

УДК 541.49 : 541.571.52

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Н. М. Дятлова и Р. П. Ластовский

ОГЛАВЛЕНИЕ

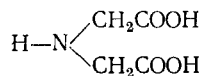
I. Введение	1153
II. Свойства комплексонов и закономерности хелатообразования	1155
III. Влияние строения комплексонов на их комплексообразующую способность	1158
1. Влияние основности азота иминодиацетатных групп	1159
2. Влияние функционально-аналитических группировок и гетероатомов на комплексообразующую способность комплексонов	1163
3. Влияние замены метилкарбоксильных групп у атома азота на другие группировки	1169
4. Влияние увеличения дентатности при введении в молекулу комплексона дополнительных иминоацетатных групп	1172
5. Влияние стерических факторов на прочность образуемых комплексов	1174

I. ВВЕДЕНИЕ

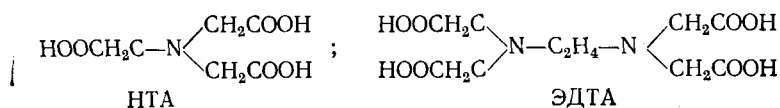
Возрастающее значение комплексных соединений в различных областях теоретических исследований и, особенно, практического применения привело к быстрому развитию химии полидентатных реагентов. Одними из наиболее интересных и перспективных соединений этого типа являются комплексоны¹⁻⁷.

Комплексонами обычно называют соединения, в молекуле которых содержится не менее одной иминодиацетатной группы — $N(CH_2COOH)_2$, связанной с различными алифатическими или ароматическими заместителями, остатками уксусной или алкилиминодиуксусной кислот. В настоящее время известен также ряд комплексонов, являющихся производными иминодипропионовой, а также аминометилфосфоновой и сульфоновой кислот⁸⁻¹⁷.

Простейшим представителем этого класса соединений является иминодиуксусная кислота:



Нитрилтриуксусная (НТА), этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) и другие полиэтиленполиаминполиуксусные кислоты могут рассматриваться как ее структурные аналоги:





где $n=0,1,2...$

Первые упоминания об этих соединениях относятся к 1936 г., когда НТА, ЭДТА и их соли были запатентованы фирмой И. Г. Фарбениндустри и выпущены на мировой рынок под названием трилон А* и трилон Б** как вещества, служащие для смягчения воды. Последующие работы Шварценбаха^{3, 4, 18-20}, связанные с определением физико-химических констант комплексонов, кинетики и механизма взаимодействия их с катионами, открыли большие возможности для использования этих соединений и явились плодотворной почвой для создания целого ряда новых комплексонов.

В настоящее время насчитывается более двухсот комплексонов.

Создавая неограниченные возможности для модифицирования свойств центрального атома и лигандов образованием высокопрочных водорастворимых комплексов, эти полидентатные хеланты нашли широкое применение во многих областях науки и техники, о чем свидетельствует огромное количество публикаций и патентов, появившихся как в советской, так и в зарубежной литературе.

Внедрение комплексонов в аналитическую химию открыло большие возможности в объемном^{2-7, 18-24}, весовом^{2-7, 18, 19, 25-30}, колориметрическом^{2, 3, 6, 7, 18, 19, 31-37}, полярографическом^{2, 3, 6, 7, 18, 19, 38-42}, амперометрическом^{6, 7, 18, 19, 43, 44} и других методах анализа^{6, 7, 18-20, 45-50}. Применение этих соединений позволило создать простейшие методики определения катионов, находящихся в трудно определяемых сочетаниях, без предварительных операций их разделения.

Чтобы яснее представить себе значение комплексонов для анализа, достаточно сказать, что в настоящее время более 60 элементов таблицы Менделеева (практически все катионы и многие анионы) можно определить прямым или косвенным методами с помощью комплексонов. Именно эти соединения явились ядром современного объемного анализа, а значит и аналитической химии в целом. Не менее важную роль играют комплексоны при очистке и получении различных элементов и соединений. Одна из труднейших задач — разделение редкоземельных элементов — решается в настоящее время с применением комплексонов⁵¹⁻⁶².

Большое значение имеют комплексоны в биологии и медицине. Эти соединения достаточно эффективны при выведении из организма токсичных металлов⁶³⁻⁶⁷, в том числе радиоактивных изотопов и продуктов их распада. Они применяются также для удаления радиоактивных веществ с различных зараженных поверхностей⁶⁸⁻⁷⁴. Использование комплексонов и комплексонатов в некоторых отраслях сельского хозяйства позволяет регулировать содержание металлов в почвах и предотвращать хлороз растений⁷⁵⁻⁷⁸. Кроме того, комплексоны нашли широкое применение в текстильной, кожевенной, пищевой, бумажной промышленности, в производстве металлов, лаков, красок, каучуков; в очистке нефти, воска, жиров^{8, 9, 49} и т. д.

* В настоящее время выпускается также под названиями: комплексон I, хелатон I, титриплекс I.

** В настоящее время выпускается также под названиями: комплексон III, хелатон III, секвестрен, версен, иргалон, титриплекс III, нарванайд.

Число работ о применении комплексонов очень велико. Большая часть их обобщена и оформлена в виде монографий и обзорных статей²⁻⁸.

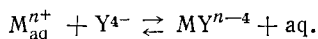
Вопросы, связанные с изучением влияния строения этих полидентатных хелантов на их комплексообразующую способность, а также кинетику и механизм взаимодействия, освещены практически лишь в оригинальной литературе. В связи с этим данную статью мы считаем целесообразным посвятить именно этим важнейшим вопросам с предварительным рассмотрением основных закономерностей хелатообразования.

II. СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОНОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЕЛАТООБРАЗОВАНИЯ

Комплексоны относятся к полидентатным хелатообразующим реагентам. Термин «хелат» предложил Морган⁷⁹ для обозначения таких циклических структур, которые образуются в результате присоединения катиона к двум или более донорным группам, принадлежащим одной молекуле комплексообразующего агента. Название происходит от греческого слова «χίλη», которое означает клешню (отсюда еще одно название этих соединений — клешневидные). Этот тип кольцевой формации могут, естественно, образовывать только полифункциональные реагенты, которые способны замещать более одного места в координационной сфере металла⁸⁰⁻⁸⁵. При этом различают ди-, три-, тетра- и полидентатные (или, как изредка говорят, «зубчатые») комплексообразующие агенты, способные образовывать соответственно один, два, три и большее число хелатных циклов с ионом металла.

Примером тридентатного комплексообразующего агента может служить иминодиуксусная кислота, тетрадентатного — НТА, гексадентатного — ЭДТА.

При этом нормальные комплексные соединения образуются в результате взаимодействия катиона с полностью диссоциированным анионом комплексона или, в крайнем случае, при наличии в нем только бетаинового водорода. Например, ЭДТА (ниже обозначаемая H_4Y) образует комплекс по реакции



В кислой среде возможно образование слабо основного водородного комплекса, в щелочной — гидроксокомплекса. В растворе образование подобных соединений происходит следующим образом. При введении в раствор комплексона создаются условия для конкуренции между молекулами воды гидратной оболочки катиона и молекулами внесенного в раствор хелатообразующего агента. Необходимыми условиями вытеснения воды из аквакомплекса или ассоциата являются, прежде всего, более высокая донорная способность лигандных групп, связывающих с металлом, соответствующее значение рН раствора и достаточно удобная структура хелатообразователя; в противном случае стерические препятствия сделают координирование невозможным.

Конкурирующий комплексообразователь (Y), удовлетворяющий этим требованиям, при соответствующих условиях способен вытеснить из координационной сферы аквакомплекса (M_{aq}) воду с образованием нового комплексного соединения (MY^{n-4}). Прочность образующихся комплексных соединений в растворе будет характеризоваться константой равновесия, известной в литературе под названием константы образования или устойчивости:

$$K = \frac{a_{MY}}{a_M \cdot a_Y},$$

где a — активность участвующих в реакции веществ (в формуле опущена зарядность).

Часто употребляется также обратная величина — константа нестойкости^{2, 3, 4, 78–85, 86}. Эта количественная характеристика, указывающая на величину сдвига равновесия в сторону образования комплексов, выводится на основании закона действия масс без учета последовательности замещения координационных мест в аквасоединении и возможности образования при этом нескольких промежуточных комплексов. При постоянной ионной силе можно с успехом пользоваться концентрационными («кажущимися») константами устойчивости комплекса, которые выражаются уравнением

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}.$$

Эти константы показывают отношение между концентрациями связанного в комплекс и свободного иона металла при каждой данной концентрации комплексобразующего вещества.

Отличительной способностью хелатных соединений является их высокая термодинамическая устойчивость. Это обусловлено прежде всего пространственно выгодным расположением комплексобразующих группировок, приводящим к возможности использования в комплексе всех имеющихся донорных атомов лиганда как кислорода, так и азота, с довольно значительной поляризуемостью^{3, 87–90}.

Идеальным примером подобных соединений может служить ЭДТА.

Этот комплексон является универсальным гексадентатным реагентом, способным полностью насыщать координационную емкость большинства катионов, создавая при этом оптимальный вариант внутрикомплексного соединения с максимальным числом пятичленных циклов и сравнительно малой пространственной напряженностью.

Однако следует отметить, что бывают случаи, когда не все группы лиганда, способные к координации, принимают участие в образовании циклов того или иного хелата; в результате образуются соединения с меньшей прочностью. Это можно объяснить слишком большим напряжением циклов при максимальном использовании групп хеланта, способных к координации, или большим объемом координируемых групп, часто препятствующих проявлению максимального координационного числа ионов. Подобные явления, несомненно, связаны с геометрической структурой внутреннего лигандного контура хеланта, а также с природой донорных атомов и центрального иона металла. Известны случаи, когда полидентатные реагенты занимают во внутренней сфере комплекса не все возможные координационные места^{3, 91–93}. Это, в основном, наблюдается в случае небольших катионов, а также некоторых ионов металлов, образующих комплексные соединения с плоской структурой. Кроме того, наличие в растворе других атомов-доноров, прочно связанных с катионом, также приводит в ряде случаев к неполному замещению его координационных мест хелантом.

Как известно, хелатные соединения обычно более устойчивы, чем их нехелатные аналоги. В общем случае константа равновесия реакции замещения



где n монодентатных лигандов замещается на m родственных полидентатных лигандов (занимающих то же число координационных мест), больше единицы. Такую повышенную устойчивость, возникающую в результате образования цикла, Шварценбах назвал «хелатным» эффек-

том^{94, 95}. Этот эффект является настолько общим, что отдельные случаи отрицательного значения $\lg K$ замещения могут быть объяснены или полным отсутствием хелатных циклов, или гипотезой об их напряженности.

Большинство авторов^{86, 96–100} связывают хелатный эффект с большим увеличением энтропии при реакциях образования хелатных соединений, чем при реакциях, связанных с присоединением нескольких простых лигандов. Предпринималось много попыток определить величину изменения энтропии при этом эффекте. Калвин и Бейлс¹⁰¹ предположили, что положительное изменение энтропии для равновесной реакции замещения (I) в основном обусловлено выигрышем трансляционной энтропии, однако наблюдаемые эффекты гораздо меньше, чем следует из этой гипотезы. Мартелл⁹⁶ отметил, что значения ΔS для ряда комплексонатов возрастают с увеличением числа донорных атомов и уменьшением радиуса катиона. Им установлено также, что зависимость ΔS от числа координированных ацетатных групп является линейной. Шварценбах⁹⁴ предположил, что энтропийный вклад в хелатный эффект связан с замыканием цикла и, в основном, не зависит от природы иона металла и связывающего атома лиганда. При этом наибольший хелатный эффект наблюдается при образовании наименьшего кольца, свободного от напряжений, которое обычно состоит из пяти членов в насыщенном цикле и из шести членов в ненасыщенном. Адамсон¹⁰² считает, что хелатный эффект является скорее кажущимся, чем реальным; это — в значительной степени упаковочный эффект, который проявляется в конфигурационный энтропии. Однако следует заметить, что так как хелатный эффект выражается разностью логарифмов констант устойчивости хелатного комплекса и комплекса с простыми лигандами того же типа, то имеет место корреляция между факторами, влияющими на прочность образуемых комплексов и циклическим эффектом. При этом следует учитывать неравнозначные изменения этих двух констант с изменением концентрации комплексообразующего вещества при различном числе лигандов. Значение константы устойчивости для простого комплекса n лигандами (L), данное уравнением

$$K_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n},$$

изменяется с изменением концентрации комплексообразующего агента значительно быстрее, нежели для случая хелатообразования, выраженного уравнением

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]};$$

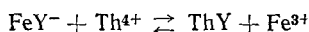
поэтому стандартным состоянием реагирующих веществ принято считать одномолярные растворы полностью гидратированных ионов или молекул.

Другой важной характеристикой реакций комплексообразования служит кинетика процесса^{2, 3, 85}. Несмотря на то, что в число факторов, влияющих на скорость реакции и прочность образуемых комплексов, входят практически одни и те же величины (заряд, размер и стереохимическая конфигурация, электроотрицательность, поляризуемость центрального иона металла и лигандов), в литературе существует мнение⁸⁵, что эти две величины не коррелируются, т. е., что прочность комплексов не характеризует их кинетическое поведение ни в реакциях образования, ни в реакциях замещения. Малая скорость вытеснения не означает неизбежно большой стабилизации связи. Немногочисленные иссле-

дования в области комплексонов показали, что все процессы взаимодействия металла с комплексонами подчиняются одним и тем же кинетическим законам, а именно обмен идет и по реакциям второго порядка (непосредственный обмен между металлом и комплексом), и через реакции первого порядка (диссоциация различных протонированных комплексов)^{103–105}.

Протонирование лиганда понижает электронную плотность у связи металла и повышает скорость диссоциации этой связи. Так, например, HCd (ЭДТА) диссоциирует в 20 раз быстрее, чем Cd (ЭДТА), т. е. активация как бы катализируется кислотами. Практически мгновенно происходит образование комплексов внешнеорбитального типа Fe (ЭДТА); образование же комплексов внутреннеорбитального типа, у которых на каждой d -оболочке находится по крайней мере по одному электрону [как например, Cr (ЭДТА) и Co (ЭДТА)], протекает несравненно медленнее¹⁰³. Таким образом, у соединений этого типа образование и распад комплексов являются существенными кинетическими факторами, равноценными влиянию электронной структуры. Несколько медленнее протекают реакции образования комплексов с 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислотой^{2, 3, 106}, что, вероятно, связано с жестким закреплением на определенном расстоянии и соответствующей направленностью комплексообразующих группировок.

Значительно большее число исследований посвящено реакциям замещения комплексов, в которых происходит обмен центрального иона металла или лиганда. Многие комплексы обмениваются со свободными ионами металлов с измеримыми скоростями; очень часто обмен идет в несколько стадий, иногда с частичным раскрытием хелатного цикла и образованием новых связей металл — лиганд. При этом, во всех случаях, механизм реакции обмена и константы скорости образования комплексов зависят от pH ^{3, 85}. Практически мгновенно протекают реакции обмена катионов для большинства комплексонов НТА и ЭДТА¹⁰³, а намного медленнее (в 10—100 раз) — для комплексонов 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты. Так, установление равновесия



происходит только в течение нескольких суток¹⁰⁶, а вытеснение никеля из 1,2-диаминциклогексантетраацетата другими катионами вообще не достигает равновесия в течение измеримого времени. Особый интерес представляют скорости окислительно-восстановительных процессов и, в частности, между двумя окислительными состояниями одного и того же элемента в комплексе. Эти реакции протекают практически мгновенно. Так, скорость реакции обмена $[\text{Co}(\text{ЭДТА})]^{2-} \rightarrow [\text{Co}(\text{ЭДТА})]^-$ составляет $4 \cdot 10^{-7} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, а $[\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{ЭДТА})]^-$ превышает $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Суммируя все изложенное по кинетике, следует заметить, что эта практически важная и интереснейшая с теоретической точки зрения сторона вопроса комплексообразования изучена еще недостаточно, поэтому не всегда возможно сопоставить полученные результаты и дать обоснованную интерпретацию тем или иным наблюдаемым фактам.

III. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОНОВ НА ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

Вопрос о взаимосвязи строения хелатообразующих соединений с реакционной способностью весьма важен и актуален как с практической, так и с теоретической точек зрения. Знание основных физико-химиче-

ских констант с учетом всего многообразия факторов, влияющих на комплексообразование, создает определенную научную базу, которая уже сейчас дала возможность применить комплексоны не только для ряда задач аналитической химии, но и, что особенно важно, выявить принципиально новые области применения этих соединений для решения важнейших задач народного хозяйства и создать перспективные возможности их дальнейшего расширения.

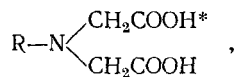
Теоретическая сторона вопроса также, несомненно, имеет большое значение; в особенности если учитывать, что комплексоны относятся к полидентатным реагентам⁹⁹, образующим прочные комплексные соединения практически со всеми катионами; поэтому для придания им некоторой селективности необходимо специальное построение молекулы с учетом электронной структуры, природы координируемых атомов и стереохимии комплексов. В связи с этим все исследования, связанные с выяснением соответствующих закономерностей изменения комплексообразующих свойств комплексонов, являются весьма ценным дополнением к создаваемой теории действия органических реагентов. В дальнейшем эти закономерности расширят возможности теоретического предвидения, позволяющего в ряде случаев проводить целенаправленный синтез новых комплексонов, обладающих заранее заданными характеристиками.

Модифицирование молекулы комплексона осуществлялось различными авторами практически в следующих основных направлениях: 1) введением в молекулу комплексона различных заместителей, не принимающих участия в комплексообразовании, но влияющих на основность координируемого азота иминодиацетатной группировки; 2) увеличением дентатности хелатообразующего агента за счет введения в молекулу комплексона гетероатомов, иминоацетатных и характерных аналитических группировок, склонных к координации с определенными элементами; 3) изменением геометрии внутреннего лигандного контура.

В этом аспекте и будет изложен материал последующих глав данной статьи.

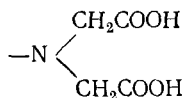
1. Влияние основности азота иминодиацетатных групп

Одним из основных факторов, влияющих на комплексообразующую способность комплексонов, является основность атома азота иминодиацетатных групп. Такое влияние хорошо изучено на примере производных иминодиуксусной кислоты, являющейся простейшей структурной моделью комплексонов. В настоящее время синтезировано значительное число соединений с общей формулой:



где R — различные заместители алифатического, ароматического и алициклического характера, содержащие функциональные и нефункциональные группы¹⁰⁷⁻¹¹⁸. В табл. 1 собраны данные по комплексообразующим свойствам этих соединений.

* В дальнейшем иминодиацетатная группа



будет обозначаться символом

$-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$

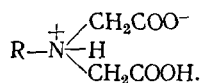
ТАБЛИЦА 1

Значения отрицательных логарифмов констант диссоциации и констант устойчивости комплексонов иминодиуксусной кислоты и ее производных

Наименование комплексона	Формула	pK диссоциации			pK _{MY}													Ссылки на литературу
		pK ₁	pK ₂	pK ₃	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	
Иминодиуксусная кислота	$\text{HN} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	9,12	2,54	—	3,86	3,41	—	1,67	—	—	6,9	8,2	10,3	7,0	5,4	—	—	111, 114, 116
Метиламиндиуксусная кислота	$\text{CH}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	9,65	2,12	—	3,44	3,75	2,85	2,59	5,40	6,65	7,62	8,73	11,09	7,65	6,77	8,02	5,47	110, 114, 115
Изогексиламиндиуксусная кислота	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	10,24	2,4	—	3,60	3,68	2,70	2,41	5,55	—	7,78	8,70	11,49	7,92	7,12	8,16	5,91	114
2-Этаноламиндиуксусная кислота	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	8,72	2,2	—	3,44	4,63	3,77	3,42	5,55	6,78	7,90	9,28	11,86	8,33	7,52	9,41	5,48	114
2-Меркаптоэтиламиндиуксусная кислота	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	10,79	8,17	2,14	3,32	4,88	3,62	3,55	9,32	11,72	14,67	13,75	—	15,92	16,72	17,03	16,16	114
2-Метоксиэтиламиндиуксусная кислота	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	8,96	2,2	—	4,31	4,53	3,84	3,56	5,53	6,81	7,96	9,39	12,24	8,43	7,53	9,49	5,94	114
Метилмеркаптоэтиламиндиуксусная кислота	$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	8,91	2,1	—	3,02	3,34	2,71	2,62	5,10	7,12	8,51	10,0	12,63	8,28	7,89	9,12	8,01	114
Аминоэтиламиндиуксусная кислота	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	11,05	5,58	—	4,58	4,63	3,55	3,19	7,71	9,81	11,78	13,73	15,90	11,93	10,58	12,22	9,75	114
Нитрилтриуксусная кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	9,73	2,49	1,89	5,41	6,41	4,98	4,82	7,44	8,83	10,38	11,53	12,96	10,67	9,83	11,39	—	108, 112, 113
Моноамид нитрилтриуксусной кислоты	$\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	6,60	2,30	—	2,47	3,96	3,03	2,88	4,93	—	6,91	8,02	9,68	7,30	7,08	8,40	3,82	114
Мононитрил нитрилтриуксусной кислоты	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	4,34	3,06	—	1,86	2,75	2,15	1,98	3,50	—	5,38	6,20	7,45	5,80	4,43	—	2,40	114
β-(N-триметиламмоний)-этиламиндиуксусная кислота	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	5,45	2,32	—	1,42	1,88	1,22	1,34	2,87	—	5,51	6,00	7,73	5,34	4,62	5,40	2,77	114

[illegible]

Первые три вертикальные графы табл. 1 содержат значения кислотных констант диссоциации комплексонов. В соответствии со взглядами Шварценбаха^{18, 108-115}, всем этим кислотам приписывается бетаиновая структура:



Бетаиновая структура этих соединений и объясняет высокое значение обратного логарифма константы диссоциации первого атома водорода pK_1 , подвижность которого зависит от основности связанного с ним атома азота. Основность атома азота, в свою очередь, изменяется под действием индукционного эффекта связанных с азотом заместителей R. При замене водорода в иминодиуксусной кислоте CH_3 -группой основные свойства азота повышаются в результате положительного индукционного эффекта метильной группы. При введении в метильное звено одной и в особенности двух фенильных групп, основность азота несколько уменьшается благодаря их сравнительно сильному электроноакцепторному свойству. В случае же анилина электронная пара азота значительно смещена в сторону бензольного ядра, что приводит к еще большему ослаблению основных свойств азота.

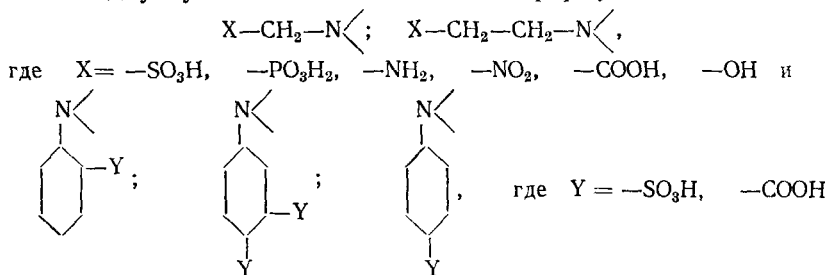
Рис. 1. Зависимость между координационной способностью азота и его основностью, выраженной константой кислотной диссоциации последнего бетаинового протона. 1 — бензилиминодиуксусная, 2 — циклогексил-аминодиуксусная, 3 — метилиминодиуксусная

Зависимость между основностью азота, выраженной константой кислотной диссоциации последнего протона, и его координационной способностью (рис. 1).

Как видно из рис. 1, введение алкильных и алкиларильных радикалов увеличивает комплексообразующую способность комплексонов, и, наоборот, непосредственное соседство фенильного радикала снижает комплексообразующие свойства иминодиуксусной группы.

Более сложная зависимость наблюдается при введении в углеводородные радикалы иминодиуксусной кислоты различных функциональных заместителей.

Шварценбах¹¹⁰⁻¹¹⁴ исследовал производные иминодиуксусной кислоты и анилиндиуксусной кислоты с общими формулами:



Введение подобных заместителей в иминодиуксусную и фенилиминодиуксусную кислоты оказывает двойное влияние на комплексообразующую способность соединений. С одной стороны, изменяется основность иминного азота благодаря электростатическому влиянию заместителей; с другой стороны — изменяется комплексообразующая способность соединений вследствие склонности некоторых из вводимых заместителей к образованию дополнительных циклов. Последний фактор проявляется в основном у α -производных алкилиминодиуксусных кислот и орто-производных фенилиминодиуксусных кислот¹⁰⁹. Для подобных лигандов, содержащих несколько типов групп, способных к координированию, обычно линейные зависимости между основностью азота и координационной способностью справедливы лишь приближенно, причем они выполняются только для рядов лигандов, близких в структурном отношении, образующих одинаковое число хелатных циклов одинакового размера и обладающих одинаковой способностью к образованию π -связей. При этом, если отсутствуют стерические затруднения, то изменение свободной энергии (энтальпии) смещается параллельно со значениями pK_{HY^-} (в воде). Большее или меньшее отклонение от линейных зависимостей между $pK(MY)$ и $pK(HY^-)$, вероятно, все же обусловлены энтальпийными или энтропийными эффектами (или теми и другими вместе).

Сравнение различных кислородсодержащих доноров свидетельствует о том, что прочность связи практически всегда возрастает с увеличением основности азота, хотя и не всегда линейно.

2. Влияние функционально-аналитических группировок и гетероатомов на комплексообразующую способность комплексонов

Большой интерес представляет вопрос селективности хелатообразующего агента к тем или иным катионам. Одним из путей достижения этого является введение в молекулу комплексообразователя характерных функциональных группировок, обладающих определенной специфичностью, что нередко приводит к необходимому аналитическому эффекту. Наличие этих группировок в комплексе, не изменяя основного механизма реакции, часто способствует более яркому проявлению аналитического эффекта, благоприятно отражаясь на характере конечного продукта реакции.

Аналогичное действие оказывает введение в молекулу комплекса гетероатомов — серы, азота, кислорода, способных координировать металл с образованием нового цикла. Особую роль в увеличении селективности играет природа донорного атома.

Влияние введения различных группировок на комплексообразующую способность комплекса в алифатическом ряду подробно изучено на примере производных иминодиуксусной кислоты с общей формулой $X-CH_2-N<$ ^{110, 114, 115, 117, 118}. Различные заместители по-разному влияют на комплексообразующую способность.

Атомы азота, кислорода, серы, фосфора, алифатически связанных групп —OH, —OCH₃, —SH, —SCH₃, —PO₃H, —SO₃H, —NH₂ вступают в координационную связь с металлами, благодаря чему устойчивость комплексов значительно увеличивается. При этом следует отметить, что максимальный эффект наблюдается при наличии заместителя в α -положении к азоту иминодиацетатной группы. В случае β -положения стабилизирующее влияние проявляется значительно слабее. В зависимости от введенной группировки с учетом природы донорного атома комплексон приобретает определенную селективность. Так, для комплексонов, со-

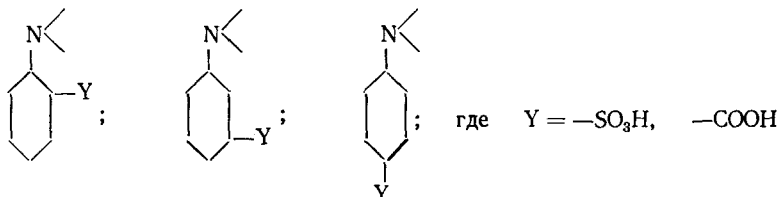
державших оксиэтильные группы, многие авторы¹²⁰⁻¹²⁶ отмечают специфичность в отношении железа, использованную для ряда практических задач.

Комплексоны, содержащие атом серы меркаптогруппы¹¹⁴ и аминогруппу, проявляют большую способность к комплексообразованию с тяжелыми металлами. Аналогичное действие оказывает сера в меркаптоэтиламинотриуксусной кислоте¹²⁷. Наличие в этом соединении дополнительной комплексообразующей группировки сообщает ему определенную селективность по сравнению с иминодиуксусной кислотой. Установлено, что этот комплексон селективен по отношению к РЗЭ, образуя комплексы только с четырьмя катионами из четырнадцати. Кроме того, комплексы различной прочности с катионами меди и свинца, кадмия и цинка, кобальта, никеля и цинка могут быть использованы для их разделения.

Группа уретана, нитрильная группа, положительно заряженная аминогруппа и группа триметиламмония практически не проявляют тенденции к координированию, в связи с чем их влияние на прочность комплексов связано только с изменением основности координируемого азота.

Значительный интерес представляет урамилдиуксусная кислота, образующая устойчивые комплексные соединения. Большая основность атома азота и, по-видимому, наличие остатка барбитуровой кислоты много повышают устойчивость комплексных соединений с урамилдиуксусной кислотой¹²⁸. Устойчивость комплексных соединений возрастает в ряду Ba, Sr, Ca, Mg. Остальные производные алкилиминодиуксусных кислот, приведенные в табл. 1, в настоящее время не получили широкого распространения и представляют, в основном, теоретический интерес.

Влияние введения заместителей в комплексоны ароматического ряда изучил Шварценбах¹⁰⁹ на примере производных анилиндиуксусной кислоты:



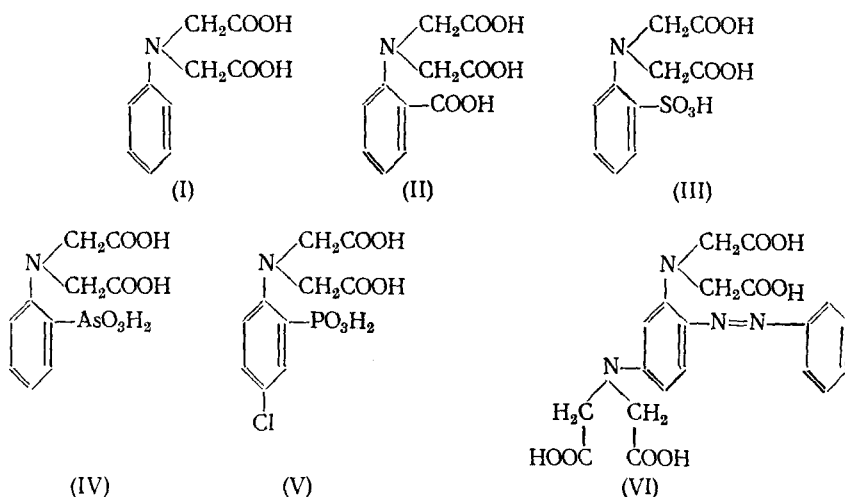
Введение карбоксильных и сульфо-групп в орто-, пара- и мета-положения к иминодиацетатной группировке по-разному влияет на комплексообразующую способность комплексона.

Заместители в мета- и пара-положении не оказывают существенного влияния на основность азота иминодиацетатной группы и прочность образуемых комплексов. Заместители в орто-положении существенно повышают комплексообразующую способность, причем влияние заместителей на комплексообразующие свойства сохраняет ту же закономерность, что и в жирном ряду, т. е. $-COOH > -SO_3H$. Исследования в этом направлении были продолжены нами при изучении влияния введения в орто-положение к иминодиацетатной группе бензольного кольца арсоновой, фосфоновой и азогрупп, входящих, как известно, в состав аналитических группировок многих ценных реагентов. С этой целью были синтезированы и исследованы анилиндиуксусная-*о*-арсоновая (IV)¹²⁹, хлоранилиндиуксусная-*о*-фосфоновая (IV) и хризоидинтетрауксусная (VI) кислоты¹³⁰. Комплексообразующие свойства этих соединений были сопоставлены со свойствами анилин-N,N-диуксусной (I), анилиндиуксусно-*о*-карбоновой (II) и анилин-N,N-диуксусной-*о*-сульфоновой (III) кислот.

ТАБЛИЦА 2

Потенциалы полуволны катионов в отсутствие и в присутствии I, II, III, IV, V и VI, измеренные относительно насыщенного каломельного электрода

Катионы	pH 2,5							pH 9,3						
	$E_{1/2}$ без комплексо-на	$E_{1/2}$ с комплексом						$E_{1/2}$ без комплексо-на	$E_{1/2}$ с комплексом					
		I	II	III	IV	V	VI		I	II	III	IV	V	VI
Pb ²⁺	-0,38	-0,42	-0,47	-0,44	-0,52	-0,42	-0,58	-0,18	-0,36	-0,49	-0,44	-1,0	—	0,9
Cu ²⁺	+0,02	-0,04	-0,28	-0,2	исчез.	-0,02	-0,02	-0,29 -0,54	-0,54	-0,4	-0,31	-0,68	-0,30	-0,29
Ca ²⁺	-0,60	-0,61	-0,65	-0,66	-0,70	-0,61	-0,74	-0,66	-0,68	-0,69	-0,69	-0,8	-0,92	-0,69
As ^{III}	-0,80	-1,05	-1,13	-1,10	-0,27 исчез.	-0,90	исчез.	—	—	—	—	-1,05	-1,72	-1,71
Zn ²⁺	-1,01	-1,09	-1,08	-1,08	-1,24	-1,07	-1,12	-1,14	-1,28	-1,28	-1,20	-1,20	—	-1,02
Ni ²⁺	-0,96	-1,04	-1,08	—	-1,24	исчез.	-1,00	-0,91	-0,88	-1,06	-1,06	исчез.	-1,14	-0,98
Co ²⁺	-1,12	-1,32	—	-1,22	-1,22	исчез.	-1,15	-1,01	—	-1,24	-1,22	исчез.	-1,66	-1,10
Mn ²⁺	—	-1,01	—	—	-0,43	исчез.	исчез.	-1,58	-0,1	-1,66	-1,64	—	—	-1,54
Mo ^{VI}	-0,44	-0,64	-0,44	-0,78	-0,41 исчез.	-0,52	-0,7	—	—	—	—	—	—	—
Ti ^{IV}	-0,65 -0,97	-0,68 -1,01	-0,69 -1,01	-0,70 -1,10	-0,68 исчез.	-0,47 —	-0,48	-0,48	—	—	—	—	-0,50	-0,48



Прочность образуемых комплексов фиксировалась на основании сдвига потенциалов полуовн $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{I, II, III, ...}) - E_{1/2}(\text{без комплексона})$ (табл. 2).

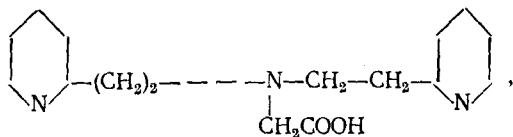
Полученные результаты показали, что введение этих группировок в ряде случаев усиливает комплексообразующие свойства анилиндиуксусной кислоты, делает комплексон более специфичным и, в связи с этим, более интересным с практической точки зрения. Так, анилиндиуксусная-*o*-арсоновая кислота образует прочные комплексные соединения со свинцом и кобальтом. Это позволяет проводить полярографическое определение свинца в присутствии меди и висмута и комплексометрическое определение кобальта. Наличие фосфоновой группы позволяет определять катионы при совместном присутствии (Cu, Pb, Cd, As, Zn, Mo) в кислой среде.

Сочетание в молекуле комплексона хризондинтетрауксусной кислоты азо- и иминодиацетатных группировок повышает специфичность этого соединения по сравнению с метафенилендиаминтетрауксусной кислотой. Наличие полярографически активной азогруппы в этом комплексоне позволяет проводить полярографическое и амперометрическое определение мышьяка, марганца и алюминия.

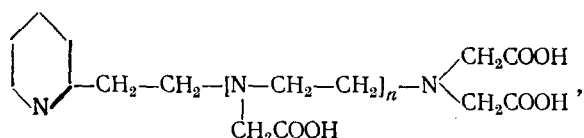
Влияние перечисленных выше группировок, находящихся в орто-положении в анилин-*N,N*-диуксусной кислоте, обуславливается как электростатическим влиянием заместителей, так и непосредственным их участием в образовании комплекса.

Опираясь на успехи, достигнутые в области аналитических реагентов, делались и другие попытки повышения специфичности комплексонов путем введения в скелет полиаминкарбоновых кислот специальных аналитических группировок.

Введение пиридиновых и хинолиновых ядер с их ярко выраженной склонностью связывать переходные металлы (особенно Co и Ni), а также некоторые тяжелые металлы (U, V, Pb, Zn и др.) в прочные комплексные соединения привело к созданию новых комплексонов, селективных к тяжелым металлам⁹. Так, для Co и Ni был предложен комплексон

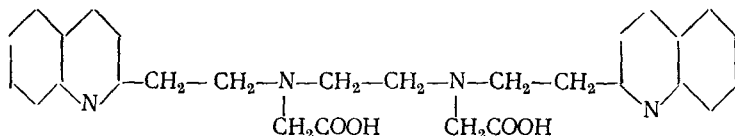


а для Pb, V, Zn и U — комплексон



где $n=1-3$.

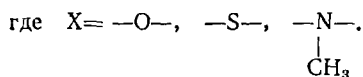
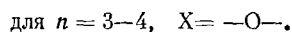
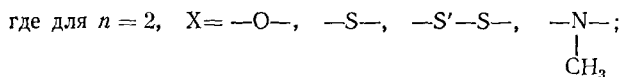
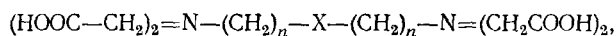
В ряде соединений пиридиновое кольцо было заменено на хинолин-овое:



Эти примеры, как и некоторые другие, позволяют перекинуть мостик между специальными реагентами на катионы и комплексонами и, в известной мере, приложить теоретические предпосылки, развитые в области органических реагентов, к влиянию строения комплексонов на их специфичность.

Не меньшее влияние на комплексообразующую способность комплексона оказывает включение в углеводородную цепь его молекулы гетероатомов кислорода, серы, азота.

Роль гетероатома в комплексонах алифатического ряда изучена на примере соединений с общей формулой ¹³¹:



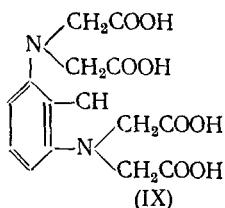
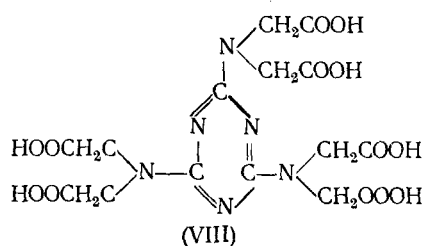
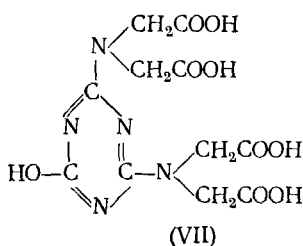
Установлено, что введение в молекулу комплексонов гетероатомов N, O, S, склонных к координации с металлами, приводит к возрастанию комплексообразующей способности этих комплексонов. Участие в комплексообразовании дополнительных атомов N, O, S сообщает молекулам комплексонов некоторую специфичность в отношении тех или иных катионов металлов ^{16, 132}. Так, для щелочноземельных катионов относительный порядок устойчивости имеет вид $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, для переходных же металлов с почти заполненными d -орбитами порядок последовательности в устойчивости комплексов иной $\text{N} > \text{S} > \text{O}$. В случае РЗЭ комплексообразующая способность увеличивается по ряду $\text{S} < \text{N} < \text{O}$.

Ван-Уитерт и Фернелиус ¹³³ пытались объяснить подобные явления, рассматривая эффективные электроотрицательности в гибридных связях лиганда и иона металла.

Исследования Изатта, Фернелиуса и Блока ¹³⁴ в этой области согласуются с теорией поля лигандов. Так, катионы, особенно чувстви-

ные к стабилизации в поле лигандов, образуют наиболее прочные комплексы с донорными атомами, которые обуславливают большие расщепления в поле лигандов и наоборот.

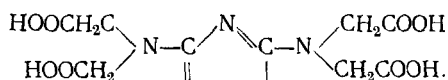
Влияние гетероатома проявляется также и в циклических соединениях. Это изучено на примере комплексонов триазинового ряда^{135, 136} и производных бензотиазола и аминотиазола¹³⁷. Свойства 2-окси-4,6-диамин-1,3,5-триазинтетрауксусной кислоты (VII) и 2,4,6-триамин-1,3,5-триазингексауксусной кислоты (VIII), содержащих 1,3,5-триазиновый цикл, сопоставлены в табл. 3 со свойствами *m*-фенилендиаминтетрауксусной кислоты (IX). Константы нестойкости комплексных соединений (VII) и (VIII) во всех случаях больше, чем для (IX); кроме того, следует заметить, что у (VIII) увеличивается тенденция к образованию более прочных комплексов по сравнению с (VII).



Для VII и VIII характерно наличие одинаковой группировки, способной к комплексообразованию с катионами металлов:

ТАБЛИЦА 3
Логарифмы констант устойчивости
катионов с комплексами при pH 2,5

Катионы	VII	VIII	IX
Pb ²⁺	4,75	5,08	3,73
Cu ²⁺	3,78	4,07	3,36
As ³⁺	5,08	6,10	5,01
Zn ²⁺	6,70	7,10	3,40
La ^{III}	5,08	5,56	3,05
Ti ^{IV}	3,89	4,22	—

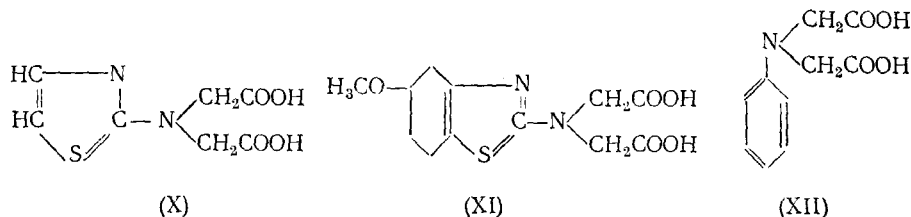


Естественно предположить, что азот триазинового цикла участвует в комплексообразовании. Это и приводит к повышению комплексообразующей способности VII и VIII по сравнению с IX.

Повышение комплексообразующей способности 2,4,6-триамин-1,3,5-триазин-N,N,N',N'',N'''-гексауксусной кислоты по сравнению с 2-окси-4,6-диамин-1,3,5-триазинтетрауксусной кислотой можно отнести за счет наличия симметричной молекулы (три группы иминодиуксусной кислоты), приводящей к более легкому образованию комплексов, иногда с большим числом циклов.

Изученные полярографическим методом по сдвигу потенциалов полувольт комплексообразующие свойства 2-аминотиазолдиуксусной (X) и

2-амино-6-метоксибензтиазолдиуксусной (XI) кислот¹³⁷, содержащих два гетероатома — азот и серу — показали уменьшение аналитической активности этих соединений по отношению к ряду катионов в сравнении с комплексонам, содержащим ароматический цикл (анилиндииуксусной кислотой) (XII):



Из табл. 4 видно, что XII образует слабые комплексы почти со всеми катионами, указанными в табл. 4, тогда как X и XI ведут себя иначе.

В кислой области pH 2,5—4,4 эти комплексоны образуют комплексоны только с Cu, Mo, As, Pb, Co, в щелочной — с Co, Sb, Pb, Zn и As, что свидетельствует о некоторой их специфичности. Уменьшение анали-

ТАБЛИЦА 4

Потенциалы полуволны катионов в присутствии X и XI в сравнении с XII

Катионы	pH 2,7				pH 9,4			
	$E_{1/2}$ без комплексо-на	$E_{1/2}$ с X	$E_{1/2}$ с XI	$E_{1/2}$ с XII	$E_{1/2}$ без комплексо-на	$E_{1/2}$ с X	$E_{1/2}$ с XI	$E_{1/2}$ с XII
Pb ²⁺	—0,38	—0,42	—0,42	—0,42	—	—0,72	—	—0,36
Cu ²⁺	+0,02	—0,02	—0,1	—0,04	—0,29	—	—0,3	—0,54
					—0,54		—0,6	
Bi ³⁺	—0,00	—0,01	—0,09	—0,10	—	—	—	—0,43
Cd ²⁺	—0,60	—0,60	—0,60	—0,61	—0,66	—0,68	—0,66	—0,68
Tl ⁺	—0,46	—0,46	—0,46	—0,43	—0,48	—0,48	—0,48	—0,50
As ³⁺	—0,80	—1,12	—0,88	—1,05	—1,71	—1,70	—1,31	Не восп.
Sb ³⁺	—0,19	—0,88	—0,19	—0,2	—	—1,02	—0,82	—0,67
Zn ²⁺	—1,06	—1,06	—1,04	—1,09	—1,14	—1,20	—1,26	—1,28
Ni ²⁺	—0,96	—1,16	—1,04	—1,04	—0,91	—0,94	—1,10	—0,88
Co ²⁺	—1,12	—	—1,20	—1,32	—1,10	—1,18	—1,20	—
Mn ²⁺	—	—	—	—0,01	—1,58	—1,54	—1,58	—0,10
Mo ^{VI}	—0,44	—0,54	—0,54	—0,64	—	—	—	—0,38

тической активности может быть, вероятно, объяснено пространственной близостью гетероциклических атомов серы и азота, способствующих значительному уменьшению основных свойств азота иминодиацетатных групп. Таким образом, введение функциональных группировок и гетероатомов в молекулу комплексона является одним из путей создания селективно действующих комплексонов.

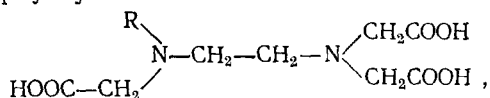
3. Влияние замены метилкарбоксильных групп у атома азота на другие группировки

Помимо комплексонов с измененным составом радикалов у иминодиуксусных групп, в литературе описан ряд соединений, в которых остатки уксусных кислот у атома азота заменены на другие группировки^{138—140}. Определенный интерес представляют комплексоны, у которых карбоксильные группы полностью или частично замещены остатками сульфоновой, арсоновой, фосфоновой кислот и оксикальковыми групп-

ровками. Экспериментальные данные, приведенные в работах Шварценбаха¹¹⁰, Кабачника^{17, 141, 142} и др. по комплексонам с фосфоновыми группировками и сравнение их свойств с соответствующими аминокарбоновыми и аminosульфоновыми кислотами, свидетельствуют о том, что наиболее эффективно наличие при азоте комплексона двух типов комплексообразующих групп. Как показали наши исследования¹⁴¹, этилендиаминдиуксусная-диметилфосфоновая кислота образует с некоторыми катионами более прочные комплексы, чем соответствующие аналоги, содержащие только метилкарбоксильные или метилфосфоновые группировки.

Следует отметить некоторую избирательность подобных соединений. Так, в работах Кабачника, Сенявина, Тихоновой^{141, 142} было показано, что наиболее сильными комплексообразователями по отношению к редкоземельным ионам, наряду с диэтилентриаминпентауксусной кислотой, являются метилфосфоновая и этилендиамино-*бис*-уксусная-*бис*-метилфосфоновая кислоты, которые могут быть рекомендованы для выведения этих элементов из организма. Манеке и Герге¹⁴³ указывают на избирательность этилендиамин-*N,N'*-*бис*-этиларсенокислоты по отношению к меди.

Бруно, Мартелл и Чаберек¹³⁸ исследовали *N*-замещенные *N,N',N'*-этилендиаминтетрауксусные кислоты типа:



где R = *n*-бутил; *n*-октил; *n*-додецил; циклогексил, бензил.

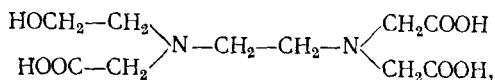
Замена метилкарбоксильной группы этими радикалами приводит к следующим изменениям в свойствах ЭДТА (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

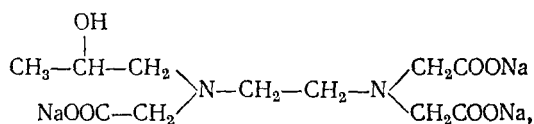
Комплексообразующая способность *N*-замещенных
этилендиаминтриуксусных кислот

R	Константы диссоциации кислот			pK	
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	Cu ²⁺	Ca ²⁺
Бутил	1,8	6,64	10,04	12,7	1,6
Циклогексил	1,6	6,47	10,15	11,5	1,7
Октил	1,9	6,53	9,76	12,5	—
Бензил	1,9	5,10	9,84	16,8	6,7
Додецил	2,0	6,56	9,77	—	—

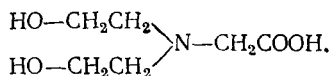
В отношении меди *N*-бензилпроизводное дает менее прочный комплекс, чем ЭДТА и более прочный, чем *N*-бутил- и *N*-октилпроизводные. *N*-Циклогексилэтилендиаминтриуксусная кислота образует наиболее слабый комплекс с медью, а *N,N'*-дициклогексилэтилендиаминдиуксусная кислота таких комплексов вообще не образует. По отношению к кальцию эти кислоты ведут себя как слабые комплексообразующие агенты. Однако *N*-бензилпроизводное образует наиболее устойчивые комплексы. Замещение группы —CH₂COOH в молекуле комплексона оксикальциевыми группировками привело к получению соединений, способных комплексно связывать ионы железа в умеренно щелочной среде^{9, 144}. К таким соединениям, например, относятся 2-оксиэтилендиаминтриуксусная кислота:



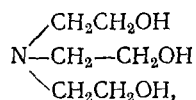
тринатриевая соль 2-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты:



диэтоксиглицин:



Последнее соединение обладает характерной тенденцией к образованию комплекса с ионом Fe^{3+} , так же, как и структурно родственный ему триэтанолламин:



который, как известно, является очень сильным комплексообразователем с ионом Fe^{3+} .

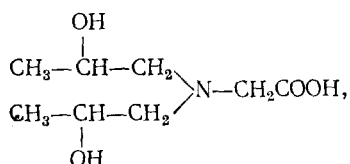
Следует отметить, что щелочноземельные ионы не образуют комплексов с диэтоксиглицином. Поэтому одно это соединение не может быть применено для устранения жесткости воды и обычно применяется в смеси с ЭДТА.

ТАБЛИЦА 6

Константы устойчивости $\text{N,N}'$ -этилен-бис-[2-(*o*-оксифенил)]-глицина с некоторыми металлами

Ион металла	$\text{pK}_{\text{MH}_2\text{Z}}$	pK_{MNHZ}	pK_{MZ}
Cu^{2+}	15	20	24
Ni^{2+}	11,4	15,6	19,7
Zn^{2+}	9,3	12,9	16,9
Cd^{2+}	7,8	10,1	13,1
Mg^{2+}	2,9	5,2	8,0
Ca^{2+}	1,7	4,8	7,2
Fe^{3+}	—	—	35

Установлено, что, в противоположность диэтоксиглицину, диэтоксипропилглицин не образует устойчивых комплексов с железом:



Это, вероятно, может быть объяснено влиянием пространственных факторов при замене в молекуле комплексона этоксигрупп на оксипропильные группировки. Наиболее специфичным в отношении трехвалентного железа в щелочной среде является $\text{N,N}'$ -этилен-бис-[2-(*o*-оксифенил)]-глицин, содержащий оксифенильную группировку, которая, как известно, характерна для комплексообразования с Fe^{3+} :

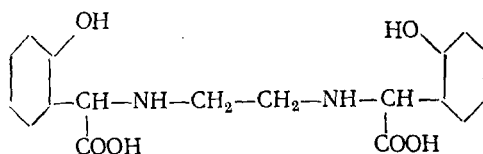


ТАБЛИЦА 7

Логарифмы констант устойчивости комплексов некоторых металлов с полиэтиленполиаминопольюуксусными кислотами¹⁴⁶⁻¹⁴⁹

Наименование комплексона	pK диссоциации						pK _{MU}						
	pK ₁	pK ₂	α	pK ₄	pK ₅	pK ₆	Ca	Mg	Zn	Cu	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Диэтилентриаминпентауксусная кислота	1,79	2,56	4,42	8,76	10,42	—	10,71	9,03	18,55	24,53	15,60	15,97	27,50
Триэтилентетрамингексаяуксусная кислота	—	2,64	4,08	6,26	9,67	10,82	8,40	7,62	17,4	20,1	14,62	15,32	26,20
Тетраэтиленпентамингептауксусная кислота	—	2,73	3,82	5,56	8,88	9,95	7,51	6,61	17,80	19,20	14,0	13,6	26,4

Константа устойчивости комплекса этого соединения с железом равна 10^{-35} , т. е. является одной из самых больших из измеренных когда-либо для комплексов в водном растворе.

Данные по устойчивости комплексонов с некоторыми ионами металлов приведены в табл. 6.

Таким образом, введение в скелет молекулы комплексона группировок, содержащих алкил- или арилгидроксильные группы, привели, как и следовало ожидать, к созданию комплексона, специфичных к иону Fe^{3+} 139-145.

4. Влияние увеличения дентатности при введении в молекулу комплексона дополнительных иминоацетатных групп

Влияние увеличения дентатности без изменений основной структуры комплексона было изучено на примере аналогично построенных полиэтиленполиаминопольюкарбоновых кислот¹⁴⁶⁻¹⁴⁹: диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА), триэтилентетраамингексаяуксусной (ТТГА) и тетраэтиленпентаамингептауксусной (ТПГА). Исследование их комплексообразующих свойств, определение констант диссоциации и констант устойчивости их комплексов с рядом металлов (табл. 7), а также сравнение полученных данных с соответствующими значениями констант для НТА и ЭДТА показало, что прочность комплексов практически для всех катионов возрастает от нитрилтриацетатов к диэтилентриаминпентаацетатам и затем снова падает при переходе к триэтилентетраамингексаяацетатам и тетраэтиленпентаамингептаацетатам (рис. 2, 3, 4).

Однако следует отметить, что изменение дентатности по-разному сказывается на константах нестойкости комплексона-тов различных металлов.

Потенциально восьми-, десяти-, двенадцатидентатный характер вышеназванных полиэтиленполиаминопольюуксусных кислот, отличающихся стерической доступностью координирующих групп, может обеспечить полное насыщение координационной емкости таких элементов, как торий, алюминий, молибден и редкоземельные элементы, координационное число которых соответствует восьми. При этом число циклов, приходящихся на один катион металла, увеличива-

ется до семи, а вместе с этим возрастает и прочность образуемых комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатными. Сравнительно небольшое снижение устойчивости комплексонов в ряду ДТПА, ТТГА и ТПГА связано, вероятно, с изменением основности координируемых атомов азота иминодиацетатных группировок и возможностью образования сложных ассоциатов.

Для Mg, Ca, Sr, Ba в случае ТТГА и ТПГА характерно образование комплексов типа M_2Y , в связи с чем понятно наблюдаемое падение прочности и расположение констант между соответствующими значениями нитрилтриацетатов и этилендиаминтетраацетатов. Для таких элементов как Co, Ni, Cu, Zn, Pb характерно также образование с ТТГА и ТПГА комплексных ассоциатов типа 3:2 с вероятным возникновением пяти циклов на каждый катион-комплексобразователь. В свете этого становится ясным равенство устойчивости этих комплексонов и соответствующих этилендиаминтетраацетатов. Таким образом, подобное увеличение дентатности хелатообразующих агентов без изменения их строения и без нарушения оптимальной симметрии хелатообразующих групп эффективно для объемистых катионов с повышенной координационной емкостью. Это может быть объяснено возможностью образования дополнительных циклов; при этом оптимальным вариантом струк-

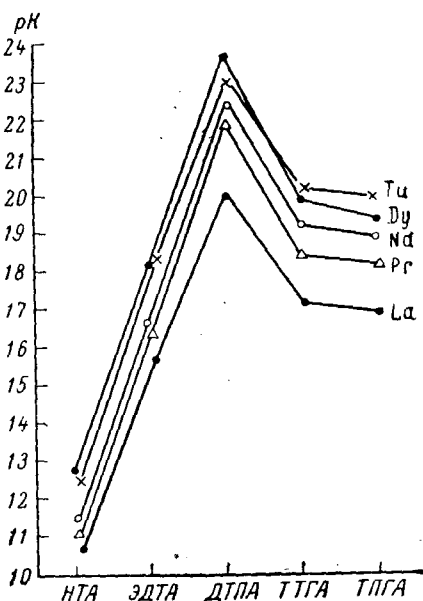


Рис. 2. Зависимость прочности комплексонов РЗЭ (pK) от дентатности комплекса

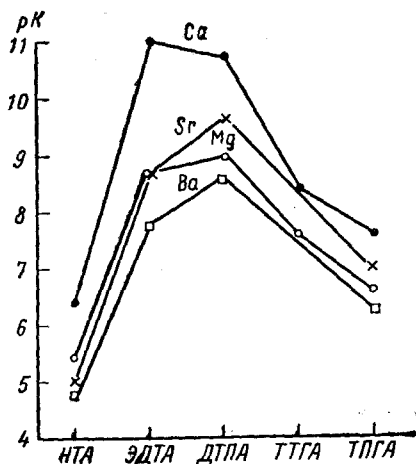


Рис. 3. Зависимость прочности комплексонов Ca, Mg, Ba, Sr от дентатности комплекса

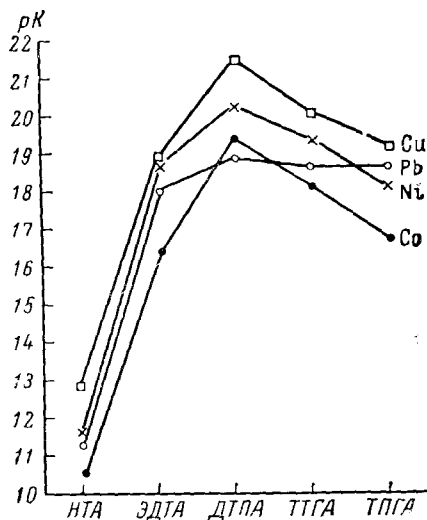


Рис. 4. Зависимость прочности комплексонов Ni, Co, Cu, Pb от дентатности комплекса

туры полидентатного комплексона является все же ДТПА. Дальнейшее увеличение дентатности путем введения в молекулу комплексона дополнительных ацетатных группировок, как правило, не приводит к значительной стабилизации комплексонатов и, тем более, к повышению селективности. Однако, учитывая практически мгновенное образование и высокую прочность комплексонатов многовалентных катионов, можно успешно использовать эти комплексоны в аналитической химии для маскирования мешающих примесей и определения ряда катионов физико-химическими методами.

5. Влияние стерических факторов на прочность образуемых комплексов

В оценке влияния структуры органических хелатных агентов на их комплексообразующие свойства и повышение селективности к определенным элементам большое значение имеет анализ структуры хелатных циклов. Идеальными системами для подобных исследований являются комплексонаты щелочноземельных или редкоземельных элементов с постоянной валентностью и изменяющимся атомным объемом. Влияние на комплексообразование таких стереохимических факторов, как изомерия лигандов, конформация, расстояние между основными комплексообразующими группировками, расположение хелатных колец, может быть рассмотрено на примере комплексонатов, содержащих две иминодиуксусные группы: этилен-, 1,2-циклогексан- и 1,2-циклопентандиамино-тетрауксусных кислотах.

ТАБЛИЦА 8

Логарифмы констант устойчивости (pK) комплексов щелочноземельных элементов с этилен-, 1,2-циклогексан-, 1,2-циклопентан-диаминтетрауксусными кислотами¹⁵⁰⁻¹⁵³

Комплексон	Расстояние между комплексообразующими группами, Å	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK _{MY}			
						Mg	Ca	Sr	Ba
Этилендиаминтетрауксусная кислота	—	2,67	2,79	6,16	10,26	8,69	10,59	8,63	7,76
Цис-1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота	2,0	2,44	3,50	5,21	10,70	8,32	9,45	7,33	8,00
Транс-1,2-диаминциклогексантетрауксусная кислота	2,2	2,43	3,52	6,12	11,76	10,32	12,50	10,69	—
Транс-1,2-диаминциклопентантетрауксусная кислота	2,6	2,40	3,30	7,56	10,80	9,05	11,08	9,49	7,7

Наиболее типичными представителями этой группы соединений являются ЭДТА и 1,2-диаминциклогексантетрауксусная (ЦГДТА) кислоты. Эти соединения с определенной стереохимической конфигурацией отличаются друг от друга расстояниями между атомами азота и расположением их по отношению к каркасу молекулы¹⁵⁰⁻¹⁵³. Изучение хелатов этих соединений в твердом виде методами ИК спектроскопии и термического анализа позволило выяснить природу связей и точно установить координационные числа для различных металлов. Для щелочноземельных, двухзарядных и некоторых трехзарядных катионов харак-

терна ионная связь с карбоксильными группами; для переходных металлов более высокой валентности и свинца характерна ковалентная связь.

В большинстве случаев эти соединения выступают как гекса- или пентадентатные хелатные агенты, и только в случае палладия и платины — как би- и тетрадентатные. Наличие двух остатков иминодиуксусной кислоты и близкое расположение атомов азота обеспечивает большую комплексообразующую способность указанных соединений^{11–14, 95, 143–145}.

Из табл. 8 следует, что *транс*-1,2-циклогексан- и *транс*-1,2-циклопентадиаминтетрауксусные кислоты являются более сильными комплексообразующими агентами для щелочноземельных металлов, чем соответствующие *цис*-аналоги и ЭДТА. Однако следует заметить, что прочность комплексов возрастает не пропорционально уменьшению расстояния между атомами азота в молекуле лиганда. Последовательность изменения констант устойчивости комплексов имеет следующий порядок: *транс*-ЦГДТА > *транс*-ЦПДТА > *цис*-ЦГДТА, тогда как расстояние между комплексообразующими группировками — $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ уменьшается в другой последовательности: *цис*-ЦГДТА < *транс*-ЦГДТА < *транс*-ЦПДТА. Пониженная устойчивость хелатов щелочноземельных металлов с *цис*-ЦГДТА вызвана стереохимическими помехами при реакции хелатообразования:

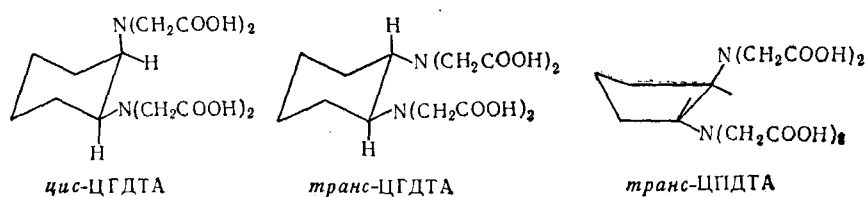


Рис. 5. Модели циклогексан- и циклопентадиаминтетрауксусных кислот

Как видно из моделей (рис. 5), *транс*-формы ЦГДТА и ЦПДТА имеют максимальное число экваториальных заместителей. При таком расположении лигандных групп металлохелатные циклы находятся в одной плоскости с алициклическими радикалами, что приводит к благоприятному геометрическому построению молекулы. В *цис*-ЦГДТА осевые водородные атомы циклогексанового кольца препятствуют свободному вращению карбоксиметильных групп, и плоскость хелатного цикла ложится под острым углом к плоскости углеводородного кольца. Создаваемые подобной структурой хелатного агента стерические препятствия в *цис*-соединениях и обусловленная ими некопланарность приводят к большему напряжению образуемых комплексов, а вместе с этим и к снижению их прочности.

Интересно отметить, что комплексы, образуемые *транс*-ЦПДТА, более устойчивы, чем соответствующие соединения с ЭДТА несмотря на то, что расстояние между иминодиацетатными группировками в активной форме ЭДТА меньше, чем соответствующие расстояния в *транс*-ЦПДТА. Пониженная устойчивость комплексов ЭДТА по сравнению с ЦПДТА связана с необходимостью затраты дополнительной энергии для превращения формы (I) в форму (II) (рис. 6), способную к хелатообразованию с ионами металла. Кроме этого, пять конденсированных хелатных циклов при использовании ЭДТА как гексадентатного агента образуют вокруг центрального атома металла сильно перекошенный октаэдр с большой деформацией в плоскости $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ — хелатного цикла, в

которой находятся два кольца —N—CO—O— с углами, сильно отклоняющимися от нормальных значений¹⁵⁴. Все это вызывает дополнительное напряжение циклической структуры и приводит также к понижению ожидаемой прочности комплексонов с ЭДТА. В *транс*-ЦПДТА атомы азота пространственно закреплены циклопентановым кольцом, исключая необходимость затраты энергии на вращение, и структура комплекса менее напряжена:

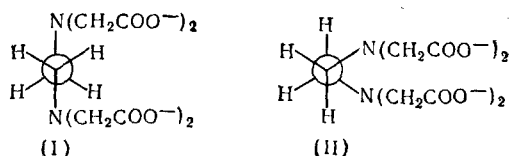


Рис. 6. Модели двух форм ЭДТА

Таким образом, в этих соединениях преобладающим фактором, влияющим на прочность образуемых соединений, является взаимное расположение лигандных групп в контуре хеланта, способное образовывать структуры комплексов с большим или меньшим напряжением. Однако следует отметить, что существует ряд соединений, где определяющую роль играет расстояние между комплексообразующими группами.

При значительном увеличении расстояния между атомами азота ослабевает их взаимное влияние, и наблюдается уменьшение комплексообразующей силы комплексона; это наглядно видно на примере гомологов ЭДТА: три-, тетра-, пента- и т. д. полиметилendiаминтетрауксусных кислот¹⁵⁵⁻¹⁶⁰ (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Логарифмы констант устойчивости комплексов щелочноземельных металлов с полиметилendiаминтетрауксусными кислотами^{109, 131, 155-160}

Комплексон	pK диссоциации				pK _{MY}				
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	Mg	Ca	Sr	Ba	Na
Этилендиаминтетрауксусная кислота	10,26	6,16	2,67	—	8,69	10,59	8,63	7,76	1,66
Триметилендиаминтетрауксусная кислота	10,27	7,90	2,67	2,00	6,66	7,12	5,18	4,24	—
Тетраметилендиаминтетрауксусная кислота	10,45	9,07	2,66	1,90	3,44	5,05	2,80	2,40	—
Пентаметилендиаминтетрауксусная кислота	10,48	9,50	2,7	2,2	3,63	4,62	2,72	2,38	—

Данные по константам устойчивости показывают, что при $n=2$ в случае ЭДТА стабилизация, вызванная образованием цикла, максимальна. Когда же длина цепи метиленовых групп (величина n) возрастает, устойчивость, обусловленная циклообразованием, исчезает и даже заменяется слабым эффектом дестабилизации. Это может быть объяснено тем, что циклы с числом членов больше 7 не образуются, и при взаимодействии комплексонов, содержащих четыре, пять и больше углеводородных атомов, с ионами металлов аминокислотные группы действуют независимо, образуя комплексы состава M_2Y . Аналогичные результаты получили Шварценбах и Аккерман¹¹¹ при изучении изомер-

ных диаминциклогексан- N,N' -тетраацетатов. 1,3- и 1,4-Производные образуют значительно менее устойчивые комплексы, чем 1,2-ЦГДТА, и проявляют тенденцию к координации с двумя катионами металла, а не к замыканию цикла. Все эти данные еще раз подтверждают особенную устойчивость пятичленных циклов. Однако следует отметить, что увеличение длины полиметиленового мостика в гомологах ЭДТА ($n=6, 8$) способствует появлению специфичности комплексона, которая проявляется, например, в повышении прочности комплексов с серебром и ртутью. Это объясняется тем, что указанные катионы имеют линейное расположение валентностей. При увеличении размеров цикла уменьшается напряжение его, обусловленное, вероятно, изгибанием sp -орбит иона металла.

Большое влияние на комплексообразующую способность комплексона оказывает также расстояние между карбоксильной группой и атомом азота:

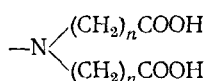
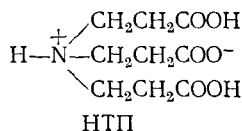
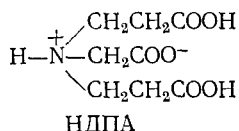
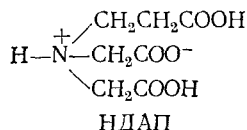
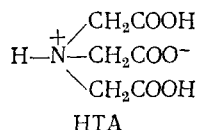


ТАБЛИЦА 10

Логарифмы констант устойчивости металлов с НТА, НДАП, НДПА, НТП^{108–113, 122}

Комплексон	pK диссоциации			pK _{MY}				
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Нитрилотриуксусная кислота	1,89	2,49	9,73	10,38	11,53	12,96	11,67	9,83
Нитрилодиуксуснопропионовая кислота	2,10	3,69	9,66	7,9	9,0	11,6	7,9	5,6
Нитрилодипропионовоуксусная кислота	3,25	3,98	9,67	7,9	9,1	11,9	8,0	5,6
Нитрилотрипропионовая кислота	3,67	4,24	9,30	4,8	5,8	9,1	5,3	3,4

Изучение этого явления¹²² проводилось на ряде производных и гомологов иминодиуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Был исследован следующий ряд: нитрилотриуксусная (НТА), нитрилопропионоводиуксусная (НДАП), нитрилодипропионовоуксусная (НДПА) и нитрилотрипропионовая (НТП) кислоты (табл. 10):

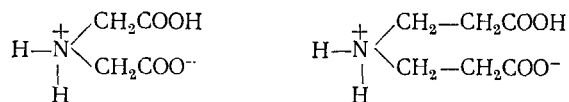


Значение константы диссоциации pK_3 , а следовательно и основность азота, понижаются в ряду НТА > НДАП = НДПА > НТП.

Устойчивость комплексов большинства металлов снижается в том же порядке, что и основность атома азота: НТА > НДАП > НДПА > НТП; замена одной или двух ацетатных групп на пропионатные лишь очень

незначительно снижает устойчивость. Это можно объяснить тем, что пропионатная группа в НДАП и НДПА образует с Cu, Ni, Co и Zn шестичленное кольцо, которое более выгодно располагается в пространстве, чем пятичленное в случае НТА, и создает меньшее напряжение во всей структуре комплекса.

Близкими по строению к рассмотренным четырем кислотам являются иминодиуксусная и иминодипропионовая кислоты¹¹⁶;



Значение констант устойчивости комплексов иминодипропионовой кислоты на два порядка меньше, чем для иминодиуксусной.

С подобной же целью изучения влияния удаления азота от карбоксильной группы на комплексообразующую способность комплексона, был исследован ряд производных этилендиаминдиуксусной кислоты (ЭДДУ), где вместо ацетатных имелись пропионатные группы.

Сравнение комплексообразующей способности этилендиаминполикарбоновых кислот с различными двухзарядными катионами показало, что замена одной ацетатной группы ЭДТА на пропионатную группу снижает $\text{pK}_{\text{ме}}$ приблизительно на 3—4 единицы. В случае тетрапропионатных кислот этот эффект значительно больше. Симметричное замещение двух пропионатных групп в этих соединениях на ацетатные группы повышает $\text{pK}_{\text{ме}}$ в общем на 6—7 единиц. Из приведенных примеров ясно, что ацетатные группы образуют более устойчивые хелатные структуры, чем пропионатные, и, таким образом, удаление карбоксильных групп от атома азота и в этом случае приводит к уменьшению прочности комплексов комплексонов с большинством катионов. Однако следует заметить, что при этом наблюдается некоторая избирательность в отношении меди, что может быть объяснено плоскостной структурой образуемого комплекса.

* * *

Из изложенного вытекает, что к числу важных задач координационной химии следует отнести синтез комплексообразующих агентов, имеющих максимально возможное сродство к ионам металлов, и создание максимально отличающихся друг от друга селективно действующих реагентов со специфическим комплексом свойств.

Если первая из этих задач, после синтеза и применения таких комплексонов, как этилендиамин- и 1,2-диаминциклогексантиуксусная кислоты может считаться практически выполненной для большинства катионов, то вторая еще далеко не решена.

Этилендиаминтетрауксусная кислота является, по-видимому, идеальным структурным примером полидентатного реагента по своей эффективности в координировании ионов металлов. Попытки какого-либо изменения структуры ЭДТА, при котором можно было бы ожидать заметного увеличения координационной способности реагента, в основном, не привели к общему положительному результату и дали эффект в ряде случаев только в отношении некоторых групп элементов. Замещение нескольких остатков уксусной кислоты пропионовой, или этиленового мостика, соединяющего два атома азота, триметиленовым, т. е. увеличение нескольких пятичленных хелатных циклов в комплексах ЭДТА до шестичленных уменьшает устойчивость комплексов (хотя казалось бы, что

этот вариант модифицирования молекулы ЭДТА должен был бы привести к значительному снижению напряжения, наблюдаемого в конденсированных клешневидных кольцах комплекса и особенно в плоскости $—N—(CH_2)_2—N—$, а вместе с этим и к стабилизации комплексов). Исследовалось также поведение атома кислорода групп фосфоновой кислоты в качестве атомов лиганда в этилендиамин- и 1,2-диаминдигексантетрауксусных кислотах. Оказалось, что комплексы полностью фосфорилированных аналогов более избирательны, но в целом ряде случаев менее устойчивы, чем соответствующие карбоксильные соединения. По-видимому, это связано с недостаточным использованием комплексообразующих атомов лиганда, заряженных двойными отрицательными зарядами, из-за большой затраты энергии для сближения заряженных частиц во время координации. Исключение составляют комплексы бериллия, германия и меди, обладающие высокой прочностью.

Замыкание алициклического кольца в ЦГДТА, снизив свободу вращения аминогрупп в лиганде и образовав дополнительный цикл в структуре, привело к повышению устойчивости практически всех комплексонатов на 2—3 единицы рК. Сочетание в комплексоне двух типов группировок при азоте (этилендиаминдиуксусная-диметилфосфиновая кислота) увеличило прочность комплексов только с определенными катионами. При переходе от ЭДТА к ДТПА с большей дентатностью повышается сродство к ионам металлов с высоким зарядом (3+, 4+), в то время как прочность комплексов с Ca и Mg остается практически неизменной. Дальнейшее увеличение дентатности за счет введения в каркас молекулы дополнительных иминоацетатных групп (ТТГА и ТПГА) приводит к стабилизации комплексов с катионами, обладающими максимальной координационной емкостью (PЗЭ, Th). Специальное построение молекулы комплексона, достигаемое введением гетероатомов и функциональных группировок; изменением расстояния между иминоацетатными группами, а также между азотом и карбоксильной группой; заменой метилкарбоксильных групп на оксиэтильные и метилфосфиновые; увеличением жесткости всей системы и нарушением электронной плотности отдельных звеньев, как было показано выше, приводит в основном к созданию селективно действующих комплексообразующих реагентов, но далеко не всегда к повышению прочности образуемых комплексов.

Таким образом, приведенные выше примеры еще раз подтверждают, что модифицирование молекулы ЭДТА в большинстве случаев приводит к некоторой специфичности действия и лишь иногда к незначительной стабилизации комплексов. В связи с этим дальнейшие работы в области синтеза и применения комплексонов целесообразно развивать по пути селективизации, связанной как с более глубоким изучением уже описанных в литературе соединений, так и с созданием специфически действующих комплексонов и комплексообразующих индикаторов.

Высокая избирательность хелатообразования, особенно в случае полидентатных реагентов, достигается сравнительно трудно и практически редко. Однако имеющийся в литературе большой материал, посвященный данному вопросу, позволяет наметить пути получения комплексонов с определенными свойствами.

Согласно Шварценбаху, соответствующая селективность комплексонов может быть достигнута только при специальном построении полидентатного реагента с учетом максимального геометрического соответствия внутреннего лигандного контура и катиона. Однако такое соответствие, кроме увеличения устойчивости хелатов с группой родственных ионов, вряд ли повысит избирательность из-за способности лиганда принимать множество конфигураций, деформироваться и приспосабливаться к тре-

бованиям других ионов. Кроме того, геометрические условия комплексообразования для одного металла и данного хелатного лиганда могут оказаться очень близкими для ряда других катионов и того же лиганда, в результате чего просто повысится устойчивость комплексонов с элементами, близкими по своим физическим и химическим свойствам. Несколько вероятнее другой путь достижения селективности — это создание полидентатных реагентов с минимальным геометрическим соответствием для данного катиона и полным несоответствием требований для всех остальных^{161–163}. Подобный вариант может быть осуществлен увеличением жесткости систем, ограничением свободного вращения отдельных звеньев пространственными затруднениями и, наконец, созданием необычного геометрического размещения донорных атомов с нарушенной электронной плотностью путем включения слабой электроно-донорной группы в систему полидентатного хеланта. Это приводит к пространственному искажению поля лигандов и к селективному действию реагента. При создании модельного соединения подобного типа необходимо учитывать геометрическое строение молекулы реагента и образующегося хелатного соединения, величину валентных углов и межатомных расстояний, изменение этих параметров под влиянием заместителей и других факторов, пределы этих изменений, преимущественную координацию атома металла, возможное искажение этой координации, природу химической связи, стерические факторы и внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействия. Кроме этого, при синтезе селективно действующих групповых комплексонов желательно учитывать подвижности второго лиганда с учетом размера иона металла, так, чтобы расстояние между присоединяющимися атомами соответствовало его объему; подобный учет стерической стабилизации повысит эффект селективности и упрочения комплекса. В этом аспекте большой интерес представили бы комплексоны, способные реагировать с элементами, обладающими малым атомным радиусом (Be, B, Ti, Ge, Nb, Ta, V, Cr) и большим зарядом, с редкоземельными элементами, а также с As, Sb, Sn, Mo и анионами. Учитывая, что ионы Be, B, Ti, Ge и др. практически не соединяются координационно с азотом и, кроме того, карбоксильные группы комплексонов, по-видимому, слишком объемисты для малых катионов, интересны были бы комплексоны типа полифосфоновых или полиарсоновых кислот с частичным замещением ацетатных групп на аминокислотные и сульфогруппы, а также полифенолы типа пирокатехина или производные 1,8-диокси-нафталина.

Для элементов, образующих тиосоли, т. е. Sb, As, Sn, Mo, W, и для некоторых платиновых металлов определенного успеха можно было бы ожидать от комплексонов, содержащих в качестве лигандов серу меркаптогруппы, которая проявляет избирательную координацию с этими элементами. Перспективными, по нашему мнению, являются дальнейшие исследования в области синтеза и детального исследования комплексонов, содержащих в своем составе гетероатомы O, N, S, Se, P и As. Исследование комплексообразующей способности этих соединений в широком интервале значений pH, а также в среде органических растворителей позволит выяснить функции этих элементов в комплексонах. Кроме того, различная природа координируемых лигандов повысит избирательность этих соединений до групповых. Несомненно большой практический и теоретический интерес представляет получение комплексонов, содержащих в своем составе арсин- и фосфиндиуксусные кислоты. В связи с тем, что эти атомы обладают более сильными донорными свойствами, чем азот, за счет образования двойных связей с металлами, содержащими не участвующие в гибридной связи *d*-электроны, но-

вые комплексоны будут, вероятно, образовывать прочные комплексы с металлами VIII и IB групп Периодической системы.

Отметим в заключение, что большое значение имеет создание комплексонов, способных связывать анионы. Для этого, по мнению Шварценбаха⁴, необходимо было бы в молекулу комплексона вместо нуклеофильных атомов N, O, S ввести электрофильные группы, которые способны были бы координироваться с отрицательно заряженными ионами. По-видимому, электрофильным атомом, который мог бы быть укреплен на углеродном каркасе, является атом ртути. Такое соединение связало бы не только галогенид-ионы, но и другие анионы.

Несомненный теоретический и практический интерес представили бы исследования в области кинетики и механизма взаимодействия сложных систем, состоящих из разных композиций комплексообразующих агентов и катионов. Эти сложные системы таят в себе потенциальные возможности образования биметаллических и смешанных комплексных соединений с принципиально новыми свойствами. Кроме того, выявление относительного влияния различных факторов на кинетику и механизм взаимодействия позволит сознательно управлять реакциями, создавая необходимые условия для определения и разделения различных катионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fick, H. Ulrich, Герм. пат. 638071 (1936); С., 1937, I, 4558.
2. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1955.
3. Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960.
4. Комплексометрия, Госхимиздат, М., 1958.
5. A. E. Martell, S. Chabereck, Anal. Chem., **26**, 1692 (1954).
6. В. Г. Горюшина, Зав. лаб., **20**, 647 (1954).
7. К. Б. Яцимирский, Там же, **21**, 1149, 1275 (1959).
8. A. Hulaniki, Talanta, **9**, 549 (1962).
9. J. Willems, Ind. Chem. Belg., **23**, 1105 (1958).
10. F. Bersworth, Ам. пат. 2599807 (I.VI.1950); С. А., **47**, 4360h (1953).
11. H. Suter, Австр. пат. 171706 (25.VI.1952); РЖХим., 1953, 1164.
12. S. Westerbach, A. Martell, Nature, **178**, 321 (1956).
13. C. Burks, R. Jerich, Anal. Chim. Acta, **20**, 301 (1959).
14. N. Ockerbloom, A. Martell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2351 (1958).
15. V. Chavane, Ann. de Chemie, **4**, 352 (1949).
16. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, В. Я. Темкина, Ж. Менделеевского об-ва **9**, 138 (1964).
17. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 868.
18. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Steiner, Helv. chim. Acta, **28**, 828 (1945).
19. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Там же, **31**, 331 (1948).
20. G. Schwarzenbach, Chimia, **2**, 56 (1948).
21. F. Hahn, Science, **114**, 462 (1951).
22. F. Huditz, H. Flaschka, Ztschr. Anal. Chem., **136**, 185 (1952).
23. T. Manns, M. Reschousty, A. Ceria, Anal. Chem., **24**, 908 (1952).
24. R. Přibil, L. Wünsch, Chem. Listy, **46**, 337 (1952).
25. Р. Пршибил, Химия (Прага) **1**, № 2, 201 (1951).
26. R. Přibil, M. Malat, Chem. Listy, **44**, 97, (1950).
27. F. Huditz, H. Flaschka, Ztschr. Anal. Chem., **135**, 333 (1952).
28. R. Přibil, I. Guta, Chem. Listy, **45**, 102 (1951); Coll. Czechosl. Chem. Commun., **15**, 120 (1950).
29. I. Hure, M. Kremer, F. Berguier, Anal. Chim. Acta, **7**, 37 (1952).
30. Труды Уральского политехн. ин-та им. С. М. Кирова, 1963, сборник № 30.
31. В. И. Кузнецов, ЖОХ, **20**, 816 (1950).
32. R. Přibil, I. Klubalova, Chem. Listy, **43**, 265 (1949); Coll. Czechosl. Chem. Commun., **15**, 42 (1950).
33. A. Ringbom, E. Linko, Anal. Chim. Acta, **9**, 80 (1953).
34. C. Luke, M. Campbell, Anal. Chem., **24**, 1056 (1952).
35. R. Přibil, M. Jelinek, Chem. Listy, **47**, 1326 (1953).
36. R. Přibil, J. Malik, Там же, **45**, 237 (1951).

37. P. Sweetser, C. Bricher, *Anal. Chem.*, **26**, 195 (1954).
38. P. Souchay, J. Faucherre, *Anal. Chim. Acta*, **3**, 252 (1949).
39. R. Přibil, Z. Zabravský, *Chem. Listy*, **45**, 427 (1951); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **16**, 554 (1953).
40. С. И. Синякова, *Ж. анал. химии*, **8**, 333 (1953).
41. R. Přibil, A. Blázek, *Chem. Listy*, **45**, 430 (1951); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **16**, 561 (1951).
42. R. Valenta, P. Zuma, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 591 (1954).
43. R. Přibil, B. Matyska, *Chem. Listy*, **44**, 305 (1950); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **16**, 139 (1951).
44. Я. Гейровский, *Техника полярографического исследования*, ИЛ, 1951.
45. Р. Пршибил, *Химия (Прага)*, **2**, 185 (1952).
46. R. Přibil, Z. Koudela, B. Matyska, *Chem. Listy*, **44**, 222 (1950); *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **16**, 80 (1951).
47. R. Přibil, V. Simon, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **14**, 454 (1949).
48. I. Hall, I. Gibson, P. Wilkinson, H. Phillips, *Anal. Chem.*, **26**, 1484 (1954).
49. J. Lories, D. Carminati, *C. r.*, **237**, 1328 (1953).
50. R. Přibil, S. Sykora, *Chem. Listy*, **45**, 105 (1951).
51. J. March, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1819.
52. R. Vickery, *Там же*, **1951**, 1817.
53. F. Spedding, J. Powell, T. Wheelwright, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 612, 2557 (1954).
54. Th. Moeller, F. A. J. Shoss, R. U. Marschall, *Там же*, **77**, 3182 (1955).
55. J. C. Achard, *C. r.*, **241**, 800 (1955).
56. G. Brunisholz, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 2004 (1957).
57. J. K. Marsh, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 451; **1957**, 978.
58. G. Weidmann, G. Liebold, *Angew. Chem.*, **69**, 753 (1957).
59. Z. Wolf, J. Massonne, *J. prakt. Chem.*, **5**, 14 (1957).
60. Сб. статей. Методы разделения редкоземельных металлов, ИЛ, М., 1961.
61. Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, 1959, стр. 100, 108.
62. D. Asher и другие, *J. and E. C. Progress Design and Development*, 1962, 1, v. 1, № 1, 52—56.
63. В. С. Балабуха, Л. М. Разбитная, Н. О. Разумовский, Л. И. Тихонова, *Проблема выведения из организма долгоживущих радиоактивных изотопов*, Госатомиздат, 1962.
64. В. Г. Яшунский, Д. Д. Смоллин и др. *ЖОХ*, **30**, 3916 (1960).
65. В. Г. Яшунский, М. И. Шукина, *Тезисы докладов Первой Всесоюзной Межвузовской конференции по химии органических соединений*, Томск, Изд. Томского ун-та, стр. 96 (1959).
66. L. Screebny, *Science*, **113**, 560 (1951).
67. M. Rubin, S. Oiguas, *Science*, **117**, 659 (1953).
68. Д. И. Семенов, И. П. Трегубенко, *Биохимия*, **28**, 45 (1953).
69. Д. И. Семенов, *Природа*, **1959**, № 8, 25.
70. Д. И. Семенов, *Кандидатская диссертация*, Уральский филиал. АН СССР, Свердловск, 1958.
71. H. Kroll, *Nature*, **179**, 919 (1957).
72. A. Katsch, D. Knyong, *Nature*, **179**, 609 (1957).
73. H. Hart, D. Laszlo, *Science*, **118**, 24 (1953).
74. H. Foreman, *J. Am. Pharm. Ass.*, **42**, 629 (1953).
75. J. Stewart, C. Leonard, *Science*, **116**, 564 (1952).
76. L. Jacobson, *Plant Physiol.*, **26**, 411 (1951).
77. R. Smith, *Chem. a. Ind.*, **44**, 1284 (1956).
78. Symposium on the use of metal Chelates in plant nutrition, 1956, США, Калифорния.
79. G. T. Morgan, H. D. Drew, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1456 (1953).
80. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate compounds*, N. Y., 1957.
81. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, Госхимиздат, 1951.
82. F. I. C. Rossotti, H. Rossotti, *The determination of stability constants and other equilibrium constants in solution*. N. Y.—Toronto—London, 1960.
83. Дж. Бейлар мл., *Химия координационных соединений*, ИЛ, М., 1960.
84. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, *Химическая связь в комплексных соединениях*, Изд. «Штаница», АН Молд. ССР, Кишинев, 1962.
85. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, *Современная химия координационных соединений*, ИЛ, М., 1963.
86. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, *Константы нестойкости комплексных соединений*, Изд. АН СССР, 1959, стр. 57.

87. G. Schwarzenbach, *Chem. and Radiochemie* **3**, 280 (1961).
88. K. Sievers, J. Bailar, *Inorg. chem.*, **1**, 174 (1962).
89. S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2372 (1956).
90. Е. А. Шурам, Л. М. Школьников, *Труды ИРЕА*, **23**, 166 (1959).
91. G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 839 (1949).
92. Л. Шевченко, *Усп. химии*, **32**, 457 (1963).
93. D. H. Bulch, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 716 (1956).
94. G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344 (1952).
95. G. Schwarzenbach, *Anal. Chem.*, **32**, 6 (1960).
96. A. E. Martell, *Proceedings of the International Conference of Coordination Compounds*, Amsterdam, 1955, стр. 257.
97. К. Б. Яцимирский, *Изв. высш. уч. зав., хим., и хим. технол.*, **21**, 13 (1958).
98. R. G. Charles, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5854 (1954).
99. К. Б. Яцимирский, *ЖФХ*, **25**, 221 (1951).
100. C. G. Spike, R. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2726, 3770 (1953).
101. M. Calvin, R. H. Bailes, *Там же*, **68**, 949 (1946).
102. A. W. Adamson, *Там же*, **76**, 1578 (1954).
103. H. Ackerman, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 485 (1952).
104. C. M. Cook, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 33 (1958).
105. S. Jones, F. Long, *J. Phys. Chem.*, **56**, 25 (1952).
106. G. Schwarzenbach, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954).
107. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, N. Y., 1952.
108. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 828 (1945).
109. G. Schwarzenbach, A. Willi, R. Bach, *Там же*, **30**, 1303 (1947).
110. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Robkstuhl, *Там же*, **32**, 1175, 1543 (1949).
111. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Там же*, **32**, 1682 (1949).
112. G. Schwarzenbach, E. Freitag, *Там же*, **34**, 1492—1502 (1951).
113. G. Schwarzenbach, *Там же*, **34**, 576 (1951).
114. G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider, H. Senn, *Там же*, **38**, 1147 (1955).
115. G. Anderegg, G. Schwarzenbach, T. Schubert, *Там же*, **43**, 310 (1960).
116. S. Chabereck, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5052 (1952).
117. R. Tichane, W. Bennett, *Там же*, **79**, 1293 (1957).
118. E. Uhlig, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **31**, 249 (1961).
119. S. Chabereck, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1447 (1955).
120. S. Chabereck, A. Martell, *Organic sequestering Agents*, N. Y., 1959, стр. 4.
121. H. Kroll, I. Powers, G. Pinching, F. Butler, *Paper № 129; 124-th Meeting of the Am. Chem. Soc. Chicago, Illinois, Sept., 1953*.
122. S. Chabereck, A. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2185 (1953).
123. S. Chabereck, A. Martell, *Там же*, **76**, 215—18 (1954).
124. A. U. Frost, S. Chabereck, N. Bicknell, *Там же*, **79**, 2755 (1957).
125. J. Holloway, *Anal. Chem.*, **32**, 249 (1960).
126. S. Chabereck, F. Bersworth, *Science*, **118**, 280 (1953).
127. В. Г. Яшунский, О. И. Самойлова, Н. М. Дятлова, О. Ю. Лаврова, *ЖОХ*, **32**, 3372 (1962).
128. G. Schwarzenbach, E. Kampitsh, R. Steiner, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 364 (1946).
129. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, *Хим. реактивы и препараты*, Госхимиздат, 1961, вып. 24, стр. 3.
130. R. P. Lastovsky, N. M. Djatlova, V. J. Tjomkina, I. D. Kolpakova, O. U. Lavrova, *Anal. Chem.*, 1962. *The Proceedings of the International Symposium held at Birmingham*.
131. G. Schwarzenbach, H. Senn, G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1886 (1957).
132. Kalman Burger, *Magyar Kemiai Folyóirat*, **67**, 519 (1961).
133. L. Van Uitert, W. Fernelius, *AECD № YO—3372* (1952); *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 397 (1954).
134. R. Izalt, W. Fernelius, B. Block, *J. Phys. Chem.*, **59**, 235 (1955).
135. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, *Ж. анал. химии*, **15**, 419 (1960).
136. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, В. Я. Темкина, О. Ю. Лаврова, *Acta Chim.*, **32**, 229 (1962).
137. Н. М. Дятлова, В. Г. Яшунский, В. В. Сидоренко, О. Ю. Лаврова, Р. П. Ластовский, *Хим. реактивы и препараты*, **25**, 83 (1963).
138. A. Bruno, S. Chabereck, A. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2723 (1956).
139. A. E. Frost, A. E. Martell, H. H. Freedman, S. I. Westerback, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 530 (1958).

140. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, Хим. реактивы и препараты, Госхимиздат, 1961, вып. 24.
141. Н. М. Дятлова, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Белугин, М. И. Рудомино, ДАН, **161**, № 3 (1965).
142. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Г. Н. Козлова, В. С. Балабуха, М. М. Сенявин, Л. В. Тихонова, Там же, **1960**, 651.
143. G. Manescke, P. Gergs, Naturwiss., **47**, 444 (1960).
144. A. E. Martell, Chem. Engng., **68**, 95 (1961).
145. O. Emerson, P. Kirk, C. Schmidt, J. Biol. Chem., **92**, 449 (1931).
146. G. Anderegg, P. Nageli, F. Müller, G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, **42**, 827 (1959).
147. E. Durham, D. J. Ryskiewich, Am. Chem. Soc., **80**, 4812 (1958).
148. Rand S. Hardes, S. Chabereck, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 197 (1959).
149. S. Chabereck, Там же, **11**, 184 (1959).
150. В. Г. Яшунский, М. Н. Шукина, ЖОХ, **28**, 230, 1058 (1958).
151. R. Williams, J. Chem. Soc., **1952**, 3770.
152. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstruh, Helv. Chim. Acta **28**, 1133 (1945); **30**, 178 (1947).
153. H. Kroll, M. Gordon, Ann. N. Y. Acad. of Sci., **88**, 341 (1960).
154. G. Smith, I. Hoard, J. Am. Chem. Soc., **81**, 556 (1959).
155. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, **31**, 456, 1029 (1948).
156. Р. П. Ластовский, Ю. И. Вайнштейн, Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина И. Д. Колпакова, Ж. анал. химии, **10**, 28 (1955).
157. К. Б. Яцимирский, Г. А. Карачева, Химия и хим. технол., **1958**, № 5, 13.
158. Ю. И. Вайнштейн, Н. М. Дятлова, Труды ИРЕА, **22**, 49 (1958).
159. A. Müller, T. Bersin, Helv. Chim. Acta, **38**, 1708 (1955).
160. G. Schwarzenbach, G. Anderegg, Ztschr. anorg. und allgem. Chemie, **282**, 286 (1955).
161. В. М. Дзиомко, К. А. Дунаевская, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32**, 223 (1962).
162. В. М. Дзиомко, И. С. Маркович, С. Л. Зеличенко, Хим. реактивы и препараты, **25**, 47 (1963).
163. В. М. Дзиомко, К. А. Дунаевская, Ж. анал. химии, **15**, 661 (1960).
164. В. М. Дзиомко, С. Л. Зеличенко, И. С. Маркович, ЖАХ, **18**, 937 (1963).
165. В. М. Дзиомко, ДАН, **133**, 106 (1960).

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов
и особо чистых химических веществ