буферна область $0 < n < 2$ відповідає формуванню протонуваних комплексів CuH_5L і CuH_4L . Два стрибки титрування при 5 і 6 еквівалентів луку обумовлені утворенням комплексів $CuHL$ і CuL відповідно.

В ЕСП системи $Cu(II)$ – H_6BPMAS наявна широка смуга поглинання в області 12900 – 11900 см^{-1} , яка характерна для $d-d$ -переходів іона міді у викривленому октаедричному оточенні [28]. Аналіз зміщення максимумів смуг поглинання в

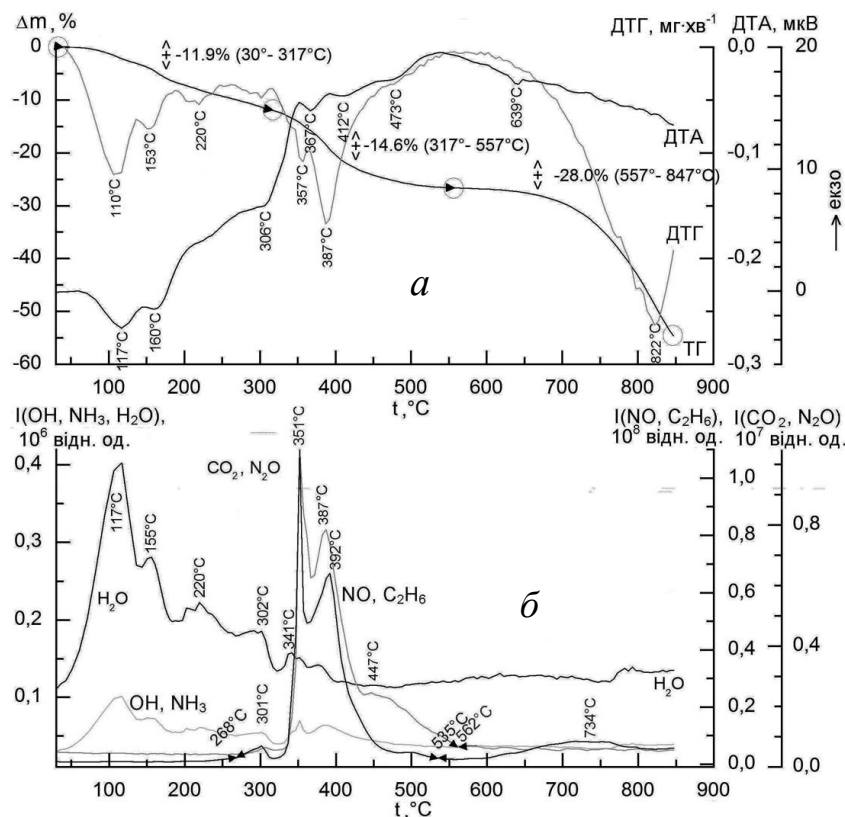


Рис. 4. Термограма (а) та криві термопрограмованої десорбції газоподібних продуктів при термолізі (б) біс(фосфонометил)аміноантарної кислоти.

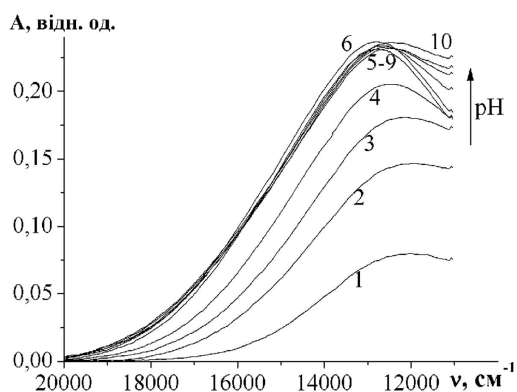
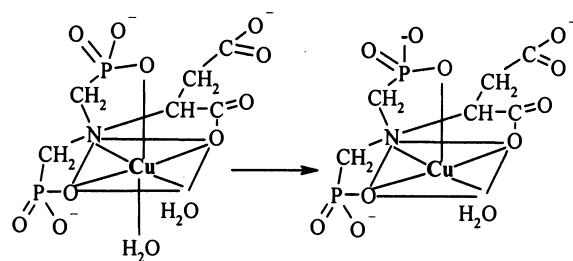


Рис. 5. Електронні спектри поглинання еквімолярних розчинів системи $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ у залежності від рН (відповідає номеру спектру поглинання). $C_{\text{Cu(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ЕСП показує, що вже в кислому середовищі відбувається зміна хромофора іону міді. Батохромне зміщення максимуму $\nu_{\text{макс}}$ вже при рН 2 свідчить про початок комплексоутворення. При рН

3–4 в ЕСП спостерігається короткохвильове зміщення ($12120-12560 \text{ cm}^{-1}$), характерне для $d-d$ -переходу іонів Cu^{2+} ($T_{2g} \rightarrow E_g$) в октаедричному кисневому оточенні зі слабким тетрагональним викривленням октаедру [8, 12]. Імовірно, що включення в координацію азоту проходить при рН 5–6 ($\nu_{\text{макс}} = 12840 \text{ cm}^{-1}$). При рН > 7 спостерігається батохромне зміщення максимуму поглинання і поява плеча в низькочастотній області. Така спектральна картина може свідчити про подальше викривлення геометрії навколо ц.а. і навіть не виключає можливість утворення 5-координованих комплексів. Подібне зміщення в ЕСП спостерігали для амінофосфонатів міді (H_6NTP , H_5BPMG , H_4PMIDA), в яких у лужному середовищі шосте координаційне місце екранується донорними групами ліганду внаслідок сильного відштовхування негативно заряджених ацидогруп з утворенням викривленої квадратної піаміди [29, 30]. Мож-

на припустити, що в лужному середовищі в системі $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$ відбувається подібна перебудова координаційного поліедру:



Розраховано константи стійкості (табл. 2) і визначено області існування комплексів у системі $\text{Cu(II)}-\text{H}_6\text{BPMAS}$, які відрізняються ступенем протонування ліганду (рис. 6). Як видно з таблиці, значення $\lg K_{\text{ст}}$ еквімолярних комплексів послідовно закономірно зростають у ряду $\text{CuH}_4\text{L} \rightarrow \text{CuH}_3\text{L} \rightarrow \text{CuH}_2\text{L} \rightarrow \text{CuHL} \rightarrow \text{CuL}$, що пов'язано зі збільшенням числа координованих груп по мірі дисоціації ліганду, а також ут-

Т а б л и ц я 2

Константи стійкості та області існування комплексів Cu(II) з H₆BPMAS ($C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Форма комплексу *	Область існування (рН)	lgK _{ст}	
		ЕСП	рН-титрування
CuH ₄ L	1–4 (max 1.9)	2.20 ± 0.05	2.35 ± 0.07
CuH ₃ L	1–5 (max 2.9)	5.46 ± 0.08	—
CuH ₂ L	1–7.5 (max 3.9)	13.63 ± 0.07	13.29 ± 0.06
CuHL	2–10 (max 6.6)	16.09 ± 0.05	15.92 ± 0.07
CuL	>6 (max 9.7)	20.44 ± 0.06	20.18 ± 0.05
CuL(OH)	>7 (max 6.5)	19.08 ± 0.07	—

* Формальні заряди комплексних іонів опущені.

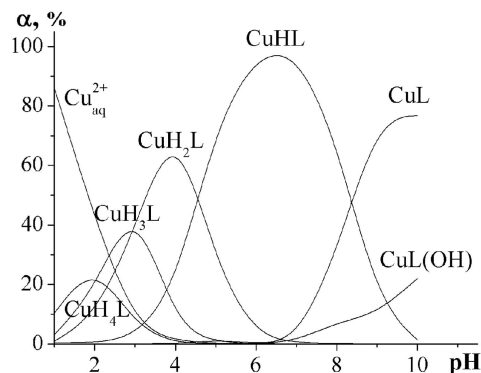


Рис. 6. Діаграма розподілу комплексних форм у системі Cu²⁺—H₆BPMAS (1:1) у залежності від рН розчину. $C_{Cu(II)} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

воренням додаткових металоциклів у менш протонуваних комплексах.

Слід відмітити, що $\Delta \lg K_{ст}$ у парі CuH₄L ↔ CuH₃L (3.26) близькі до рК дисоціації протону β-карбоксільної групи ліганду (див. дані с. 40), що свідчить про координацію іону міді з α-СОО-групою у вказаних комплексах. Різке збільшення значення константи стійкості при переході від трипротонуваного до дипротонуваного комплексу ($\Delta \lg K_{CuH_2L-CuH_3L} = 8.17$), імовірно, є результатом відщеплення протону від бетаїнового атома нітрогену біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти з утворенням зв'язку Cu—N. На основі розрахованих значень $\lg K_{ст}$ були побудовані діаграми розподілу комплексних форм у розчині для еквімолярних систем Cu(II)—H₆BPMAS (рис. 6).

У системі Cu : H₆BPMAS = 1:1 комплексо-

утворення починається в сильноокислому середовищі з утворенням чотири-, три- та дипротонуваних форм комплексів. При поступовому збільшенні рН відбувається утворення комплексів з менш протонуваними формами ліганду. В широкому діапазоні рН (3–10) домінує монопротонуваний комплекс CuHL. При високих значеннях рН у системі в невеликих кількостях накопичується гідроксокомплекс CuL(OH).

Для синтезу депротонуваного комплексу Cu(II) з H₆BPMAS (Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]₆H₂O) були обрані умови, в яких, згідно з діаграмою розподілення, даний комплекс є домінуючим. Гідратний склад комплексу і його термічні характеристики визначали методом ДТА (рис. 7).

Розклад комплексу Cu(II) з H₆BPMAS проходить у декілька стадій. Дегідратація комплексу відбувається в досить широкому температурному інтервалі (100–220 °С), з двома ендоефектами при 143 і 193 °С на кривій ДТГ та відповідними сигналами Н₂O на кривій термопрограмованої десорбції. Кількісна обробка термогравіметричних даних показала наявність 2 внутрішньо- та 6 зовнішньосферних молекул води в комплексі. При подальшому підвищенні температури (>225 °С) починається розклад органічної частини комплексу, який супроводжується декарбоксілюванням і деамінуванням ліганду з відщепленням відповідних газоподібних оксидів. Спостерігаються незначні ендо- (236 і 280 °С) і екзо- (338 °С) ефекти та втрата маси зразка на 13.0%. У температурному інтервалі 397–847 °С сполука остаточно розкладається ($-\Delta m_{експ} = 2.8\%$) з руйнуванням вуглецевого скелету BPMAS.

Спосіб координації центрального атома з функціональними групами ліганду визначено методом ІЧ-спектроскопії (табл. 3). У спектрі комплексу відсутня смуга поглинання недисоційованої карбоксільної групи (для H₆BPMAS при 1730 см⁻¹), а симетричні і асиметричні коливання дисоційованих СОО⁻ груп зміщуються в область низьких частот відносно аналогічних смуг у спектрі біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти. Смуги поглинання в області 1170–930 см⁻¹ віднесені до коливань фосфонові групи, які для комплексу зазнають низькочастотного зсуву відносно відповідних смуг для H₆BPMAS, підтверджують координацію ліганду. Смуги при 618 і 592 см⁻¹, обумовлені ν коливаннями зв'язків Cu—O, а сму-

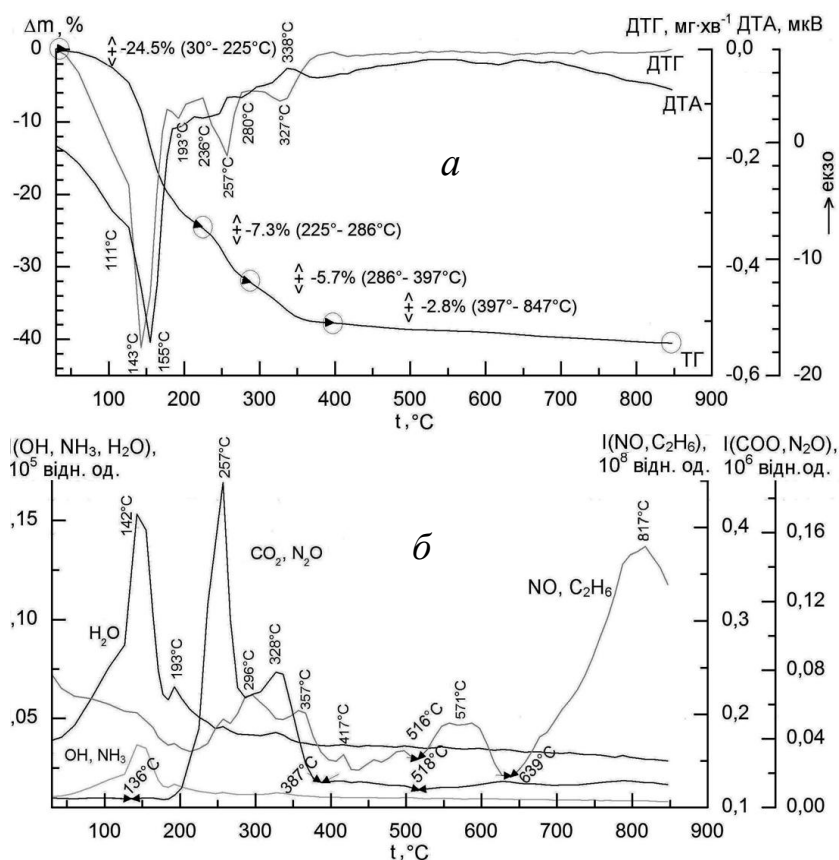


Рис. 7. Термограма (а) та криві термопрограмованої десорбції газоподібних продуктів при термолізі (б) біс(фосфометил)аміносукцината міді (II).

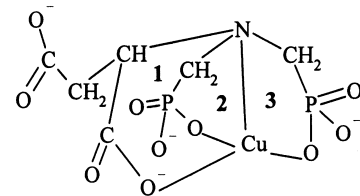
Т а б л и ц я 3

Основні коливальні частоти ІЧ-спектрів (см⁻¹) і їх віднесення для біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти та комплексу міді (II) на її основі

Група	H ₆ ВРМАС	Na ₄ [CuВРМАС(H ₂ O) ₂].6H ₂ O
ν(H ₂ O)	3392	3428, 3243
ν(NH)	3010	2990
ν(COOH)	1730	—
ν _{ас} (COO ⁻)	1650	1646
ν _с (COO ⁻)	1468, 1434	1464, 1428, 1390
ν _{ас} (PO ₃)	1166	1142
ν(P=O)	1066	1050, 984
ν _с (PO ₃)	940	930
ν(Cu–O)	—	618, 592
ν(Cu–N)	—	458

га при 458 см⁻¹ відповідає зв'язку Cu–N. В ІЧ-спектрі комплексу присутня широка смуга в області 3500–3200 см⁻¹, яка відноситься до валентних коливань кристалізаційної (3428 см⁻¹) та координованої (3243 см⁻¹) води [27].

На підставі аналізу ІЧ-спектрів комплексу можна дійти висновку, що у твердому депротонованому комплексі іон міді (II) зв'язаний з атомами кисню α-карбоксихильної та фосфонових груп ліганду та третинним атомом азоту. Враховуючи високе значення константи стійкості комплексу, можна припустити, що в біс(фосфометил)аміносукцинаті міді (II) утворюються 5-членні металоцикли — один гліциновий (1) та два фосфогліцинові (2, 3):



ВИСНОВКИ. Розроблено методику синтезу нового амінокарбоксихосфонового комплексу — біс(фосфометил)аміноянтарної кислоти, визначено константи її кислотної дисоціації та встановлено порядок депротонування донорних груп H₆ВРМАС.

Вивчено комплексоутворення в системах Cu(II) : H₄РМАС = 1:1 у водних розчинах у залежності від рН та встановлено утворення комплексів загальної формули [Cu(H_nВіРМАС)(ОН)_m] (n = 4–0, m = 1–0). Розраховано константи стійкості та визначено області існування різнопротонованих комплексів у залежності від рН середовища. Показано, що найбільш повно процес комплексоутворення проходить в області рН > 4. Синтезовано твердий комплекс складу Na₄[CuВРМАС(H₂O)₂].6H₂O, для якого було отримано термічні характеристики та запропоновано будову.

РЕЗЮМЕ. Впервые синтезирован новый комплекс — бис(фосфометил)аминоянтарная кисло-

та (H₆BPMAS) взаємодійством DL-аспарагінової і фосфористої кислот з параформальдегідом в кислої середі. Методом рН-потенціометричного титрування визначені константи диссоціації кислоти, отримані спектроскопічні та термічні характеристики H₆BPMAS. Вивчені еквімолярні комплекси Cu(II) з бис(фосфометил)аміноянтарної кислотою в водних розчинах (рН 1—10). Встановлено утворення комплексів різного протонного складу, розраховані їх константи стійкості і побудована діаграма розподілу в залежності від рН розчину. Синтезовано твердий комплекс складу Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]-6H₂O, наведено його гідратний склад, термічні характеристики і запропоновано спосіб координації Cu(II) з донорними групами бис(фосфометил)аміноянтарної кислоти.

SUMMARY. New complexone bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid (H₆BPMAS) was synthesized for the first time by interaction of DL-aspartic and phosphoric acids with paraformaldehyde in acidic medium. Acid dissociation constants were identified by pH-potentiometric titration and spectroscopic and thermal characteristics of H₆BPMAS were also obtained. Equimolar complexes of Cu(II) with bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid were studied in aqueous solutions (pH 1—10). Formation of complexes with different proton composition was determined, their stability constants were calculated and distribution diagram depending on pH was drawn. Solid complex having composition of Na₄[CuBPMAS(H₂O)₂]-6H₂O was synthesized and its hydrated composition was established, the thermal characteristics were obtained and the coordination mode of Cu(II) with donor groups of bis(phosphonomethyl)aminosuccinic acid was suggested.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты. -М.: Химия, 1988.
2. Школьнікова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. // Проблеми кристаллохімії. -М.: Наука, 1986.
3. Sanna D., Bodi I., Douhsina S. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1999. -№ 18. -P. 3275—3282.
4. Dhansay M.A., Linder P.W. // J. Coord. Chem. -1993. -**28**, № 2. -P. 133—145.
5. Sawada K., Duan W., Ono V., Saton K. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -2000. -№ 6. -P. 919—924.
6. Нікітіна Л.В., Кармазіна Л.Д., Дятлова Н.М. // Журн. неорган. хімії. -1974. -**19**, № 11. -С. 3058—3063.
7. Шовкова А.В., Трунова Е.К., Гудіма А.О. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 9. -С. 13—17.
8. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K. et al. // Inorg. Chem. -2013. -**52**, № 13. -P. 7467—7477.
9. Sheals J., Persson P., Hedman B. // Ibid. -2001. -**40**, № 17. -P. 4302—4309.
10. Motekaitis R.J., Martell A.E. // J. Coord. Chem. -1985. -**14**, № 2. -P. 139—149.
11. Buglyo P., Kiss T., Dyba M. et al. // Polyhedron. -1997. -**16**, № 19. -P. 3447—3454.
12. Трунова Е.К., Шовкова А.В., Вечернікова Э. и др. // Укр. хім. журн. -2012. -**78**, № 5. -С. 14—21.
13. Григорьев А.И., Воронежская Н.И., Дятлова Н.М. // Журн. неорган. хімії. -1980. -**25**, № 1. -С. 125—133.
14. Daniele P.G., De Stefano C., Prenesti E., Sammartano S. // Talanta. -1997. -**45**, № 2. -P. 425—431.
15. Paschevskaya N.V., Bolotin S.N., Sklyar A.A. et al. // J. Mol. Liq. -2006. -**126**. -P. 89—94.
16. Undabeytia T., Morillo E. // J. Agric. Food Chem. -2002. -**50**. -P. 1918—1921.
17. Clarke E.T., Rudolf P.R., Martell A.E., Clearfield A. // Inorg. Chim. Acta. -1989. -**164**, № 1. -P. 59—63.
18. Gudima A.O., Shovkova G.V., Trunova O.K. et al. // Inorg. Chem. -2013. -**52**, № 13. -P. 7467—7477.
19. Mao J.-G., Clearfield A. // Ibid. -2002. -**41**. -P. 2319—2324.
20. Georgantas V., Kotsakis N., Raptopoulou C.P. et al. // J. Inorg. Biochem. -2009. -**103**. -P. 1530—1541.
21. Barja B.C., Herzage J., Afonso M.D.S. // Polyhedron. -2001. -**20**, № 15—16. -P. 1821—1830.
22. Bride M.M.C., Kung K.H. // J. Amer. Soil Sci. Soc. -1989. -**53**, № 6. -P. 1668—1673.
23. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. -Медь. -М.: Наука, 1990.
24. Холин Ю.В. // Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
25. Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 12. -P. 2567—2572.
26. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
27. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
28. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Т. 2.
29. Jezowska-Bojczuk M., Kiss T., Kozlowski H. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. -1994. -№ 6. -P. 811—817.
30. Buglyo P., Kiss T., Dyba M. et al. // Polyhedron. -1997. -**16**, № 19. -P. 3447—3454.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут неорганічної хімії
Чеської академії наук, Прага

Надійшла 18.02.2015